

**Synthese und Untersuchung neuartiger
Phenothiazinyl- und Diarylamino-Acceptor-Konjugate
mit konformativer Torsion als TADF-Emitter-Moleküle**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Laura Nicole Kloeters
aus Mönchengladbach

Düsseldorf, September 2022

aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Thomas J. J. Müller
2. PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 18.11.2022

„You yourself may not be luminous, but you are a conductor of light.“

Sir Arthur Conan Doyle

„Die Wissenschaft geht nicht immer vorwärts. Es ist ein bisschen wie ein Zauberwürfel. Manchmal musst du mit einem Zauberwürfel mehr Chaos anrichten, bevor du es richtig machen kannst.“

Jocelyn Bell Burnell (Radioastronomin)

Für meine geliebten Eltern Thomas und Kornelia Kloeters und meine Schwester Victoria

Ich versichere eidesstattlich, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht und ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den 27.09.2022

Laura Nicole Kloeters

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2017 bis September 2022 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl I: Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. T. J. J. Müller angefertigt.

Im Rahmen des Graduiertenkollegs 2482 (ModISC) wurden die Forschungsarbeiten von Oktober 2019 bis September 2022 durch die DFG gefördert.

Einige Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert oder wurden in Form von Postern und Vorträgen bereits auf Fachtagungen präsentiert.

Publikationen

- (1) Laura N. Kloeters, Lars May, Bärbel Tengen, Lea May, and Thomas J. J. Müller, *Fluorescent Phenothiazine-Triazine Donor-Acceptor Conjugates by Facile Consecutive Nucleophilic Displacement – Color Tuning by Substitution and Photochromicity*, *Dyes and Pigments*, **2022**, 206, 110564. 10.1016/j.dyepig.2022.110564
- (2) Wiebke Haselbach, Jeremy M. Kaminski, Laura N. Kloeters, Thomas J. J. Müller, Oliver Weingart, Christel Maria Marian, Peter Gilch, Bárbara Elza Nogueira de Faria, *Investigating Spin-Vibronic Coupling in TADF Emitters by Time Resolved Near Infrared Spectroscopy*, *Manuscript under revision*, **2022**.
- (3) Laura N. Kloeters, Dragana Sretenovic, Jeremy M. Kaminski, Christel Maria Marian, Claus Seidel, Thomas J. J. Müller, *Manuscript in preparation*, **2022**.

Posterpräsentationen auf Fachtagungen

- (1) *3,7-Disubstituted Phenothiazine Based Donor Systems in TADF Chromophores*, L. N. Kloeters, T. J. J. Müller, *JCF-Frühjahrssymposium*, **2018**, Konstanz, Deutschland.
- (2) *Novel Modular One-Pot Synthesis of 3,7-Disubstituted Phenothiazine Based Donor Systems as Potential TADF Chromophores*, L. N. Kloeters, T. J. J. Müller, *7th International Conference on Multicomponent Reactions and Related Chemistry*, **2018**, Düsseldorf, Deutschland.
- (3) *Novel Modular One-Pot Synthesis of 3,7-Disubstituted Phenothiazine Based Donor Systems as Potential TADF Chromophores*, L. N. Kloeters, T. J. J. Müller, *ORCHEM*, **2018**, Berlin, Deutschland.
- (4) *Switching Colour by Nucleophilic Displacement: A Novel Diversity Oriented One-Pot Synthesis Towards Highly Fluorescent Phenothiazine-Triazine Chromophores*, L. N. Kloeters, T. J. J. Müller, *Central European Conference on Photochemistry*, **2020**, Bad Hofgastein, Österreich.

Vorträge auf Fachtagungen

(1) *Switching Colour by Nucleophilic Displacement: A Novel Diversity Oriented One-Pot Synthesis Towards Highly Fluorescent Phenothiazine-Triazine Chromophores*, L. N. Kloeters, 18th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry, **2019**, Ljubljana, Slowenien.

(2) *Synthesis and Characterisation of Phenothiazine-based Donor-Acceptor Systems as Potential TADF-Emitters*, L. N. Kloeters, 1st GRK 2482 Retreat on Modulation of Intersystem Crossing, **2020**, Jülich, Deutschland.

Betreute Bachelorarbeiten

Basierend auf den Promotionsstudien der zugrunde liegenden Arbeit wurden drei Bachelorarbeiten von mir konzipiert und betreut. Im Rahmen der Betreuung wurden die Studierenden bei den praktischen Arbeiten angeleitet und bei der Interpretation der Ergebnisse unterstützt. Teile der Ergebnisse wurden daher in dieser Arbeit übernommen und sind untenstehend kenntlich gemacht.

(1) K. Eremin, *Synthese potentieller phenothiazinbasierter TADF-Chromophore*, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2018**.

- Testung einer Ein-Topf-Synthese zur Herstellung Donor-substituierter und N-Acceptor-substituierter Phenothiazine **13a – c**

(2) B. Tengen, *Entwicklung einer sequentiellen Multikomponentensynthese neuartiger TADF-Emitter*, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2019**.

- Synthese der Triazin-basierten Chromophore **35a-e** mittels einer bereits entwickelten Synthesemethode

(3) L. May, *Synthese und Charakterisierung modifizierter Phenothiazin-Donor-Thiazin-Acceptor-basierter Fluorophore*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2020**.

- Synthese der Triazin-basierten Chromophore **35a-d** und **38a-d** mittels bereits entwickelter Synthesemethoden

GRK-Kooperationen

Im Rahmen der Graduiertenschule ModISC wurden mehrere Kooperationsprojekte initiiert. Sie sind im Folgenden mit einer kurzen Projektbeschreibung und den daran beteiligten Kooperationspartnern aufgelistet.

(1) D. Sretenovic, C. Seidel, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie, Molekulare Physikalische Chemie, Lehrstuhl für Molekulare Physikalische Chemie

- Zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchung der TADF-Chromophore **5a - e**

(2) D. Püschel, C. Janiak, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I, Abteilung für bioanorganische Chemie, Forschungsschwerpunkte: MOFs, Nanos und Katalyse

- Einbettung der Chromophore **5a - d** in MOFs und Untersuchung ihrer photophysikalischen Eigenschaften

(3) W. Haselbach, P. Gilch, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie, Arbeitsgruppe Molekulare Femtosekunden Spektroskopie

- Transiente NIR-Absorption des Triphenylamino-basierten TADF-Chromophors **5b**

- TADF-Untersuchung relevanter Phenothiazine

(4) J. Kaminski, C. Marian, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie

- Theoretische Begleitung der Kooperationsprojekte mit den Arbeitsgruppen Gilch und Seidel

Zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit bereits angestoßene Projekte:

(5) L. Halbrügge, A. Banerji, Universität Potsdam, Institut für Chemie, Chemiedidaktik,

- Bau eines vereinfachten OLED-Devices mit dem Triphenylamino-basierten TADF-Emitter **5b** für den Einsatz in der Chemiedidaktik

(6) L. Halbrügge, K. Meerholz, Universität zu Köln, Institut für Physikalische Chemie

- Bau eines OLED-Devices mit dem Triphenylamino-basierten TADF-Emitter **5b** und die Untersuchung des Einflusses magnetischer Feldeffekte auf den Chromophor

Eigenbeteiligung

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 3.4.2.3 („Triazin-Acceptor-Chromophore“) wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (Laura N. Kloeters, Lars May, Bärbel Tengen, Lea May, and Thomas J. J. Müller, Fluorescent Phenothiazine-Triazine Donor-Acceptor Conjugates by Facile Consecutive Nucleophilic Displacement – Color Tuning by Substitution and Photochromicity, *Dyes and Pigments*, **2022**, 206, 110564. 10.1016/j.dyepig.2022.110564).

Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische Durchführung erfolgte unter meiner Leitung durch Bärbel Tengen und Lea May im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten sowie durch mich. Die photophysikalische, elektrochemische und quantenchemische Ausarbeitung sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgten durch mich. Ergänzende quantenchemische Berechnungen erfolgten durch Lars May. Die folgenden Schemata, Tabellen und Abbildungen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt:

Schema: 35

Abbildungen: 121a – b, 122a – c, 124, 125a – c, 126, 127a – b, 128a – d, 130, 131, 132a – c, 133, 134, 135a – b, 136a – b, 138a, 139a

Tabellen: 32, 34, 35, 37, 38, 39

Danksagung

*„Zusammenkommen ist ein Beginn,
zusammenbleiben ist ein Fortschritt,
zusammenarbeiten ist ein Erfolg.“*

Henry Ford

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Thomas J. J. Müller für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Vergabe des (meiner Meinung nach spannendsten!) Promotionsthemas. Überdies danke ich ihm für seinen Einsatz zur Errichtung des Graduiertenkollegs 2482 (ModISC) sowie für meine Ernennung zur assoziierten Doktorandin in diesem. Ich danke ihm auch für das Vertrauen, das er mir entgegengebracht hat und für seine ständige Erreichbarkeit und Offenheit für Fachfragen aller Art. Darüber hinaus danke ich PD Dr. Klaus Schaper für die Übernahme des Zweitgutachtens und seinen unermüdlichen Einsatz bei der Etablierung neuer spektroskopischer Messgeräte. Ich möchte mich auch auf diesem Wege noch einmal bei Ihm für die Unmengen Kaffee, Schokolade und Knödel bedanken, die er Jahr für Jahr mit großer Liebe im Arbeitskreis verteilt hat! Auch dem AK Gilch, insbesondere Dr. Kristoffer Thom, Wiebke Haselbach und Dr. Barbara Nogueira de Faria, danke ich für die intensiven Kooperationen und die Beratung bei spektroskopischen Fachfragen aller Art.

Bei unserer GRK-Koordinatorin Dr. Martina Holz sowie bei allen GRK-Kooperationspartnern möchte ich mich für die nette und fruchtbare Zusammenarbeit bedanken. In diesem Zusammenhang möchte ich auch der DFG für die finanzielle Förderung des Graduiertenkollegs 2482 danken.

Ein besonders großes Dankeschön geht an die wissenschaftliche Mitarbeiterin Heidi Webers. Sie hat zu jeder Zeit dazu beigetragen, dass sowohl die Abläufe der Studierendenpraktika reibungslos verliefen als auch zuverlässig und schnell jegliche fehlende oder defekte Ausrüstung ersetzt! In diesem Zusammenhang danke ich auch allen weiteren wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern, darunter unser Urgestein Dr. Bernhard Mayer, Dagmar Riedel, Dagmar Koschel und Eric Schönstein. Dr. Stefan Beutner danke ich überdies für sein strategisches Geschick beim Umgang mit Problemen im Praktikumsbetrieb und im Allgemeinen. Weiterhin danke ich Maria Beuer und Mohanad Aian für die stets zuverlässige und fleißige Aufnahme der NMR-Spektren, Dr. Peter Tommes und Ralf Bürgel für die Aufnahme der Massenspektren, Dagmar Koschel für die Aufnahme der IR-Spektren, Gaby Zerta für die Anfertigung der Elementaranalysen. Dr. Guido Reiß und Dennis Woschko möchte ich für die Aufnahme von Kristallstrukturen danken.

Meinen Bachelorstudentinnen Kristina Eremin, Bärbel Tengen und Lea May danke ich für ihre engagierte Mitarbeit. Eine Promotion kann und sollte man nicht als Einzelkämpfer bestreiten. Ich danke daher allen Arbeitskreismitgliedern, den aktuellen, ehemaligen und Gästen für die gemeinsam verbrachte Zeit und dafür, dass der Arbeitskreis Müller stets ein Ort der Gemeinschaft war. Ich habe mich immer sehr wohl im Arbeitskreis gefühlt.

Bei meinen beiden Laborkollegen und Freunden Lukas Biesen und Marco Kruppa möchte ich mich für meinen schlechten Gesang, den ihr Tag für Tag ertragen habt, entschuldigen. Mein größter Dank gilt euch. Lukas, ich danke dir dafür, dass du einfach immer Zeit und Geduld für Quatsch im Allgemeinen und die Laborarbeit hast. Ich danke dir auch für die täglich neuen Kaninchenbilder, mit denen du stetig meine Kaninchensucht befeuert hast, und für deine künstlerisch wertvollen Hörbuch-Aufnahmen während des Corona-Lockdowns. Auch danke ich dir für die unzähligen Star-Wars-Infos, mit denen ich meinen Freund beeindrucken konnte. Bleib wie du bist und lass in Zukunft Marco häufiger das KOH-Bad machen! Marco, ich werde niemals deine unfassbar kleinen (Plastik-)Hände vergessen! Danke, dass du stets ein offenes Ohr und einen unfassbar guten Musikgeschmack hast. Ich werde mich hoffentlich sehr lange an unsere gemeinsamen Hörspielstunden im Labor erinnern und hoffe, dass du dich in Zukunft weniger häufig an Glasgeräten und Metallgegenständen aller Art verletzt! Darüber hinaus danke ich im Besonderen Julia Wiefermann die mich stetig bei allen GRK-Veranstaltungen begleitet hat und der Larissa Hinz für die Korrektur der vorliegenden Arbeit.

Ein nicht minder großes Dankeschön geht an meinen Partner Dr. Lars May. Er hat mich über die Jahre mit viel Liebe und Verständnis begleitet. Es mag ihm bis heute nicht bewusst sein, aber er war und ist mir immer eine große Inspiration gewesen, noch einen Schritt weiter zu wagen als ich es mir vermutlich selbst zugetraut hätte. Ich möchte mich überdies bei meiner Familie dafür bedanken, dass sie mich während des Studiums immer finanziell unterstützt hat. Ich danke ihnen auch dafür, dass sie immer Verständnis dafür hatten, dass ich aufgrund meines Promotionsstudiums oftmals wenig Zeit für sie hatte und dafür, dass sie einfach immer für einen da sind! Bleibt so verrückt wie ihr seid!

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
1 Zusammenfassung und Abstract.....	1
1.1 Zusammenfassung.....	1
1.2 Abstract	10
2 Einleitung und Aufgabenstellung.....	18
2.1 Der Mensch und das Licht – von der Kulturgeschichte bis zur Quantenmechanik.....	18
2.2 Organische Leuchtdioden (OLEDs).....	22
2.2.1 Funktionsprinzip und Aufbau einer OLED	22
2.3 Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF).....	26
2.3.1 Spektroskopische TADF-Hinweise	30
2.3.2 Strukturdesign	31
2.4 Aufgabenstellung und Motivation	33
2.4.1 Aufgabenstellung.....	33
2.4.2 Motivation	35
3. Allgemeiner Teil.....	36
3.1 Spektroskopische Grundlagen.....	36
3.1.1 UV/Vis-Spektroskopie in Lösung	36
3.1.2 Fluoreszenzspektroskopie	39
3.1.2.1 Prinzip eines Fluoreszenzspektrometers.....	40
3.1.2.2 Fluoreszenzquantenausbeute	41
3.1.2.3 Fluoreszenzlebenszeiten	43
3.2 Kapitel 1: Triphenylamino-Donor-Chromophore.....	44
3.2.1 Synthese und Strukturaufklärung der Triphenylamino-Chromophore.....	44
3.2.1.1 Synthese	44
3.2.1.2 Strukturaufklärung	48
3.2.2 Elektrochemische Untersuchung von 6 und 7	50
3.2.3 Photophysikalische Untersuchung von 4e	51

3.2.3.1	Photophysikalische Eigenschaften von 4e in Lösung	51
3.2.3.2	Photophysikalische Eigenschaften von 4e im Festkörper	56
3.2.4.	Photophysikalische Untersuchung von 6	57
3.2.4.1	Photophysikalische Eigenschaften von 6 in Lösung	57
3.2.4.2	Photophysikalische Eigenschaften von 6 im Festkörper und Polymer.....	66
3.2.4.3	Protonierungsexperimente	68
3.2.4.4	Komplexierungsexperimente	70
3.2.4.5	Aggregationsexperimente	71
3.2.5	Photophysikalische Untersuchung von 7	72
3.2.5.1	Photophysikalische Eigenschaften von 7 in Lösung	72
3.2.6	Fazit und Ausblick zu den Triphenylamino-Systemen 4e , 6 und 7	78
3.3	Kapitel 2: N-Acceptor-substituierte Phenothiazine	79
3.3.1	10 <i>H</i> -Phenothiazine – eine Übersicht.....	79
3.3.1.1	Struktur und elektronische Eigenschaften des 10 <i>H</i> -Phenothiazins	79
3.3.1.2	Synthese von 10 <i>H</i> -Phenothiazin	82
3.3.1.3	Das breite Anwendungsspektrum der Phenothiazine – eine Übersicht	83
3.3.2	Grundlagen der Cyclovoltammetrie	84
3.3.3	Ergebnisse und Diskussion der N-Acceptor-substituierter Phenothiazine	88
3.3.3.1	Donor-Linker-Acceptor-Chromophore	88
3.3.3.1.1	Synthese und Strukturaufklärung.....	88
3.3.3.1.1.1	Synthese	88
3.3.3.1.1.2	Strukturaufklärung	91
3.3.3.2	Photophysikalische Untersuchung von 11a in Lösung	94
3.3.3.3	Photophysikalische Untersuchung von 11a und 13a im Festkörper	99
3.3.4	Ergebnisse und Diskussion der Donor-Linker-Acceptor-Linker-Donor Chromophore	100
3.3.4.1	Synthese und Strukturaufklärung.....	100
3.3.4.1.1	Synthese	100
3.3.4.1.2	Strukturaufklärung	103
3.3.4.2	Elektrochemische Untersuchung	105

3.3.4.3 Photophysikalische Untersuchung	106
3.3.4.3.1 Photophysikalische Untersuchung in Lösung	106
3.3.4.3.2 Protonierungsexperimente	109
3.3.4.3.3 Photophysikalische Untersuchung im Festkörper und Polymerfilm	111
3.3.4.3.4 TADF-Untersuchung	113
3.3.4.3.5 Fazit zu den <i>N</i> -Acceptor-Phenothiazinen	114
3.4 Kapitel 3: 3-Acceptor-Phenothiazine	116
3.4.1 <i>N</i> -Anisyl-Phenothiazine – eine Übersicht	116
3.4.1.1 Synthese	116
3.4.1.2 Photo(-redox)-Katalyse	117
3.4.2 Ergebnisse und Diskussion der 3-Acceptor-substituierten Phenothiazine	120
3.4.2.1 3-Dinitril-Acceptor-Phenothiazine	120
3.4.2.1.1 Synthese und Strukturaufklärung	120
3.4.2.1.1.1 Synthese	120
3.4.2.1.1.2 Strukturaufklärung	126
3.4.2.1.2 Elektrochemische Untersuchung ausgewählter Dinitril-Phenothiazine	129
3.4.2.1.3 Photophysikalische Untersuchung der 3-Dinitril-Phenothiazine	131
3.4.2.1.3.1 Photophysikalische Charakterisierung von 24a , 24b und 25	131
3.4.2.1.3.1.1 Charakterisierung von 24a , 24b und 25 in Lösung	131
3.4.2.1.3.1.2 Charakterisierung von 24a , 24b und 25 im Festkörper	140
3.4.2.1.3.1.3 Charakterisierung von 24a , 24b und 25 in PMMA	143
3.4.2.1.3.2 Photophysikalische Charakterisierung von 26a und 26b	150
3.4.2.1.3.2.1 Charakterisierung von 26a und 26b in Lösung	150
3.4.2.1.3.2.2 Charakterisierung von 26a und 26b im Festkörper	153
3.4.2.1.3.2.3 Charakterisierung von 26a und 26b in PMMA	155
3.4.2.1.3.3 Photophysikalische Charakterisierung von 29a und 29b	157
3.4.2.1.3.3.1 Charakterisierung von 29a und 29b in Lösung	157
3.4.2.1.3.4 Fazit zu den Dinitril-Phenothiazine	158
3.4.2.2 Pyrimidin-Acceptor-Chromophore	160
3.4.2.2.1 Synthese und Struktur	160
3.4.2.2.2 Elektrochemische Eigenschaften	162

3.4.2.2.3 Photophysikalische Untersuchung der 3-Pyrimidin-Phenothiazine.....	163
3.4.2.2.3.1 Charakterisierung von 32a , 32b und 33 im Festkörper.....	163
3.4.2.2.3.2 Charakterisierung von 32a , 32b und 33 in Lösung.....	165
3.4.2.2.3.3 TADF-Untersuchung.....	171
3.4.2.2.3.4 Protonierungsstudie.....	173
3.4.2.2.3.5 Komplexierungsexperimente.....	175
3.4.2.2.4 Fazit zu den Pyrimidin-Phenothiazinen.....	176
3.4.2.3 Triazin-Acceptor-Chromophore.....	177
3.4.2.3.1 Synthese.....	177
3.4.2.3.2 Elektrochemische Eigenschaften.....	181
3.4.2.3.3 Photophysikalische Eigenschaften.....	182
3.4.2.3.3.1 Charakterisierung von 35a – 35d im Festkörper.....	182
3.4.2.3.3.2 Eigenschaften in Lösung.....	185
3.4.2.3.3.4 Protoneninduzierte Weißlichtemission durch Farbmischung.....	192
3.4.2.3.3.5 TADF-Untersuchung.....	197
3.4.2.3.3.5.1 Untersuchungen in Dichlormethan.....	197
3.4.2.3.3.5.2 Untersuchungen in Cyclohexan.....	200
3.4.2.3.3.6 Photophysikalische Untersuchung von 38a	203
3.4.2.3.3.7 Fazit zu den Triazin-Phenothiazinen.....	205
3.5 Ausblick.....	206
4. Experimenteller Teil.....	209
4.1 Allgemeine Angaben zu Versuchsbedingungen und Analytik.....	209
4.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	212
4.2.1 Ullmann-Kupplung (AV1).....	212
4.2.2 Buchwald-Hartwig-Aminierung (AV2).....	213
4.2.2.1 <i>N</i> -Acceptor-Phenothiazine 11a , 18a , 19a , 18b und 19b (AV2a).....	213
4.2.2.2 <i>N</i> -Anisyl-Phenothiazine 21 , 22a und 22b (AV2b).....	214
4.2.3 Brom-Lithium-Austausch-Borylierung-Suzuki-Kupplungssequenz (BLEBS) (AV3).....	215
4.2.3.1 Triphenylamine 5a – e (AV3a).....	215
4.2.3.2 Linker-Acceptor-Zwischenstufen 9a – b , 14 (AV3b).....	216
4.2.3.3 Linker-Acceptor-Linker-Zwischenstufen 16a – b und 17a – b (AV3c).....	217

4.2.3.4 3-Dinitrilacceptor-substituierte Phenothiazine 29a – b, 24a und 26a – b (AV3d)	218
4.2.3.5 3,7-Dinitrilacceptor-substituierte Phenothiazine 31a – b, 24b und 27a – b (AV3e)	219
4.2.3.6 3-Pyrimidinacceptor-substituierte-Phenothiazine 32a – b und 33 (AV3f)	220
4.2.4 3-Triazinacceptor-substituierte Phenothiazin-Synthese 35a – e (AV4)	221
4.2.5 Oxidation der Phenothiazine 11a, 18a, 24a, 32a und 35a – d (AV5)	223
4.3 Synthesen	224
4.3.1 Synthesen der Triphenylamino-Vorstufen	224
4.3.1.1 Dimethyl-2-iodterephthalat (1b).....	224
4.3.1.2 2-Iodterephthalamid (1c)	225
4.3.1.3 2-Iodterephthalnitril (1d)	225
4.3.1.4 4-Brom-3-isopropylanilin (3c).....	226
4.3.1.5 4-Brom- <i>N,N</i> -diphenylanilin (4a)	227
4.3.1.6 4-Brom-3-methyl- <i>N,N</i> -diphenylanilin (4b)	227
4.3.1.7 4-Brom- <i>N,N</i> -bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (4c)	228
4.3.1.8 4-Brom-3-isopropyl- <i>N,N</i> -diphenylanilin (4d).....	229
4.3.1.9 4-Brom-3,5-dimethyl- <i>N,N</i> -diphenylanilin (4e)	229
4.3.2 Synthese der Triphenylamino-Produkte	230
4.3.2.1 4'-(Diphenylamin)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (5a).....	230
4.3.2.2 4'-(Diphenylamin)-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (5b).....	231
4.3.2.3 4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (5c)	231
4.3.2.4 4'-(Diphenylamin)-2'-isopropyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (5d)	232
4.3.2.5 4'-(Diphenylamin)-2',6'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (5e).....	233
4.3.2.6 4-(Diphenylamin)-2,6-dimethylbenzaldehyd (6)	233
4.3.2.7 2-(4-(Diphenylamin)-2,6-dimethylbenzyliden)malodinitril (7).....	234
4.3.3 Synthese der <i>N</i> -Acceptor-Phenothiazin-Vorstufen	235
4.3.3.1 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (9a).....	235
4.3.3.2 4'-Brom-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (9b).....	236
4.3.3.3 3-Brom-10 <i>H</i> -phenothiazin (10b)	237

4.3.3.4 10-Methyl-10 <i>H</i> -phenothiazin (10c).....	238
4.3.3.5 2-Brom-5-(4-bromphenyl)pyrimidin (14)	239
4.3.3.6 4,6-Bis(4-bromphenyl)pyrimidin (16a)	239
4.3.3.7 4,6-Bis(4-brom-2,5-dimethylphenyl)pyrimidin (16b)	240
4.3.3.8 4,6-Bis(4-bromphenyl)pyrazin (17a)	241
4.3.3.9 4,6-Bis(4-brom-2,5-dimethylphenyl)pyrazin (17b).....	241
4.3.4 Synthese der <i>N</i> -Acceptor-Phenothiazin-Produkte	242
4.3.4.1 4'-(10 <i>H</i> -Phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (11a)	242
4.3.4.2 4'-(5-Oxido-10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (12).....	243
4.3.4.3 4'-(3,7-Dibrom-10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (13a)	243
4.3.4.4 4,6-Bis(4-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrimidin (18a)	245
4.3.4.5 2,6-Bis(2,5-dimethyl-4-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrimidin (18b)	246
4.3.4.6 2,6-Bis(4-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrazin (19a).....	247
4.3.4.7 2,6-Bis(2,5-dimethyl-4-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrazin (19b).....	248
4.3.4.8 10,10'-(Pyrimidin-4,6-diylbis(4,1-phenylen))bis(10 <i>H</i> -phenothiazin-5-oxid) (20).....	249
4.3.5 Synthese der 3-Acceptor-Phenothiazin-Vorstufen.....	250
4.3.5.1 10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (21)	250
4.3.5.2 3-Brom-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (22a)	250
4.3.5.3 3,7-Dibrom-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (22b).....	251
4.3.5.4 3-Iod-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (23a).....	252
4.3.5.5 3,7-Diiod-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (23b)	253
4.3.5.6 3-Brom-10-methyl-10 <i>H</i> -phenothiazin (28a).....	254
4.3.5.7 3-Brom-10-hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin (28b)	255
4.3.5.8 3,7-Dibrom-10-methyl-10 <i>H</i> -phenothiazin (30a)	255
4.3.5.9 3,7-Dibrom-10-hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin (30b).....	256
4.3.6 Synthesen der 3-Acceptor-Phenothiazin-Produkte.....	257
4.3.6.1 2-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)terephthalnitril (24a).....	257
4.3.6.2 2,2'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3,7-diyl)diterephthalnitril (24b)	258

4.3.6.3 2-(10-(4-Methoxyphenyl)-5-oxid-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)terephthalnitril (25)	259
4.3.6.4 4'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (26a)	260
4.3.6.5 4'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (26b).....	261
4.3.6.6 4',4'''-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3,7-diyl)bis((1,1'-biphenyl)-2,5-dicarbonitril) (27a)	262
4.3.6.7 4',4'''-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3,7-diyl)bis(2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril) (27b).....	263
4.3.6.8 2-(10-Methyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)terephthalnitril (29a)	263
4.3.6.9 2-(10-Hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)terephthalnitril (29b).....	264
4.3.6.10 2,2'-(10-Methyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3,7-diyl)diterephthalnitril (31a)	265
4.3.6.11 2,2'-(10-Hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3,7-diyl)diterephthalnitril (31b).....	265
4.3.6.12 3-(5-Brompyrimidin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (32a).....	266
4.3.6.13 3,7-Bis(5-brompyrimidin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (32b).....	267
4.3.6.14 2-(2-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)pyrimidin-5-yl)terephthalnitril (33)	268
4.3.6.15 3-(5-Brompyrimidin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin 5-oxid (34).....	269
4.3.6.16 3-(4,6-Dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (35a)...	270
4.3.6.17 6-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)- <i>N</i> ² , <i>N</i> ⁴ -diphenyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin (35b)	271
4.3.6.18 3-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (35c)	272
4.3.6.19 <i>N</i> ² , <i>N</i> ² , <i>N</i> ⁴ , <i>N</i> ⁴ -Tetraethyl-6-(10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin (35d).....	273
4.3.6.20 6-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)-1,3,5-triazin-2,4-diol (35e).....	274
4.3.6.21 3,3'-(6-Chlor-1,3,5-triazin-2,4,diyl)bis(10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin) (37a)	275
4.3.6.22 3-(4,6-Dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-5-oxid (38a)	276

4.3.6.25 3-(4,6-Bis(phenylamin)-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-5-oxid (38b).....	277
4.3.6.24 3-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-5-oxid (38c).....	278
4.3.6.23 3-(4,6-Bis(diethylamin)-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-5-oxid (38d).....	279
4.3.6.26 3-(4-Chlor-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (39)	280
4.4 NMR-Spektren aller Vorstufen und Produkte	281
4.4.1 Dimethyl-2-iodterephthalat (1b).....	281
4.4.2 2-Iodterephthalamid (1c)	282
4.4.3 2-Iodterephthalnitril (1d)	283
4.4.4 4-Brom-3-isopropylanilin (3c).....	284
4.4.5 4-Brom- <i>N,N</i> -diphenylanilin (4a)	285
4.4.6 4-Brom-3-methyl- <i>N,N</i> -diphenylanilin (4b)	286
4.4.7 4-Brom- <i>N,N</i> -bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (4c)	287
4.4.8 4-Brom-3-isopropyl- <i>N,N</i> -diphenylanilin (4d).....	288
4.4.9 4-Brom-3,5-dimethyl- <i>N,N</i> -diphenylanilin (4e)	289
4.4.10 4'-(Diphenylamin)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (5a).....	290
4.4.11 4'-(Diphenylamin)-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (5b).....	291
4.4.12 4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (5c)	292
4.4.13 4'-(Diphenylamin)-2'-isopropyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (5d)	293
4.4.14 4'-(Diphenylamin)-2',6'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (5e)	294
4.4.15 4-(Diphenylamin)-2,6-dimethylbenzaldehyd (6)	295
4.4.16 2-(4-(Diphenylamin)-2,6-dimethylbenzyliden)malodinitril (7).....	296
4.4.17 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (9a).....	297
4.4.18 4'-Brom-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (9b)	298
4.4.20 3-Brom-10 <i>H</i> -phenothiazin (10b)	299
4.4.21 10-Methyl-10 <i>H</i> -phenothiazin (10c)	300

4.4.22 4'-(10 <i>H</i> -Phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (11a).....	301
4.3.23 4'-(5-Oxido-10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (12).....	302
4.2.24 4'-(3,7-Dibrom-10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (13a).....	303
4.4.19 2-Brom-5-(4-bromphenyl)pyrimidin (14).....	304
4.4.25 4,6-Bis(4-bromphenyl)pyrimidin (16a).....	305
4.4.26 4,6-Bis(4-brom-2,5-dimethylphenyl)pyrimidin (16b).....	306
4.4.27 4,6-Bis(4-bromphenyl)pyrazin (17a).....	307
4.4.28 4,6-Bis(4-brom-2,5-dimethylphenyl)pyrazin (17b).....	308
4.4.29 4,6-Bis(4-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrimidin (18a).....	309
4.4.31 2,6-Bis(2,5-dimethyl-4-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrimidin (18b).....	310
4.4.30 2,6-Bis(4-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrazin (19a).....	311
4.4.32 2,6-Bis(2,5-dimethyl-4-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrazin (19b).....	312
4.4.33 10,10'-(Pyrimidin-4,6-diylbis(4,1-phenylen))bis(10 <i>H</i> -phenothiazin 5-oxid) (20).....	313
4.4.34 10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (21).....	314
4.4.35 3-Brom-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (22a).....	315
4.4.36 3,7-Dibrom-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (22b).....	316
4.4.37 3-Iod-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (23a).....	317
4.4.38 3,7-Diiod-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (23b).....	318
4.4.39 2-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)terephthalnitril (24a).....	319
4.4.40 2,2'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3,7 diyl)diterephthal-nitril (24b).....	320
4.4.41 2-(10-(4-Methoxyphenyl)-5-oxid-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)terephthalnitril (25).....	321
4.4.42 4'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (26a)	322
4.4.43 4'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5- dicarbonitril (26b).....	323
4.4.44 4',4'''-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3,7-diyl)bis([1,1'-biphenyl]-2,5- dicarbonitril) (27a).....	324
4.4.45 4',4'''-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3,7-diyl)bis(2',5'-dimethyl-[1,1'- biphenyl]-2,5-dicarbonitril) (27b).....	325

4.4.46 3-Brom-10-methyl-10 <i>H</i> -phenothiazin (28a).....	326
4.4.47 3-Brom-10-hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin (28b)	327
4.4.48 2-(10-Methyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)terephthalnitril (29a).....	328
4.4.49 2-(10-Hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)terephthalnitril (29b).....	329
4.4.50 3,7-Dibrom-10-methyl-10 <i>H</i> -phenothiazin (30a)	330
4.4.51 3,7-Dibrom-10-hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin (30b).....	331
4.4.52 2,2'-(10-Hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3,7-diyl)diterephthalnitril (31b).....	332
4.4.53 3-(5-Brompyrimidin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (32a).....	333
4.4.54 3,7-Bis(5-brompyrimidin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (32b)	334
4.4.55 3-(5-Brompyrimidin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin 5-oxid (33).....	335
4.4.56 2-(2-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)pyrimidin-5-yl)terephthalnitril (34)	336
4.4.57 3-(4,6-Dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (35a).....	337
4.4.58 6-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)- <i>N</i> ² , <i>N</i> ⁴ -diphenyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin (35b)	338
4.4.59 3-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (35c)	339
4.4.60 <i>N</i> ² , <i>N</i> ² , <i>N</i> ⁴ , <i>N</i> ⁴ -Tetraethyl-6-(10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)-1,3,5-triazin-2,4- diamin (35d)	340
4.4.61 6-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)-1,3,5-triazin-2,4-diol (35e)	341
4.4.63 3,3'-(6-Chlor-1,3,5-triazin-2,4,diyl)bis(10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin) (37a)	342
4.4.65 3-(4,6-Dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-5-oxid (38a)	343
4.4.66 3-(4,6-Bis(phenylamin)-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-5-oxid (38b)	344
4.4.67 3-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-5-oxid (38c)	345
4.4.68 3-(4,6-Bis(diethylamin)-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-5-oxid (38d)	346
4.4.69 3-(4-Chlor-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> - phenothiazin (39)	347

5 Anhang.....	348
5.1 3-(4-Brom-2,5-dimethylphenyl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (AP1)	348
5.2 3,7-Bis(4-brom-2,5-dimethylphenyl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin (AP2)	349
5.3 4-Chlor-6-(10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)- <i>N</i> -phenyl-1,3,5-triazin-2-amin (36a)	351
5.4 4-Chlor-6-(10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)-1,3,5-triazin-2-ol (36b)	352
Molekülverzeichnis	VI
Konkordanzliste	XIV
6 Literaturverzeichnis	XVII

Abkürzungsverzeichnis

[]	katalytische Mengen oder Konzentration
A, Abs	Absorption
Ac	Acetylgruppe
Acc	Acceptor-Substituent
AIE/AIEE	Aggregationsinduzierte Emission/Aggregationsinduzierte gesteigerte Emission
Äq.	Äquivalente
ATRP	Radikalische Atom-Transfer-Polymerisation (<u>a</u> tom- <u>t</u> ransfer- <u>r</u> adic- <u>p</u> olymerization)
a.u.	willkürliche Einheit (<u>a</u> rbitrary <u>u</u> nit)
B3LYP	Becke drei Parameter Hybridfunktional, Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr
ber.	berechnet
BLEBS	Brom-Lithium-Austausch-Borylierung-Suzuki-Kupplung (<u>b</u> romine- <u>l</u> ithium- <u>e</u> xchange- <u>b</u> orylation- <u>s</u> uzuki- <u>c</u> oupling)
Bu	Butylrest
c	Konzentration oder Vakuumlichtgeschwindigkeit ($299792458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)
cam-B3LYP	Version von B3LYP nach Handy et al.
CH	Cyclohexan
cp* ₂ Fe	Decamethylferrocen
CT	Ladungstransfer (<u>c</u> harge- <u>t</u> ransfer)
CV	Cyclovoltammetrie
CyPhos	2-Dicyclohexylphosphan-2',6'-bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)biphenyl
<i>d</i>	Schichtdicke oder Abstand
dba	Dibenzylidenaceton
DCM	4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(<i>p</i> -dimethyl-aminostyryl)-4 <i>H</i> -pyran
DEPT	<u>d</u> istorsionsless <u>e</u> nhancement by <u>p</u> olarization <u>t</u> ransfer
det	detektiert
DF	verzögerte Fluoreszenz (<u>d</u> elayed <u>f</u> luorescence)
dFMO	Abstand des Schwerpunkts der Koeffizientendichteverteilung von HOMO und LUMO (<u>d</u> istance <u>f</u> rontier <u>m</u> olecular <u>o</u> rbitals)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid

Do	Donor-Substituent
E	Energie oder Extinktion oder Steupeakfläche der Emission
$E_{(0-0)}$	Null-Null Energie
E_0	Oxidationspotential
EA	Elementaranalyse
EE	Ethylacetat
EI	Elektronenstoßionisation
Em	Emission
EM	emittierendes Molekül
EML	Emissionsschicht (<u>e</u> missive <u>m</u> aterial <u>l</u> ayer)
EPL/ EPLED	gepulster (LED-)Laser
ESI	Elektronensprayionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
<i>et al.</i>	und andere
Et	Ethyl
ETL	Elektronenleiterschicht (<u>e</u> lectron <u>t</u> ransport <u>l</u> ayer)
exc	angeregt bei (<u>e</u> xcited at)
exp.	experimentell
f	Oszillatorstärke
FC	Franck-Condon-Faktor
FK	Festkörper
Fluo	Fluoreszenz
gef.	gefunden
GIAO	<i><u>g</u>auge-<u>i</u>ndependent <u>a</u>tomic <u>o</u>rbital</i>
GRK	Graduiertenkolleg
h	Plancksches Wirkungsquantum ($6.6256 \cdot 10^{-34}$ J·s)
\hbar	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum ($1.0546 \cdot 10^{-34}$ J·s)
n -hex	n -Hexyl
HTL	Lochleiterschicht (<u>h</u> ole <u>t</u> ransport <u>l</u> ayer)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (<u>h</u> ighest <u>o</u> ccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital)
HR	Hochauflösung (<u>h</u> igh <u>r</u> esolution)
I	Lichtintensität
IC	Innere Umwandlung (<u>i</u> nternal <u>c</u> onversion)
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
IR	Infrarot

IRF	Instrumentalfunktion (i <u>n</u> strumental r <u>e</u> sponse f <u>n</u> ction)
ISC	Interkombination (i <u>n</u> ter <u>s</u> ystem <u>c</u> rossing)
ITO	Indiumzinnoxid
n_J	Kopplungskonstante über n Bindungen
k	Geschwindigkeitskonstante oder allgemeine Konstante
k_B	Boltzmannkonstante ($1.380649 \cdot 10^{-23}$ J/K)
k_f	strahlende Ratenkonstante
k_{nr}	nicht-strahlende Ratenkonstante
K	Gleichgewichtskonstante
LE	lokal angeregt (l <u>o</u> cal <u>e</u> x <u>c</u> ited)
LED	Lichtemittierende Diode (l <u>i</u> ght <u>e</u> mitting <u>d</u> iode)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (l <u>o</u> west <u>u</u> n <u>o</u> ccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital)
m	Substituent in <i>meta</i> -Position
M	molar, kürzt die Einheit mol/L ab
MALDI	Matrixunterstützte Laserdesorption/-ionisation (<u>m</u> atrix- <u>a</u> ssisted <u>l</u> aser <u>d</u> esorption/ <u>i</u> onisation)
MBSK	Masuda-Borylierung-Suzuki-Kupplung
MCS	<i>multi-channel scanning</i>
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
n	unverzweigtes Alkan (Präfix), Brechungsindex oder Elektronenanzahl
N	Anzahl
N_A	Avogadro-Konstante ($6.06614076 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹)
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHE	Normale Wasserstoffelektrode (<u>n</u> ormal <u>h</u> ydrogen <u>e</u> lectrode)
NIR	Nahinfrarot
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NMR	Kernresonanz (<u>n</u> uclear <u>m</u> agnetic <u>r</u> esonance)
NOESY	<i>nuclear overhauser enhancement spectroscopy</i> (2D-NMR-Experiment)
Nuc	Nucleophil
o	Substituent in <i>ortho</i> -Position
OFET	Organischer Feldtransistor (<u>o</u> rganic <u>f</u> ield <u>e</u> ffect <u>t</u> ransistor)
OLED	Organische Leuchtdiode (<u>o</u> rganic <u>l</u> ight <u>e</u> mitting <u>d</u> iode)
OSC	Organische Solarzellen (<u>o</u> rganic <u>s</u> olar <u>c</u> ells)
Ox	Oxidation

p	Substituent in <i>para</i> -Position
p	Impuls oder elektrische Leistung oder Strahlungsleistung
PAN	Polyacrylnitril
PBEO	Hybridfunktional nach Perdew, Burke und Ernzerhof
PCM	polarizable continuum model
PF	direkte Fluoreszenz (<u>p</u> rompt <u>f</u> luorescence)
Ph	Phenyl
Phos	Phosphoreszenz
pK_s	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
PLED	Polymere LED (<u>P</u> olymeric <u>l</u> ight <u>e</u> mitting <u>d</u> iode)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
Q	Löscher (Quencher) oder quartäre Kohlenstoffatome
r	Bindungslänge
R	Substituent, ideale Gaskonstante ($8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
r^2	Korrelationskoeffizient
Ref.	Referenz
rISC	umkehrte Interkombination (<u>r</u> everse <u>i</u> nter <u>s</u> ystem <u>c</u> rossing)
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
RTP	Raumtemperaturphosphoreszenz
S	Streupeakfläche
S_0	elektronischer Grundzustand
S_1	erster elektronisch angeregter Singulett-Zustand
S_EAr	Elektrophile aromatische Substitution
S_n	n -ter schwingungsrelaxierter Singulett-Zustand
S_{mp}	Schmelzpunkt(-bereich)
SMOLED	<i>small molecule organic light emitting diode</i>
SOC	Spin-Bahn-Kopplung (spin orbit coupling)
t	Zeit oder tertiär (Präfix)
T	Temperatur
T_1	erster schwingungsrelaxierter Triplett-Zustand
T_2	zweiter schwingungsrelaxierter Triplett-Zustand
TADF	thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (<u>t</u> hermally <u>a</u> ctivated <u>d</u> elayed <u>f</u> luorescence)

TCSPC	<i>time correlated single photon counting</i>
TCT	Trichlortriazin
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
TEA	Triethylamin
TFA	Trifluoressigsäure
TICT	verdrillter intermolekularer Charge-Transfer (<u>t</u> wisted <u>i</u> nter-molecular <u>c</u> harge <u>t</u> ransfer)
THF	Tetrahydrofuran
TOF	time of flight
Tol	Toluol
UV	ultraviolettes Licht (190 – 380 nm)
v	Vorschubgeschwindigkeit
vis	sichtbares Licht (380 – 800 nm)
VC	Vibronische Kopplung (<u>v</u> ibrational <u>c</u> oupling)
VR	Vibronische Relaxierung (<u>v</u> ibrational <u>r</u> elaxation)
δ	chemische Verschiebung
Δf	Orientierungspolarisierbarkeit
ΔG	freie Enthalpie
ε	Molarer Extinktionskoeffizient
ε_0	Permittivitätskonstante ($8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ As} \cdot \text{V}^{-1} \text{ m}^{-1}$)
ε_r	Permittivität
ϑ	Faltwinkel entlang der <i>S,N</i> -Achse des Phenothiazins
λ	Wellenlänge
μ	Übergangsdipolmoment oder Dipolmoment
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\tilde{\nu}_s$	Stokes-Verschiebung
π	Pi-Elektronen oder Pi-Orbitale
σ	Sigma-Elektronen oder Sigma-Orbitale
τ	Fluoreszenzlebensdauer oder Emissionslebensdauer
φ	Halbstufenpotential
ϕ_f	Fluoreszenzquantenausbeute
χ^2	Residuum

1 Zusammenfassung und Abstract

1.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Weiterentwicklung einer vielversprechenden TADF-Molekülklasse^[1, 2] sowie deren umfassende photophysikalische und elektrochemische Untersuchung und die Evaluierung hinsichtlich der Eignung als TADF-Emitter (thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz, TADF). Den Ursprung der entwickelten Systeme bildet das von Sommer 2015 vorgestellte Triphenylamino-basierte TADF-Stammsystem **5b**^[1, 2] sowie das 2017 vorgestellte Phenothiazin-basierte System **11a** (Abbildung 1).^[3] Die einzelnen Themenbereiche der Arbeit gliedern sich dabei wie folgt:

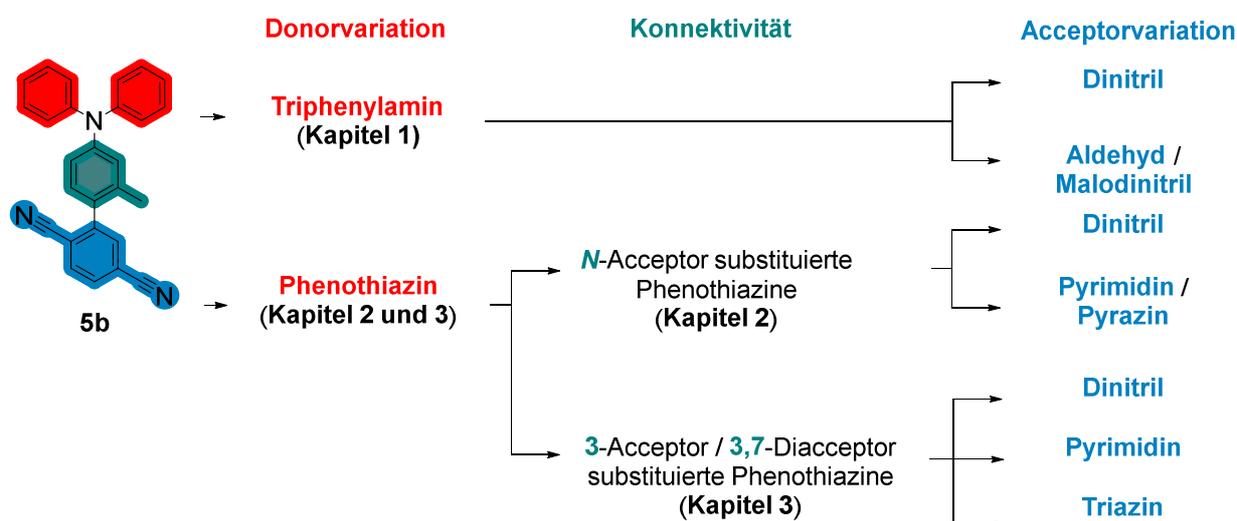


Abbildung 1. Übersicht über die verschiedenen Weiterentwicklungen ausgehend vom TADF-System **5b**.

Kapitel 1: Triphenylamino-Chromophore

- Etablierung einer effizienteren Syntheseroute zu den (Sommer-)Chromophoren **5a – e**
- Weiterentwicklung des Triphenylamins **4e** durch Acceptorvariation sowie die umfassende photophysikalische und elektrochemische Untersuchung der Systeme **6** und **7**

Kapitel 2: *N*-Acceptor-Phenothiazine

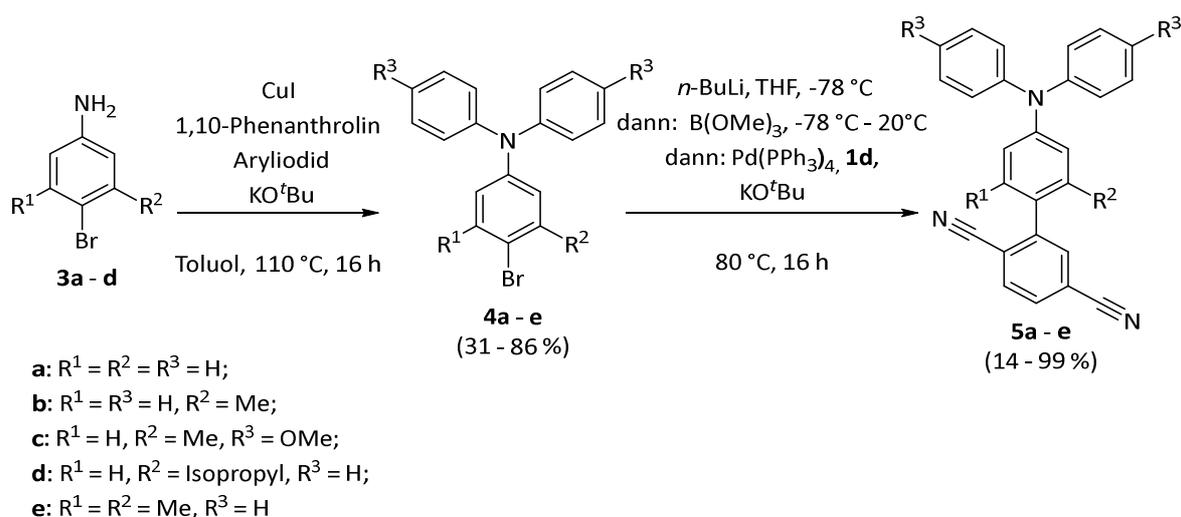
- Variation eines Phenothiazin-Donor-*N*-Dinitril-Acceptor-Chromophors sowie die umfassende photophysikalische und elektrochemische Untersuchung des Systems **11a**

- Pyrimidin- und Pyrazin-substituierte Phenothiazin-*N*-Acceptor-Phenothiazin-Systeme sowie die umfassende photophysikalische und elektrochemische Untersuchung der Systeme **18a**, **18b**, **19a** und **19b**

Kapitel 3: 3-Acceptor-Phenothiazine

- Entwicklung der Synthesen der 3-Dinitril- und 3,7-Dinitril-Acceptorphenothiazine **24a**, **24b**, **25**, **26a**, **26b**, **27a**, **27b**, **29a**, **29b**, **31a** und **31b** sowie die umfassende photophysikalische und elektrochemische Untersuchung der Systeme **24a**, **24b**, **25**, **29a** und **29b**
- Pyrimidin-Systeme **32a**, **32b** und **33** und die Triazin-Systeme **35a – e** und **38a – d** als Acceptorvariationen der 3- und 3,7-substituierten *N*-Anisyl-Phenothiazine sowie die umfassende photophysikalische und elektrochemische Untersuchung dieser Systeme

Zunächst wurde eine effizientere Syntheseroute zu den Chromophoren **5a – e** entwickelt und die Ausbeuten der Synthesen von **5a – d** jeweils deutlich erhöht (Schema 1).



Schema 1. Ullmann-Kupplung von **3a – e** und BLEBS-Sequenz von **4a – e** zu den Chromophoren **5a – e**. ^[2, 4]

Da **5b** bereits als TADF-System bekannt ist, ^[1] sollten photophysikalische Eigenschaften der Chromophore **5a – e** in verschiedenen interdisziplinären GRK-Kooperationen eingehend untersucht und neue Anwendungsgebiete der Chromophore erschlossen werden. Beispielsweise zeigen die Verbindungen positive Emissionssolvatochromie und je nach Lösungsmittel unterschiedliche Emissionsfarben. Im Festkörper können je nach Morphologie unterschiedliche Emissionsfarben beobachtet werden. Durch Mörsern der kristallinen Form kann eine Mischfarbe hervorgerufen werden (Abbildung 2).

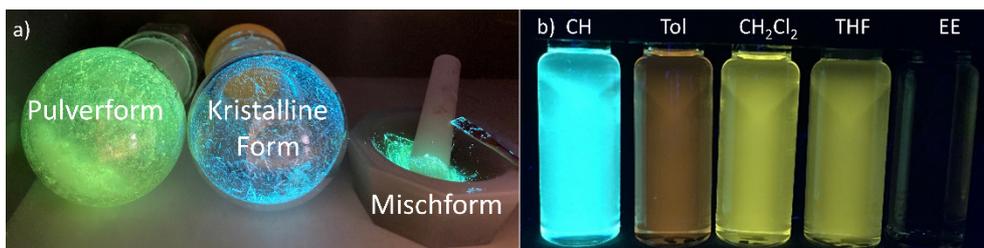
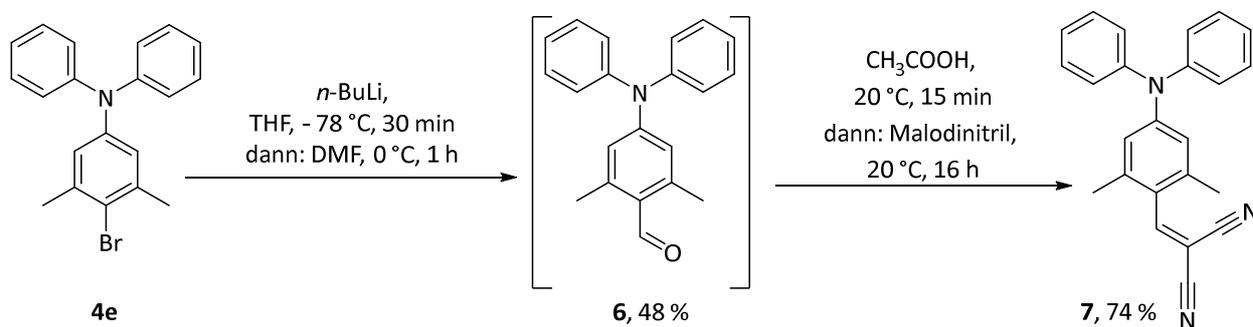


Abbildung 2. a) **5d** in Pulverform und kristalliner Form, sowie gemörserte Kristalle von **5d** unter UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$); b) **5b** in Cyclohexan, Toluol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Ethylacetat (von links nach rechts, $T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ mol/L}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Bei **4e** liegt eine intensive Emission im Festkörper und in Lösung vor, sodass ausgehend von **4e** durch Variation des Acceptors die Chromophore **6** und **7** konstruiert wurden (Schema 2).



Schema 2. Synthesen von **6** und **7** ausgehend von **4e**.

4e, **6** und **7** wurden anschließend näher photophysikalisch untersucht. **4e** zeigt in Lösung duale Emission. Untersuchungen der Lebenszeiten in Lösung deuten darauf hin, dass die duale Emission durch das Auftreten von zwei Fluoreszenzbanden aus verschiedenen angeregten Singulett-Zuständen (S_1 und S_2) hervorgerufen wird. **4e** ist in Lösung schwach emissiv, zeigt aber im Festkörper eine hohe Quantenausbeute von 32 % und eine lange Lebenszeit der Emission, die bis in den ms-Bereich reicht. Möglicherweise stammt diese langlebige Emission von Raumtemperaturphosphoreszenz (RTP) oder TADF. Gated-Emissionsspektren deuten darauf hin, dass die langlebige Emission möglicherweise ein Fluoreszenzphänomen ist (TADF). Die Emission liegt bei 503 nm im blau-grünen Bereich und könnte daher interessant für künftige Emittoren in OLEDs werden. **6** zeigt hohe Quantenausbeuten in Lösung, im Film und im Festkörper mit Emissionen im blau-grünen Bereich. Erste spektroskopische Messungen zeigen Lebenszeiten im μs -Bereich in Dichlormethan und sind ein deutlicher Hinweis auf RTP oder TADF. Nach orientierenden quantenchemischen Berechnungen ist dabei die Beteiligung des T_2 möglich. Darüber hinaus ist die Verbindung reversibel protonierbar und selektiv gegenüber der Komplexierung mit Gold-Ionen (Au^+). Durch Aggregation können die Emissionseigenschaften in Lösung verändert werden. Nahezu keine Emission im Festkörper und niedrige Quantenausbeuten zwischen 3 – 11 % in Lösung charakterisieren die Verbindung **7**, die in Lösung im gelb-orangen

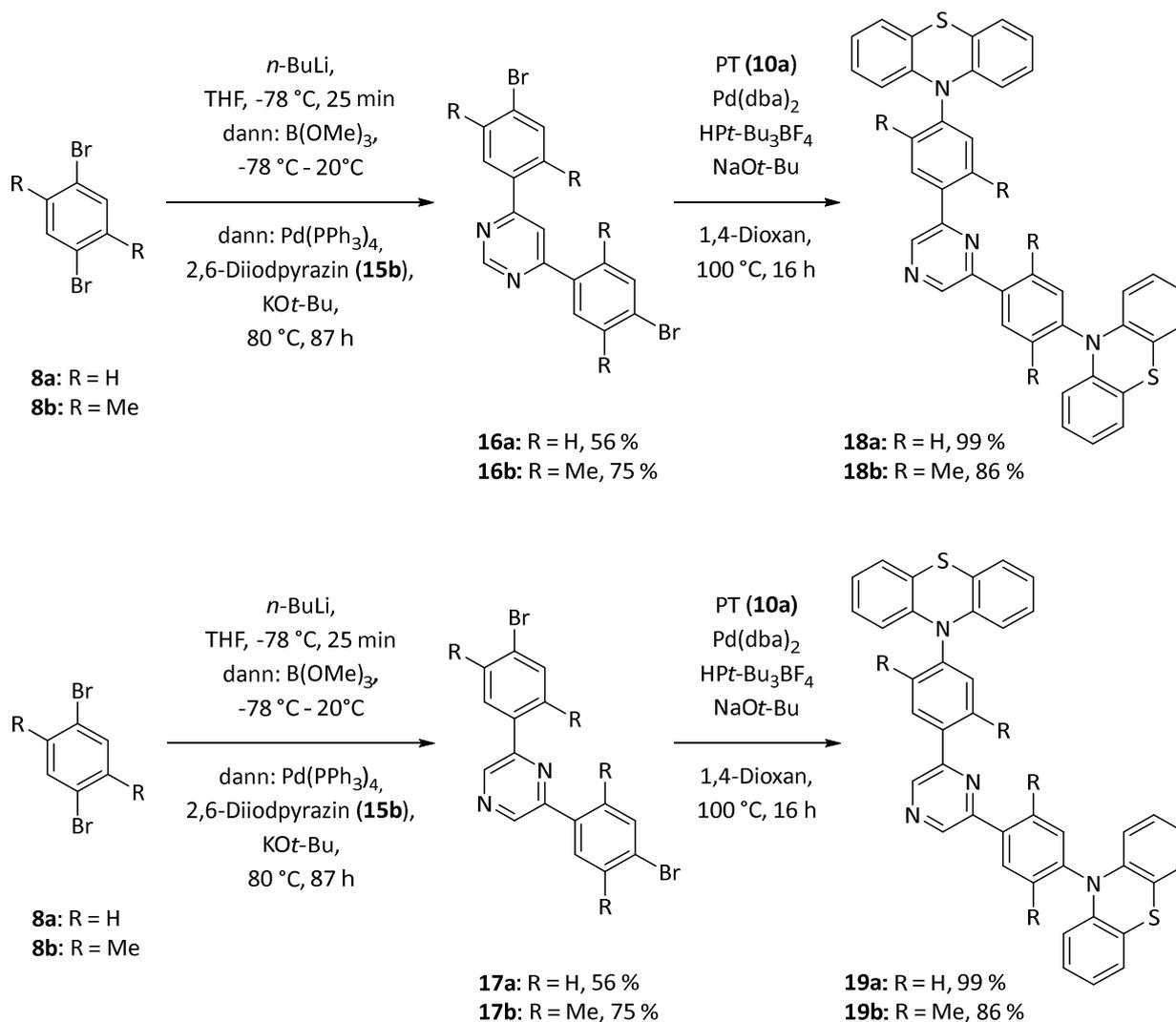
Bereich emittiert. **7** zeigt duale Emission und ist ein Beispiel für einen möglichen TICT-Chromophor (twisted intramolecular charge transfer, TICT) mit langen Lebenszeiten in Dichlormethan, die auf RTP oder TADF hinweisen.

Die bereits bekannte Verbindung **11a** ^[3] wurde im Rahmen dieser Arbeit erneut synthetisiert und photophysikalisch untersucht. Ausgehend von **11a** wurden zudem effiziente Syntheserouten zum entsprechenden Sulfoxid **12** sowie der dibromierten Spezies **13a** entwickelt.

Die photophysikalische Untersuchung von **11a** legte offen, dass **11a** in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln unterschiedlich emittiert. In Toluol zeigte sich überdies ein duales Emissionsverhalten, welches mittels quantenchemischen Berechnungen und einem Literaturvergleich ^[5] als die beiden möglichen *extra*- und *intra*-Konformere identifiziert wurde. Weitergehend wurde die bathochrome Emissionsbande in Toluol dem vermutlich TADF-aktiven *intra*-Konformer zugeordnet. Quantenchemische Berechnungen und Entgasungsexperimente in Toluol unterstützen die zuvor beschriebenen Annahmen. Darüber hinaus wurden die Emissionsspektren und Fluoreszenzquantenausbeuten der intensiv festkörperemissiven Verbindungen **11a** und **13a** aufgenommen.

Der Einfluss methylierter Linker sowie unterschiedlich starker stickstoffhaltiger, heterocyclischer Acceptoren auf Phenothiazin-Linker-Acceptor-Linker-Phenothiazin-Verbindungen wurde anhand der Verbindungen **18a**, **18b**, **19a** und **19b** untersucht. Hierzu wurden **18a**, **18b**, **19a** und **19b** mittels einer Buchwald-Hartwig-Kupplung in sehr guten Ausbeuten synthetisiert (Schema 3). Auch die Oxidation beider Phenothiazine von **18a** zu **20** war in moderaten Ausbeuten möglich.

Zusammenfassung

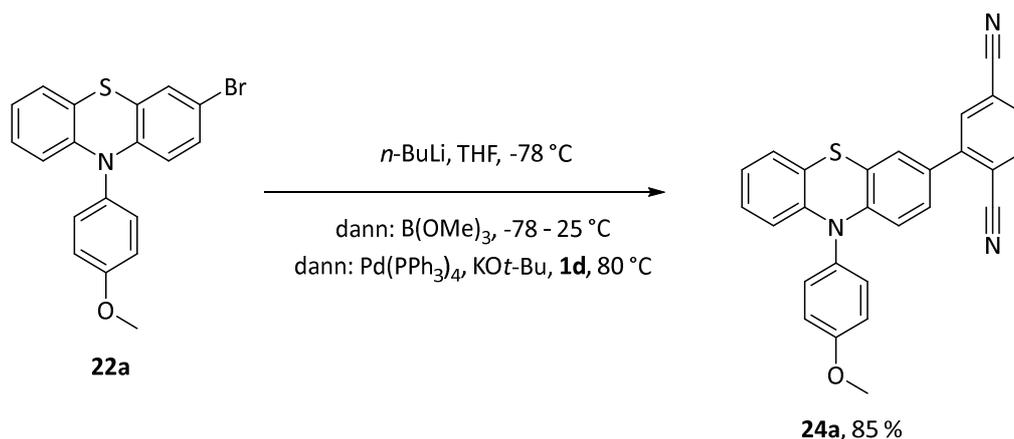


Schema 3. Brom-Lithium-Austausch-Borylierungs-Suzuki-Sequenz (BLEBS) von **8a – b** zu **16a – b** und **17a – b** sowie die Buchwald-Hartwig-Kupplung zu **18a – b** und **19a – b**.

18b ist bereits ein bekannter TADF-Emitter,^[6] sodass vermutlich auch **18a**, **19a** und **19b** TADF-Eigenschaften besitzen. Durch die stärkere Verdrillung wirkt sich der Einbau von Xylo-linkern in **18b** und **19b** in einer hypsochromen Verschiebung der Emission aus. Ebenso verändern Pyrazine die Emission und verschieben sie in den blauen Spektralbereich. Unterstützt werden diese Ergebnisse durch Protonierungsstudien. Zwar sind alle Verbindungen reversibel in Dichlormethan mit Trifluoressigsäure protonierbar, dennoch zeigen nur die phenylverbrückten Verbindungen **18a** und **19a** intensive Emissionsbanden der protonierten Form, da bei Protonierung des Acceptors eine ausreichend starke Kommunikation zwischen Acceptor und Donor möglich ist. Auch zeigen cyclovoltammetrische Messungen, dass Xylo-linker das Oxidationspotential erniedrigen. Weiterführend wurden die Emissionsspektren und Fluoreszenzquantenausbeuten der Verbindungen **18a**, **18b** und **19b** im Festkörper, Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polystyrol (PS) untersucht.

Hierbei verschieben sich die Emissionsspektren in den Polymermatrizen gegenüber der Lösung bathochrom. Ein signifikante Einfluss auf die Fluoreszenzquantenausbeuten ist jedoch nicht zu beobachten. Da **18b** bereits als TADF-Emitter bekannt ist, wurden exemplarisch für die Substanzklasse die TADF-Eigenschaften der strukturell verwandten Verbindung **18a** untersucht und ein experimenteller ΔE_{ST} -Wert von 0.040 eV bestimmt. Der Rückgang der Emissionsintensität bei Sauerstoffanwesenheit unterstützt die Vermutung der Triplett-Beteiligung an der Fluoreszenz.

Weiterhin wurden die *N*-Anisyl-3-Acceptor-Phenothiazine **24** – **38** konstruiert, die durch den Anisylrest bevorzugt in die *intra*-Konformation gezwungen werden. Zunächst wurden Dicyanoacceptoren verwendet und verschiedene 3 und 3,7-Di-substituierte Phenothiazine mittels einer Brom-Lithium-Austausch-Borylierungs-Suzuki-Kupplung (BLEBS) im Ein-Topf-Verfahren synthetisiert (Schema 4). Es wurden sowohl unverbrückte als auch unterschiedlich verlinkte Verbindungen hergestellt. Auch die Oxidation von **24a** zu **25** in moderaten Ausbeuten war möglich. Alle untersuchten Verbindungen sind stark emissionsolvatochrom, sodass die Emissionen demnach einen stark ausgeprägten CT-Charakter besitzen. Die Verbindungen zeigen, anders als die *N*-Acceptor-Phenothiazine, in unpolaren Lösungsmitteln nur ein Emissionsmaximum von vermutlich einem Konformer. Eine Ausnahme bildet das Sulfoxid **25**. Dieses zeigt im Festkörper und in Lösung duale Emission mit jeweils sehr langen Lebenszeiten von bis zu 304 μ s, sodass die Emission RTP oder TADF zugeordnet werden kann. Auch die anderen untersuchten Verbindungen zeigen jeweils im Festkörper und eingebettet im Polymer lange Lebenszeiten von bis zu 282 μ s und zeigen damit entweder RTP oder TADF. Zur Untersuchung möglicher TADF-Eigenschaften wurden jeweils Entgasungsexperimente, DFT-Berechnungen, Tieftemperaturmessungen sowie Messungen der Emissionslebenszeit durchgeführt und die dabei erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich des Emissionsursprungs evaluiert. Zusätzlich wurde der *N*-Anisylrest jeweils durch eine *n*-Hexyl- und Methylgruppe ersetzt. Die Untersuchung der Emissionseigenschaften der Verbindungen in Toluol zeigen einen massiven bathochromen Shift der Emission und somit einen deutlichen Einfluss des *N*-Substituenten auf die photophysikalischen Eigenschaften der 3-Dinitril-Chromophore.



Schema 4. Synthese der *N*-Anisyl-3-Acceptor-Phenothiazine **24**, **26**, **27**, **29** und **31** via BLEBS-Sequenz am Beispiel von **24**.

Zusätzlich wurden die 3-Pyrimidinacceptor- und 3,7-Dipyrimidinacceptor-*N*-Anisyl-Phenothiazine **32a** und **32b** synthetisiert. Ausgehend von **32a** konnten in einer BLEBS-Sequenz die Pyrimidin-Dinitril-Acceptor Verbindung **33** (Abbildung 3).

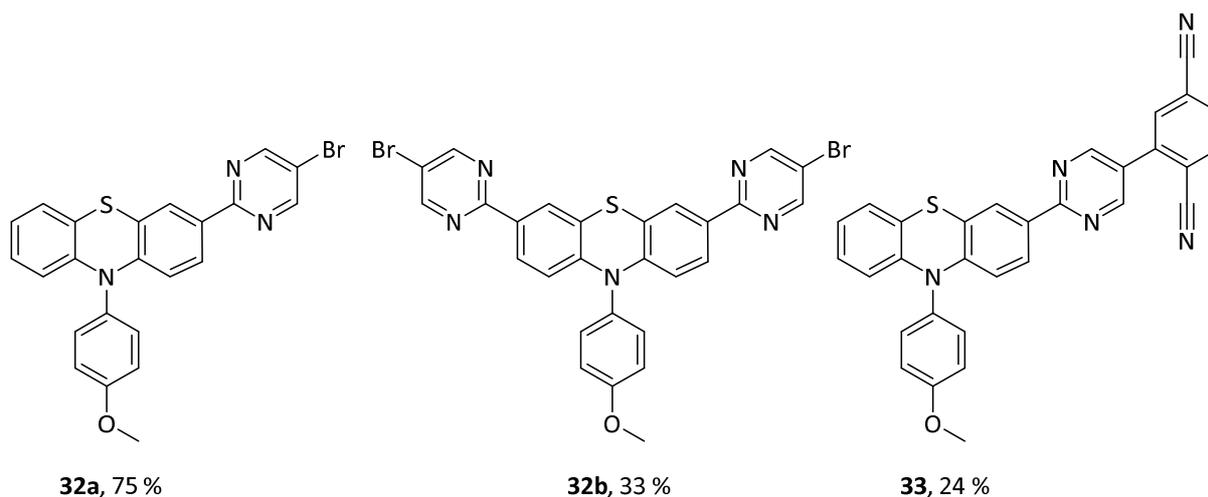


Abbildung 3. Strukturen und Ausbeuten der Synthesen von **32a**, **32b** und **33**.

Anhand einer Kristallstruktur von **32a** konnte die *N*-*intra*-Konformation bestätigt werden. Cyclovoltammetrische Messungen zeigen ein komplexes Oxidationsverhalten der Pyrimidine **32a**, **32b** und **33**. Festkörperemissionsmessungen bestätigen eine geringe Emission (< 1 %) von **33**, während **32a** und **32b** Fluoreszenzquantenausbeuten von 9 – 14 % aufweisen (Abbildung 4a). **32b** zeigt bei Änderung der Anregungswellenlänge zu höheren Anregungsenergien duale Emission, welche das Auftreten von S_1 - neben der eigentlich unüblichen S_2 -Fluoreszenz wahrscheinlich macht. Sowohl im Festkörper als auch in Lösung wird die Emission mit zunehmender Acceptorstärke von **32** zu **33** bathochrom verschoben, wobei **32a** und **32b** sehr ähnliche Emissionseigenschaften besitzen. Alle Verbindungen weisen sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeuten von 45 – 73 % in Lösung auf und

können daher bereits bei Tageslicht als fluoreszierende Verbindungen identifiziert werden. Bei höheren Anregungsenergien zeigen **32a** und **33** in Lösung duale Emission, welche einer S_2 -Emission zugesprochen wird. Der Charge-Transfer (CT)-Charakter der Emission wurde anhand von positiver Emissionssolvatochromie sowie einer Lippert-Mataga-Auswertung zur Ermittlung der Änderung des Dipolmoments $\Delta\mu$ zur Abschätzung der Stabilisierung der S_1 -Zustände mit CT-Charakter in polaren Lösungsmitteln charakterisiert (Abbildung 4b). Die TADF-Untersuchung ergibt verhältnismäßig große experimentell bestimmte ΔE_{ST} -Werte in Toluol von 0.29 eV (**32a**) und 0.41 eV (**32b**) die für ein effizientes rISC zu groß sind.

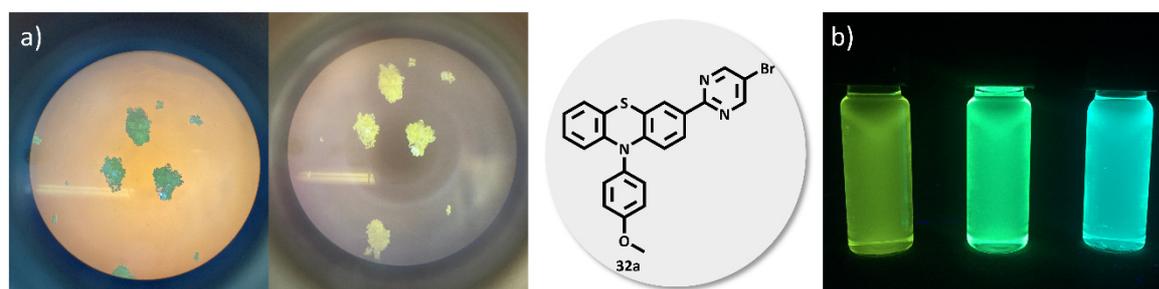


Abbildung 4. a) **32a** im Festkörper unter Mikroskopierlicht sowie UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365$ nm); b) **32a** in Dichlormethan, Toluol, Cyclohexan unter UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365$ nm, $T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L).

32a kann in Lösung reversibel protoniert werden. Die Protonierung geht mit Emissionslöschung sowie einer sehr pH-sensitiven Änderung der Absorptionsfarbe einher. **32a** kann überdies mit mehreren Metallionen Metallkomplexe bilden, deren Absorptions- und Emissionseigenschaften verändert sind.

Neben Pyrimidin-Acceptoren konnten auch Triazin-Acceptoren mit den *N*-Anisyl-Phenothiazin-Donoren verknüpft werden. Die Reaktivität des eingesetzten Trichlortriazins erlaubte eine palladiumfreie Synthese aus der *in situ* generierten lithiierten Spezies **22a** zu **35a**.^[7] Durch den Einsatz verschiedener Nucleophile konnten die Chloratome des Triazins anschließend einfach im Ein-Topf-Verfahren ausgetauscht und die Verbindungen **35b** – **e** in moderaten Ausbeuten erhalten werden. Auch die Oxidation von **35a** – **d** zu den Sulfoxiden **38a** – **d** ist möglich. Darüber hinaus konnte die Synthesesequenz zu **35a** um eine Suzuki-Kupplung im Ein-Topf-Verfahren zu Verbindung **39** erweitert werden. **35a** – **d** zeigen hohe Fluoreszenzquantenausbeuten sowohl in Lösung als auch im Festkörper. Durch die gezielte Substitution kann die Acceptorstärke des Triazins moduliert und daraus resultierend die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften verändert werden. Dabei wird in der Emission ein Farbspektrum von tiefblau bis rot abgedeckt (Abbildung 5).^[7]

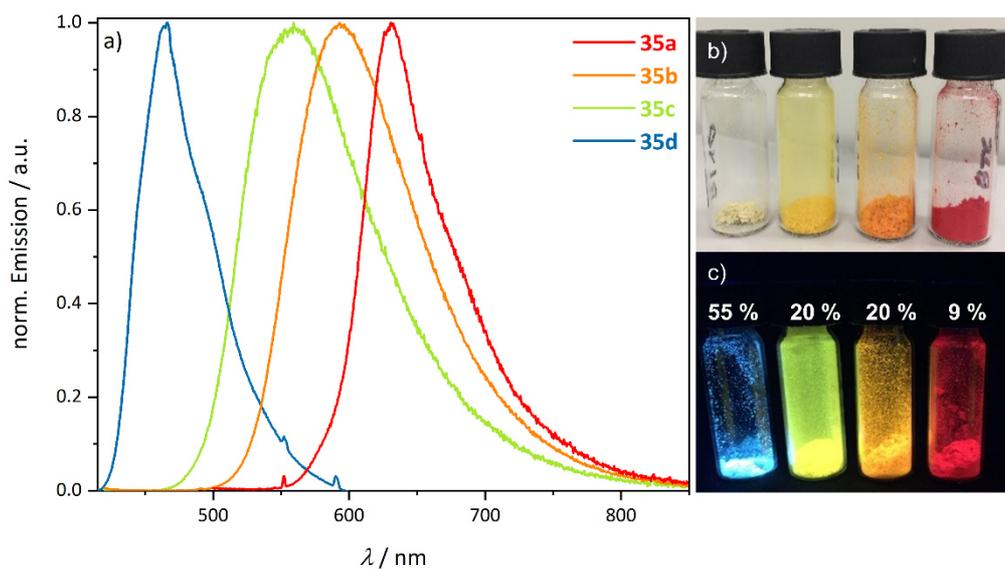


Abbildung 5. a) Emissionsspektren von **35a** – **d** im Festkörper (λ_{exc} (**35a**) = 450 nm, λ_{exc} (**35b**, **35c**) = 400 nm, λ_{exc} (**35d**) = 380 nm); b) Foto von **35a** – **d** im Festkörper unter Tageslicht; c) augenscheinliche Festkörperlumineszenz bei Betrachtung unter UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365$ nm) sowie die dazugehörigen Fluoreszenzquantenausbeuten.^[7]

DFT-Berechnungen wurden eingesetzt, um den Ursprung der optischen Eigenschaften dieser Farbstoffe zu unterstützen und zu erklären. Protonierungsexperimente von **36d** zeigen eine deutliche Verschiebung der spektralen Emission und die Bildung von weißem Licht in bestimmten pH-Bereichen. Abschließend wurden **35a** und **35d** hinsichtlich möglicher TADF-Eigenschaften untersucht.^[7] Hierbei zeigt sich, dass je nach Polarität des Lösungsmittels und Acceptorstärke der Verbindungen TADF-Eigenschaften wahrscheinlich sein könnten.

1.2 Abstract

The present work describes the further development of a promising class of TADF molecules ^[1, 2] as well as their comprehensive photophysical and electrochemical investigation and evaluation with respect to their suitability as TADF (thermally activated delayed fluorescence, TADF) emitters. The origin of the developed systems is the Triphenylamino-based TADF parent system **5b** presented by Sommer in 2015 ^[1, 2] and the phenothiazine-based system **11a** presented in 2017 (Figure 1). ^[3] The individual topics of the work are structured as follows:

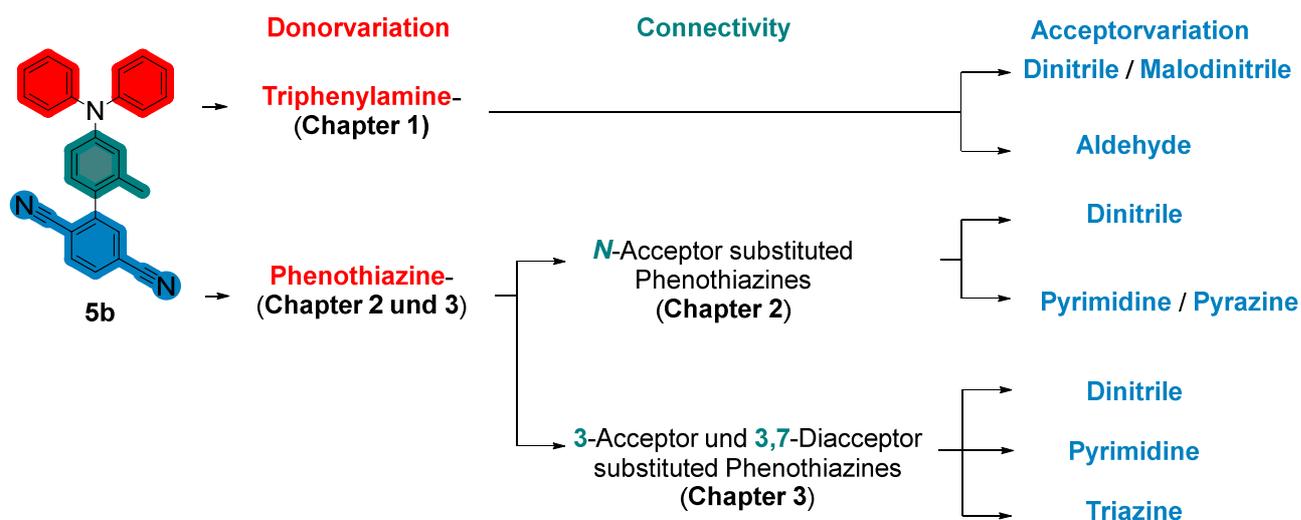


Figure 1. Overview of developed projects starting from the TADF system **5b**.

Chapter 1: Triphenylamino chromophores.

- Establishment of a more efficient synthetic route to the (Sommer) chromophores **5a - e**.
- Further development of Triphenylamino **4e** by acceptor variation and the comprehensive photophysical and electrochemical investigation of systems **6** and **7**.

Chapter 2: *N*-Acceptor phenothiazines

- Variation of a phenothiazine donor *N*-dinitrile acceptor chromophore and the comprehensive photophysical and electrochemical study of system **11a**.
- Pyrimidine- and pyrazine-substituted phenothiazine-*N*-acceptor-phenothiazine systems and the comprehensive photophysical and electrochemical study of systems **18a**, **18b**, **19a** and **19b**.

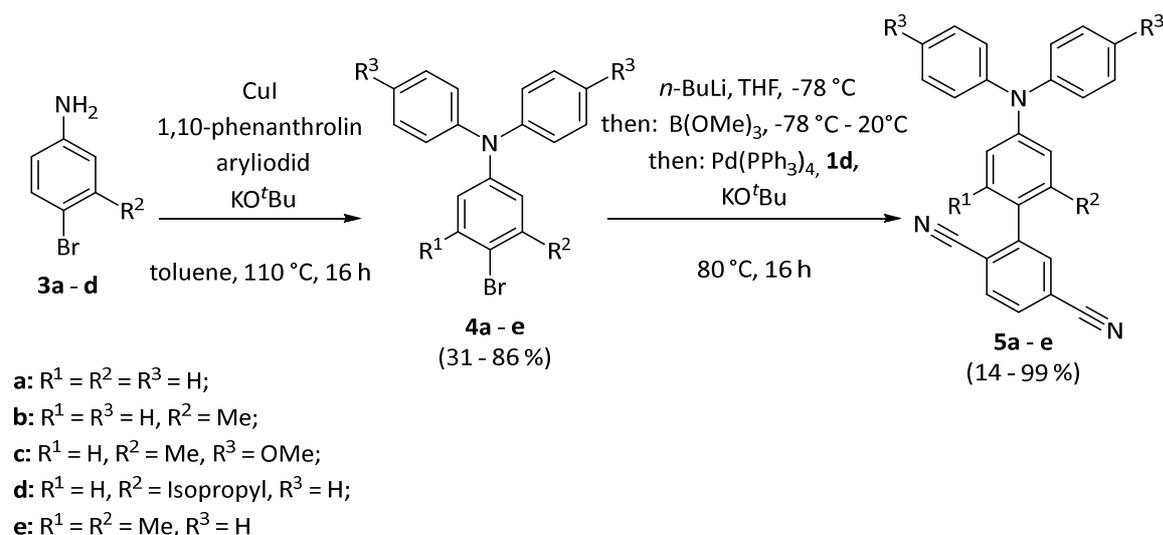
Chapter 3: 3-Acceptor phenothiazines.

- Development of a one-pot synthesis sequence for the synthesis of the 3- dinitrile and 3,7-dinitrile acceptor phenothiazines **24a**, **24b**, **25**, **26a**, **26b**, **27a**, **27b**, **29a**, **29b**, **31a** and **31b**, and the

comprehensive photophysical and electrochemical investigation of systems **24a**, **24b**, **25**, **29a** and **29b**.

- Pyrimidine systems **32a**, **32b** and **33** and the triazine systems **35a - e** and **38a - d** as acceptor variations of the 3- and 3,7-substituted *N*-anisyl phenothiazines, as well as the comprehensive photophysical and electrochemical investigation of these systems.

First, a more efficient synthetic route to chromophores **5a - e** was developed and the yields of the syntheses of **5a - d** were significantly increased in each case (Scheme 1).



Scheme 1. Ullmann-coupling of **3a - e** and BLEBS-sequence of **4a - e** towards chromophores **5a - e**. [2, 4]

Since **5b** is already known as a TADF system, [1] photophysical properties of chromophores **5a - e** should be investigated in detail in various interdisciplinary GRK collaborations and new fields of application of the chromophores should be explored. For example, the compounds exhibit positive emission solvatochromism and different emission colors depending on the solvent. In the solid state, different emission colors can be observed depending on the morphology. By mortaring the crystalline form, a mixed color can be obtained (Figure 2).

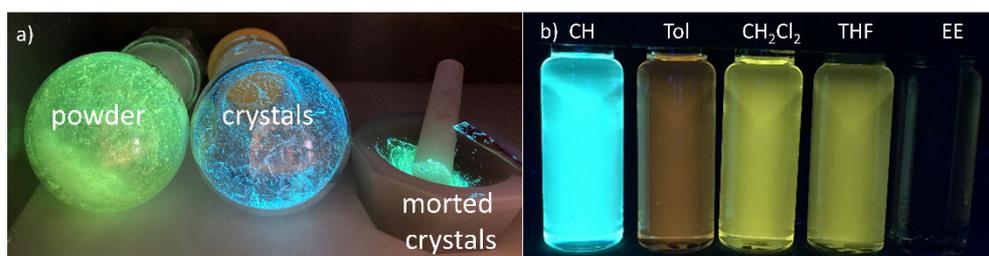
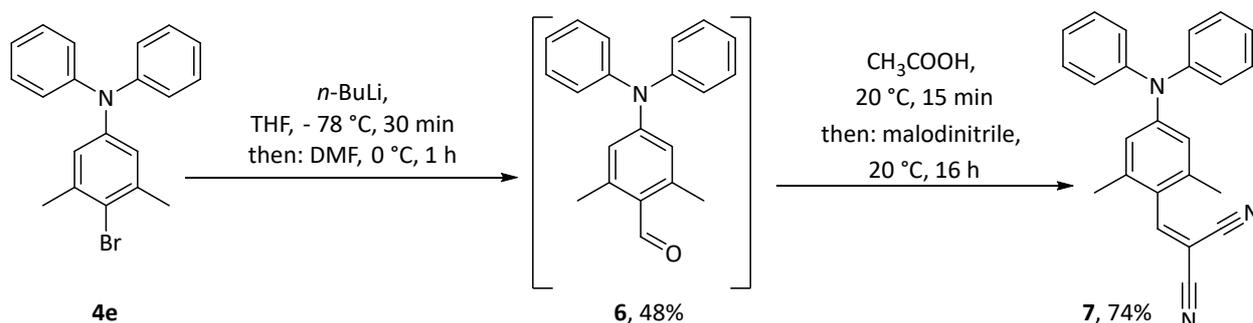


Figure 2. a) Powdered and crystalline **5d**, as well as mortared crystals of **5d** under UV-light ($\lambda_{exc} = 365$ nm); **b)** **5b** in cyclohexane, toluene, dichloromethane, tetrahydrofuran und ethyl acetate (from left to right) under UV-light ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, $\lambda_{exc} = 365$ nm).

For **4e**, intense emission is present in the solid state and in solution, so starting from **4e**, chromophores **6** and **7** were constructed by varying the acceptor (Scheme 2).



Scheme 2. Synthesis of **6** und **7** starting from **4e**.

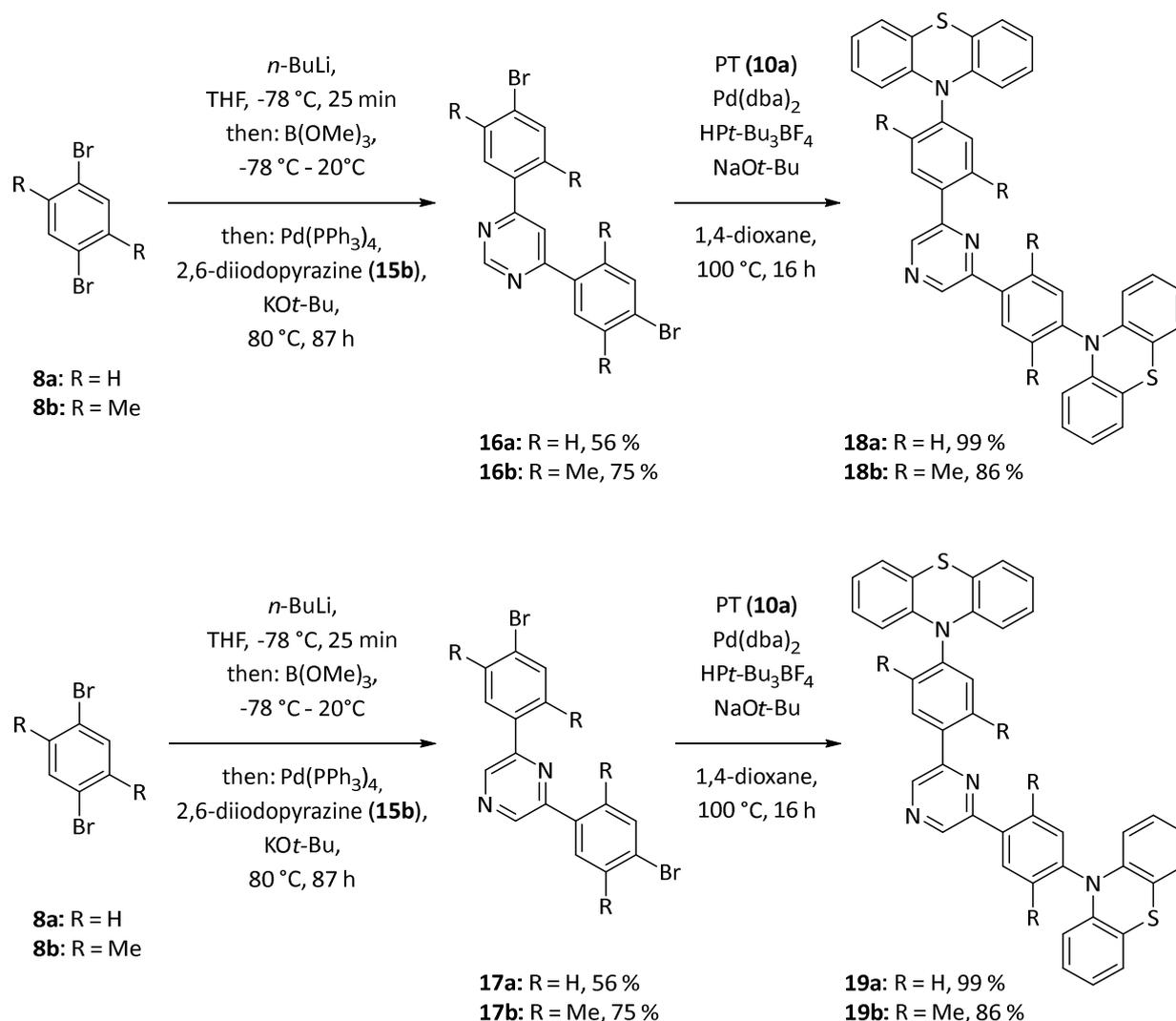
4e, **6**, and **7** were subsequently studied photophysically. **4e** shows dual emission in solution. Lifetime studies in solution indicate that the dual emission is caused by the appearance of two fluorescence from different excited singlet states (S_1 and S_2). **4e** is weakly emissive in solution but shows a high quantum yield of 32% in the solid state and a long lifetime of emission extending into the ms range. It is possible that this long-lived emission originates from room temperature phosphorescence (RTP) or TADF. Gated emission spectra indicate that the long-lived emission may be a fluorescence phenomenon (TADF). The emission is in the blue-green region at 503 nm could be of interest for future OLED emitters. **6** shows high quantum yields in solution, film and solid state with emission in the blue-green region. Initial spectroscopic measurements show lifetimes in the μs range in dichloromethane and are a clear indication of RTP or TADF. According to orientational quantum chemical calculations, participation of T_2 is possible in this process. Moreover, the compound is reversibly protonatable and selective towards complexation with gold ions (Au^+). Aggregation can be used to modify the emission properties in solution. Almost no emission in the solid state and low quantum yields between 3 - 11% in solution characterize compound **7**, which emits in the yellow-orange region in solution. **7** shows dual emission and is an example of a possible twisted intramolecular charge transfer (TICT) chromophore with long lifetimes in dichloromethane indicative of RTP or TADF.

The previously reported compound **11a**^[3] was re-synthesized and photophysically investigated in this work. Starting from **11a**, efficient synthetic routes to the corresponding sulfoxide **12** as well as the dibrominated species **13a** were additionally developed.

The photophysical study of **11a** disclosed that **11a** emits differently in solvents of different polarity. Moreover, in toluene, a dual emission behavior was revealed, which was identified as the two possible *extra*- and *intra*-conformers by quantum chemical calculations and literature comparison.^[5]

Going further, the bathochromic emission band in toluene was assigned to the presumably TADF-active *intra*-conformer. Quantum chemical calculations and degassing experiments in toluene support the previously described assumptions. In addition, the emission spectra and fluorescence quantum yields of the intensely solid-state emissive compounds **11a** and **13a** were recorded.

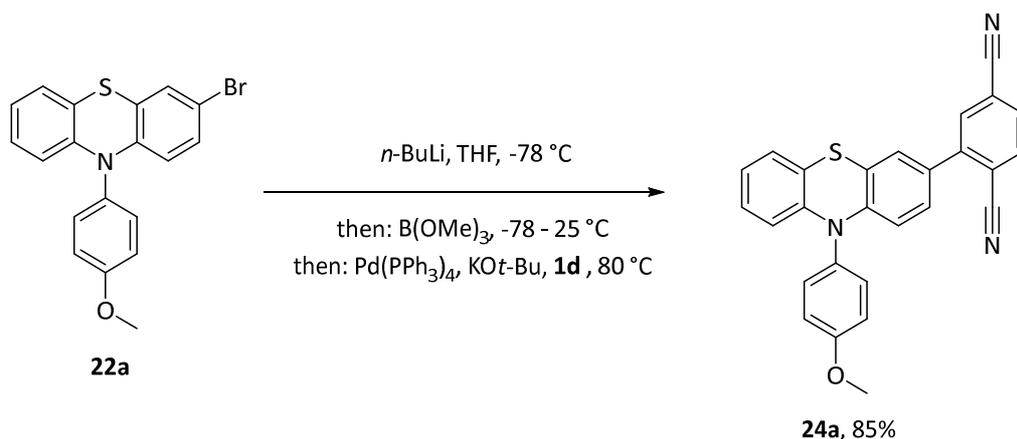
The influence of methylated linkers as well as different strengths of nitrogen-containing heterocyclic acceptors on phenothiazine-linker-acceptor-linker-phenothiazine compounds was investigated using compounds **18** and **19**. For this purpose, **18** and **19** were synthesized in very good yields using a Buchwald-Hartwig coupling (Scheme 4). The oxidation of **18a** was also possible in moderate yields.



Scheme 3. Bromine-lithium-exchange-borylation-Suzuki sequence (BLEBS) of **8a – b** to **16a – b** and **17a – b** as well as the Buchwald-Hartwig coupling toward **18a – b** and **19a – b**.

18b is already a known TADF emitter,^[6] so presumably **18a**, **19a**, and **19b** also have TADF properties. Due to the stronger twisting, the incorporation of xylene linkers in **18b** and **19b** shifts the emission hypsochromically. Similarly, pyrazines alter the emission and shift it to the blue spectral region. These results are supported by protonation studies. Although all compounds are reversibly protonable in dichloromethane with trifluoroacetic acid, only the phenyl-bridged compounds **18a** and **19a** show intense emission bands of the protonated form, since sufficiently strong communication between acceptor and donor is possible upon protonation of the acceptor. Also, cyclovoltammetric measurements show that xylene linkers lower the oxidation potential. Further, the emission spectra and fluorescence quantum yields of compounds **18a**, **18b** and **19b** in the solid state, polymethyl methacrylate (PMMA) and polystyrene (PS) were investigated. Here, the emission spectra in the polymer matrices shift bathochromically with respect to the solution. However, no significant effect on the fluorescence quantum yields was observed. Since **18b** is already known as a TADF emitter, the TADF properties of the structurally related compound **18a** were investigated as an example for the substance class and an experimental ΔE_{ST} value of 0.040 eV was determined. The decrease in emission intensity in the presence of oxygen supports the assumption of triplet involvement in fluorescence.

Furthermore, *N*-anisyl-3-acceptor phenothiazines **24** - **38** were constructed, which are preferentially forced into *intra*-conformation by the anisyl moiety. Initially, dicyanoacceptors were used and various 3 and 3,7-di-substituted phenothiazines were synthesized using a bromine-lithium exchange borylation Suzuki coupling (BLEBS) one-pot procedure (Scheme 4). Both unbridged and differentially linked compounds were prepared. Oxidation of **24a** to **25** in moderate yields was also possible. All of the compounds studied are strongly emission solvatochromic, so the emission consequently has a strongly pronounced charge transfer (CT) character. The compounds, unlike the *N*-acceptor phenothiazines, show only one emission maximum of presumably one conformer in nonpolar solvents. An exception is sulfoxide **25**, which shows dual emission in the solid state and in solution, each with very long lifetimes of up to 304 μ s, so that the emission can be assigned to RTP or TADF. The other compounds investigated also show long lifetimes of up to 282 μ s in each case in the solid state and embedded in the polymer, and thus exhibit either RTP or TADF. To investigate possible TADF properties, degassing experiments, DFT calculations, low-temperature measurements, and emission lifetime measurements were performed in each case, and the results obtained were evaluated with respect to the emission origin. In addition, the *N*-anisyl substituent was replaced by an *n*-hexyl and methyl group in each case. The investigation of the emission properties of the compounds in toluene show a massive bathochromic shift of the emission and thus clearly influence the photophysical properties of the 3-dinitrile chromophores.



Scheme 4. BLEBS sequence towards **24** as an exemplary synthesis of 3-nitrile- und 3,7-dinitrile-compounds **24**, **26**, **27**, **29** and **31**.

In addition, the 3-pyrimidine acceptor and 3,7-dipyrimidine acceptor *N*-anisyl phenothiazines **32a** and **32b** were synthesized. Starting from **32a**, the pyrimidine dinitrile acceptor compound **33** was accessed by BLEBS sequence as well as the oxidation towards **34** (Figure 3).

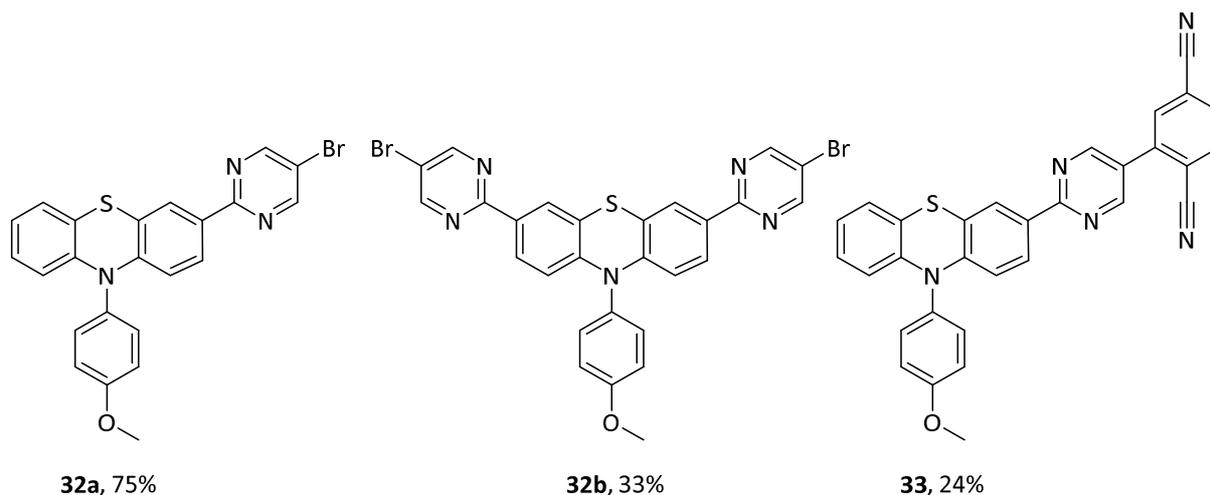


Figure 3. Structure formula of **32a**, **32b** und **33**.

Based on a crystal structure of **32a**, the *N*-*intra* conformation was confirmed. Cyclo voltammetry measurements show a complex oxidation behavior of the pyrimidines **32a**, **32b** and **33**. Solid-state emission measurements confirm a low emission (< 1%) of **33** while **32a** and **32b** show fluorescence quantum yields of 9 - 14% (Figure 4a). **32b** shows dual emission when the excitation wavelength is changed to higher excitation energies, which makes the occurrence of S_{1-} besides the actually unusual S_2 -fluorescence likely. Both in the solid state and in solution, the emission is shifted from **32** to **33** bathochromes with increasing acceptor strength, with **32a** and **32b** having very similar emission characteristics. All compounds exhibit very high fluorescence quantum yields of 45-73% and can therefore be identified as fluorescent compounds even in daylight. At higher excitation energies, **32a**

and **33** show dual emission in solution, which is attributed to S_2 emission. The charge-transfer (CT) character of the emission was characterized using positive emission solvatochromism as well as a Lippert-Mataga evaluation to determine the change in dipole moment $\Delta\mu$ to estimate the stabilization of the S_1 states with CT character in polar solvents (Figure 4b). The TADF investigation yields relatively large experimentally determined ΔE_{ST} values in toluene of 0.29 eV (**32a**) and 0.41 eV (**32b**) that are too large for efficient rISC.

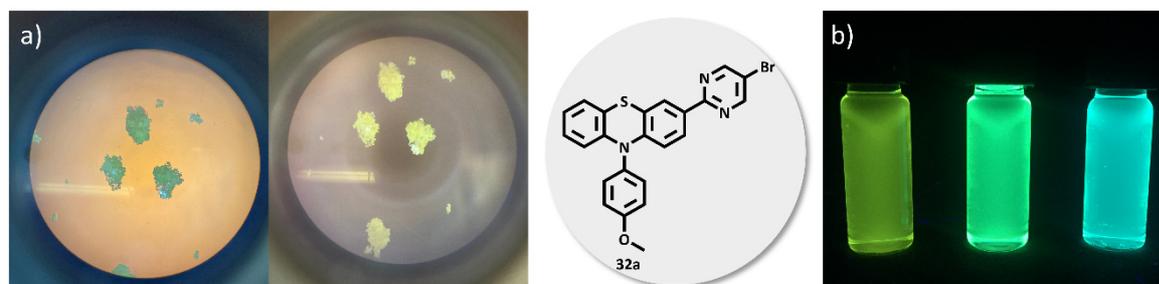


Figure 4. a) **32a** in solid state under microscopy light and UV-light ($\lambda_{exc} = 365$ nm); b) **32a** in dichloromethane, toluene, cyclohexane under UV-light ($\lambda_{exc} = 365$ nm, $T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L).

32a can be reversibly protonated in solution. Protonation is accompanied by emission löschung as well as a very pH-sensitive change in absorption color. Moreover, **32a** can form metal complexes with several metal ions, whose absorption and emission properties are altered.

In addition to pyrimidine acceptors, triazine acceptors could also be linked to the *N*-anisyl phenothiazine donors. The reactivity of the trichlorotriazine used allowed a palladium-free synthesis from the in situ generated lithiated species **22a** to **35a**.^[7] By using different nucleophiles, the chlorine atoms of the triazine were subsequently easily exchanged in a one-pot procedure and compounds **35b** - **e** were obtained in moderate yields. The oxidation of **35a** - **d** to the sulfoxides **38a** - **d** is also possible. In addition, the synthetic sequence to **35a** could be extended to include a Suzuki coupling in a one-pot procedure to give compound **39**. **35a** - **d** show high fluorescence quantum yields both in solution and in the solid state. Targeted substitution can modulate the acceptor strength of the triazine and consequently alter the photophysical and electrochemical properties. This covers a color spectrum from deep blue to red in the emission (Figure 5).^[7]

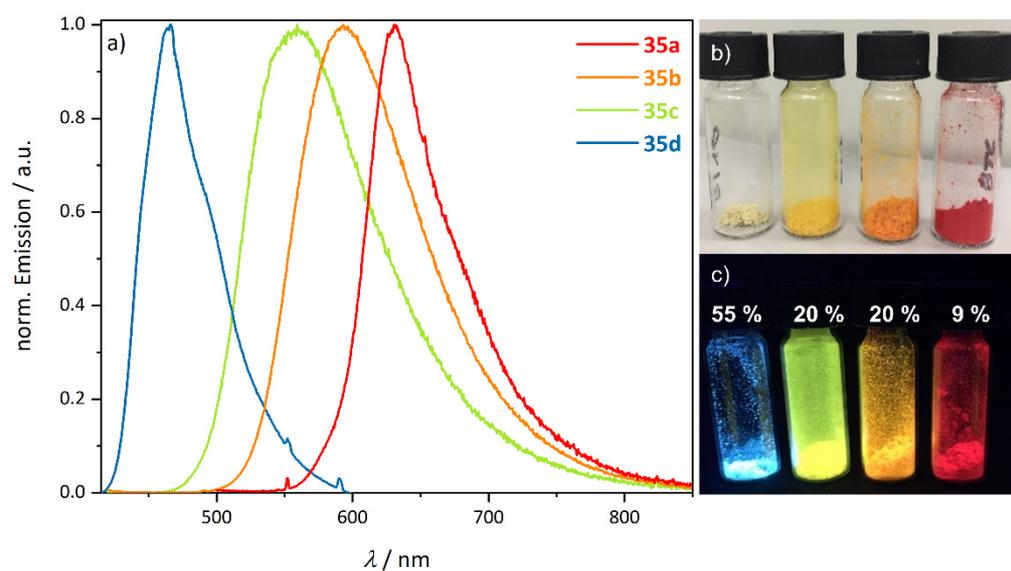


Figure 5. a) Emission spectra of **35a – d** in solid state (λ_{exc} (**35a**) = 450 nm, λ_{exc} (**35b**, **35c**) = 400 nm, λ_{exc} (**35d**) = 380 nm); b) Photography of **35a – d** in solid state under daylight; c) apparent luminescence in the solid state under UV-light (λ_{exc} = 365 nm) and fluorescence quantum yields. ^[7]

DFT calculations were used to support and explain the origin of the optical properties of these dyes. Protonation experiments of **36d** show a clear shift in spectral emission and the formation of white light in certain pH ranges. Finally, **35a** and **35d** were investigated with respect to possible TADF properties. ^[7] This shows that depending on the polarity of the solvent and acceptor strength of the compounds, TADF properties could be likely.

2 Einleitung und Aufgabenstellung

2.1 Der Mensch und das Licht – von der Kulturgeschichte bis zur Quantenmechanik

Sonnenlicht ist ein zentrales Steuerelement vieler biochemischer Prozesse in Lebewesen. ^[8-14] Einer der bekanntesten lichtinduzierten physiologischen Prozesse ist die in Pflanzen ablaufende Photosynthese. ^[8-10, 15, 16] Auch in Säugetieren finden eine Vielzahl lichtgesteuerter Reaktionen statt. ^[11-13] Beispielsweise wird das zum Leben wichtige Cholecalciferol (Vitamin D₃) im Menschen unter Einwirkung von UVB-Strahlung (290 – 315 nm) aus 7-Dehydrocholesterol synthetisiert (Abbildung 6). ^[11]

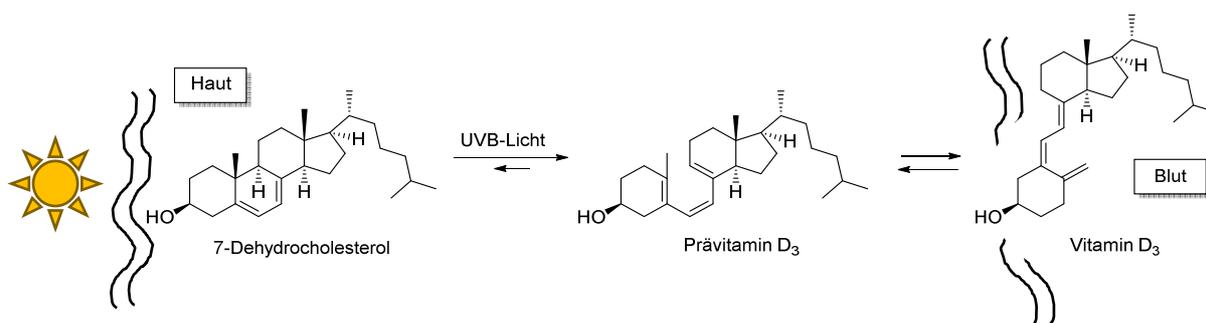


Abbildung 6. Schematische Darstellung der lichtinduzierten Bildung von Vitamin D₃ in der menschlichen Haut (angelehnt an Figure 2 ^[11]).

Neben der positiven Wirkung des Lichts sind auch schädliche Wirkungen auf Körper und Gesundheit des Menschen bekannt. ^[17, 18] Zwar sind die Mechanismen der Entstehung von Hautkrebs nicht vollständig aufgeklärt, dennoch ist heute gesichert, dass insbesondere UV-Strahlung an der Entstehung einiger Hautkrebsarten maßgeblich beteiligt ist. ^[19, 20] Neben dem natürlichen Sonnenlicht kann auch künstlich erzeugtes Licht und elektromagnetische Strahlung aus anderen natürlichen Quellen auf Lebewesen einwirken. ^[21, 22] So ist es nachvollziehbar, dass die künstliche Gewinnung von Licht eng mit der Kulturgeschichte der Menschheit verwoben ist. Die Bändigung des Feuers im Paläolithikum gilt hierbei als erster Meilenstein unter anderem in der Geschichte der künstlichen Lichterzeugung (Abbildung 7). ^[23] Erst durch die Nutzung des Feuers zur Nahrungszubereitung waren dem Menschen eine Vielzahl bekömmlicherer und leichter zu verdauende Nahrungsmittel zugänglich. Als Konsequenz stieg die Energieaufnahme und damit einhergehend setzte die Vergrößerung des Gehirns ein. ^[24] Jahrtausende lang nutzten die Menschen verschiedene Kerzenwaxe, Öle und Gas für Lampen und Fackeln zur künstlichen

Lichterzeugung. ^[23, 25-27] Eine grundlegende Veränderung des Lebens der Menschen ging im 19. Jahrhundert mit der Entdeckung der Elektrizität und der daraufhin einsetzenden Technisierung in allen Lebensbereichen einher. ^[28, 29] Erstmals wurde eine nicht natürliche, elektrische Lichtquelle entwickelt – die Glühbirne. ^[30] Ihr Wirkungsgrad von ca. 5 % ist gering, denn sie gibt einen Großteil ihrer Energie als Wärme und nicht in Lichtform ab. ^[31] Mit der zunehmenden Technisierung und Elektrifizierung der Welt sind heutzutage elektrisch betriebene Lichtquellen mit deutlich höheren Wirkungsgraden in allen Bereichen des täglichen Lebens zu finden. Die 1962 erstmals vorgestellte Leuchtdiode (LED) gilt heutzutage als moderne, zukunftsfähige, nicht natürliche Lichtquelle und hat sich in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens etabliert. ^[32, 33] Das Funktionsprinzip der LED beruht auf der Emission von Licht eines anorganischen Halbleitermaterials. Ein großer Vorteil der LEDs gegenüber den herkömmlichen Lichtquellen ist neben der deutlich besseren Energieeffizienz durch einen sehr geringen Stromverbrauch und eine hohe Lichtausbeute auch die lange Lebensdauer der LED-Devices. Mit ihrer kleinen und leichten Bauweise können LEDs in einer Vielzahl elektronischer Geräte effizient verbaut werden, sodass man LEDs heutzutage unter anderem in Fernseh-, Handy- und Uhrendisplays, Autoscheinwerfern sowie in Straßen- und Raumbelichtung findet. Lange Zeit waren LEDs auf die Farben grün und rot begrenzt. ^[32] Blaue LEDs waren zunächst technisch nicht umsetzbar und so wurde die Entwicklung effizienter blauer LEDs 2014 mit dem Nobelpreis für Physik an Isamu Akasaki, Hiroshi Amano und Shuji Nakamura gewürdigt. ^[34] Eine noch effizientere und zukunftsweisendere Variante der LED ist die Organische Leuchtdiode (OLED). ^[32, 35-37] In ihr ist der Emitter durch einem organischen Chromophor ersetzt. ^[36] Dadurch können noch kostengünstiger leichtere Devices hergestellt werden, die mit ihrer noch dünneren und flexiblen Baustruktur ein noch breiteres Anwendungsspektrum adressieren. ^[37] Da sie mittels moderner Spin-Coating- oder Druck-Verfahren hergestellt werden können, sind sie sehr einfach, kostengünstig und in großer Stückzahl produzierbar. ^[38-40] In modernen Displays verarbeitet bestehen OLEDs mit einer verbesserten Bildqualität durch noch brillantere Farben, stärkere Helligkeit und stärkere Kontraste, da sie einen vollständig schwarzen Bildschirm ohne Hintergrundstrahlung erlauben. ^[3, 41, 42]

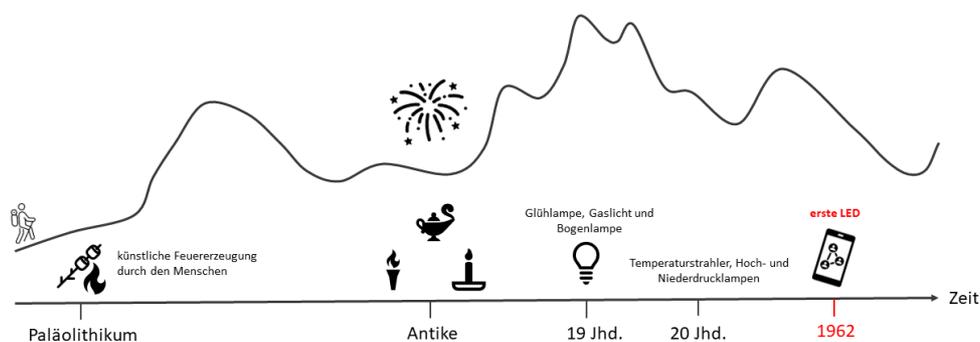


Abbildung 7. Schematische Darstellung der Nutzung und Entwicklung von Lichtquellen im Laufe der Menschheitsgeschichte dargestellt an einem menschlichen Wanderer, der eine Bergkette durchwandert.

Mit der Nutzbarmachung von Lichtquellen entwickelte sich auch das Streben nach dem Verständnis von Licht. ^[43] Dabei war die Auseinandersetzung mit der Theorie des Lichts über die Jahrhunderte hinweg sehr eng mit dem technischen Fortschritt und der Entwicklung moderner Wissenschaften verwoben. Die erste bekannte lichtnutzende Technik ist die Sonnenuhr, welche bereits 1300 v.Chr. im alten Ägypten verwendet wurde. ^[44] Mit dem Leuchtturm von Alexandria wurde in der Antike eine feuerbetriebene Navigationstechnik weltberühmt und bewundert. ^[45] Ein erstes Verständnis der Lehre des Licht – der Optik – reicht bis in die Antike zurück. Ebenfalls in Alexandria beschreibt der Mathematiker Euklid (ca. 300 v.Chr.) die gradlinige Lichtausbreitung. In seiner Vorstellung gehen die Lichtstrahlen allerdings nicht von der Lichtquelle sondern vom Auge aus. Auch das Reflexionsgesetz und der Zusammenhang zwischen der Größe eines Gegenstandes und dem Sehwinkel wurden von ihm erstmals niedergeschrieben. ^[46] Die Suche nach einem Verständnis von Licht und dessen Zusammensetzung hat über die Jahrhunderte hinweg viele wichtige Entdeckungen vorangetrieben und somit die moderne Physik mitgeformt. Im 17. Jahrhundert entwickelten sich unterschiedliche Auffassungen von der Natur des Lichts. Francesco Maria Grimaldi (1618 – 1663) formulierte erstmals die Beugung und Interferenz von Licht und vermutete daraufhin, dass die Lichtausbreitung wellenartig ist. ^[43, 46, 47] Isaac Newton hingegen vermutete kurze Zeit später einen andersartigen Charakter des Lichts. Er ist im 17. Jahrhundert der Erste, der die Zerlegung von weißem Licht mit Hilfe eines Prismas in seine verschiedenen Spektralfarben beschreibt. Seiner Annahme zufolge ist Licht aus kleinen Partikeln aufgebaut. Seine gesammelten Erkenntnisse hat er in seinem Werk: „Optik oder eine Abhandlung über die Reflexion, Brechung, Krümmung und die Farben des Lichtes“ niedergeschrieben. Er gilt damit als einer der Hauptbegründer der Optik. ^[43, 46] Christiaan Huygens (1629 – 1695) entwarf hingegen kurze Zeit später das Wellenmodell des Lichts – auch Huygenisches Prinzip genannt. Für ihn kann die Reflexion, Brechung und Beugung von Licht nur durch einen Wellencharakter des Lichts erklärt werden. ^[43, 46] Interferenzexperimente von Thomas Young (1773 – 1829) und Augustin Jean Fresnel (1788 – 1827) unterstützen und erweiterten die Wellentheorie des Lichts. ^[43, 46] Durch die Entdeckung des Elektromagnetismus und elektromagnetischer Wellen wurde durch James Clerk Maxwell (1831 – 1879) Licht als elektromagnetische Welle beschrieben. ^[43, 46] Mit dem Plank'schen Strahlungsgesetz wurde 1900 von Max Planck (1858 – 1947) ein Gesetz vorgestellt, dass die Intensitätsverteilung abgestrahlter elektromagnetischer Energie eines schwarzen Strahlers in Relation zu der Wellenlänge bzw. Frequenz der Strahlung und der Temperatur des Körpers setzt und erstmals der Energieaustausch von elektromagnetischer Strahlung in Form von diskreten Energiepaketen, den Photonen, postuliert. Zur Beschreibung der Energiequantelung wurde das Planck'sche Wirkungsquantum h als Konstante eingeführt. Mit der von ihm postulierten Beziehung zwischen Energie der Strahlung E mit der Frequenz ν (Gleichung 1) gilt er als Begründer der modernen Quantenmechanik. ^[43, 46]

$$E = h * \nu \quad (1)$$

Auf dieser Erkenntnisgrundlage untersuchte Albert Einstein (1879 – 1955) den von ihm benannten Photoelektrischen Effekt. Hierbei untersuchte er die beschleunigte Entladung einer elektrisch aufgeladenen Zinkplatte, wenn diese mit Licht bestrahlt wird. Er erkannte, dass höherfrequentes, energiereicheres Licht die Entladung stärker beschleunigt als niederfrequentes, energieärmeres Licht und folgerte daraus, dass Licht keine Welle, sondern aus Teilchen, den Lichtquanten oder Photonen genannt, besteht und dass Licht nicht nur wie von Planck beschrieben Licht in Form von diskreten Energiepaketen abgeben, sondern auch aufnehmen kann. ^[43, 46]

Diese unterschiedliche Charakteristik des Lichts, einerseits als Lichtwelle und andererseits als Lichtteilchen aufzutreten, wurde durch den Compton-Effekt 1922 weiter präzisiert. Arthur Compton bestrahlte dabei Röntgenphotonen, die eine diskrete Energie und einen bestimmten Impuls besaßen, mit Elektronen. Er beobachtete, dass ein Teil der Energie und des Impulses des Photons dabei auf das Elektron übertragen werden und deutet dies als einen elastischen Stoß zwischen einem Photon und einem Elektron. ^[43, 46] Durch Louis de Broglie (1892 – 1987) wurde 1924 der duale Charakter von Licht im Welle-Teilchen-Dualismus festgelegt (Gleichung 2). ^[43, 46]

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2)$$

Die oben beschriebenen Erkenntnisse waren wichtige Errungenschaften für die Entwicklung der 1925 vorgestellten auf kleinen Skalen universell geltenden Quantenmechanik. Sie macht die mathematische Beschreibung der dualen Eigenschaften des Lichts erst möglich und ist bis heute ein grundlegendes theoretisches Werkzeug für die Entwicklung moderner Technologien. ^[43, 46]

2.2 Organische Leuchtdioden (OLEDs)

2.2.1 Funktionsprinzip und Aufbau einer OLED

Mit der Entdeckung der Elektrolumineszenz von Festkörpern 1936 durch Georges Destriau wurde der Grundstein für die Entwicklung der Molekularen Elektronik gelegt. ^[48] Zusammen mit der in den 1950er und 1960er Jahren beginnenden systematischen Erforschung der Elektro-(photo)lumineszenz und der elektronischen Leitfähigkeit organischer und anorganischer Verbindungen wurden die theoretischen Voraussetzungen für die Entwicklung der Organischen Elektronik zugänglich gemacht. ^[49-54] Nach der Entwicklung der LED im Jahr 1962 ^[33] wurde 1987 die erste rein organische Leuchtdiode vorgestellt. ^[36] Organische Leuchtdioden sind kleine elektronische Devices, deren Funktionsprinzip darauf beruht, dass beim Anlegen einer elektrischen Spannung aus einer halbleitenden organischen Emitterschicht (emissiv layer, EML) Licht emittiert wird. ^[54, 55] Das emittierende Material ist klassischer Weise auf Basis kleiner Chromophore aufgebaut (Small molecule OLED, SmOLED). ^[54, 55] Es kann darüber hinaus auch aus einer emittierenden durchgängigen Polymerschicht mit Halbleitereigenschaften (PLED) beschaffen sein. ^[54, 55] Im einfachsten Aufbau enthält eine OLED zwei Elektroden, die Anode und Kathode, sowie einer zwischen den Elektroden befindliche Emitterschicht. ^[54-56] Bei Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen den beiden Elektroden werden an der Anode Löcher ins HOMO und an der Kathode Elektronen ins LUMO injiziert. ^[54, 55] Die einzelnen Schichten einer OLED sind dabei nacheinander auf ein transparentes Substrat, meistens Glas oder Kunststoff, aufgetragen. Direkt auf dem transparenten Substrat ist die transparente Anode aufgedampft. Sie besteht in der Regel aus Indium-Zinn-Oxid (ITO). ^[54, 55] Für die Kathode, an der die Elektroneninjektion stattfindet, werden Metalle oder Metall-Legierungen mit einer geringen Elektronenaustrittsarbeit verwendet. Häufig eingesetzt werden hierfür Metalle wie Calcium, Aluminium, Ytterbium und Lithium aber auch Metalllegierungen wie Magnesium-Silber-Legierungen. ^[54, 55] In der Emitterschicht befindet sich der emittierende Chromophor. Man unterscheidet Emitterschichten, in denen der Chromophor in eine (Polymer-)Matrix eingebettet ist, und Emitterschichten, die aus einer durchgängigen Farbstoffschicht bestehen. ^[54-56] Moderne OLEDs besitzen für einen verbesserten Ladungsfluss ein oder mehrere Lochleiter- (hole transport layer, HTL) und Elektronenleiterschichten (electron transport layer, ETL) sowie Blockschichten, die einen gerichteten Ladungsfluss gewährleisten sollen. ^[54, 55] In den Leiterschichten findet die Ladungsinjektion statt. Die Blockschichten verhindern eine Ladungsmigration über die gewünschte Schicht hinaus. Für einen gerichteten Ladungsfluss müssen die einzelnen Schichten sorgfältig ausgewählt werden. Die Elektronenleiterschicht wird so gewählt, dass ihr LUMO energetisch angehoben und in der Lochleiterschicht das HOMO energetisch abgesenkt ist. ^[54, 55] Üblicherweise bestehen die Elektronen-, Lochleiter- und Blockschichten aus organischen Molekülen mit

konjugierten π -Systemen deren HOMO und LUMO genau bekannt sind. ^[54, 55] Da eine Vielzahl an organischen Materialien in der Entwicklung von OLEDs verwendet werden, soll an dieser Stelle auf einschlägige Literatur zur Übersicht möglicher Materialien verwiesen werden. ^[55-58] Durch den induzierten Spannungsgradienten zwischen den Schichten beginnen die injizierten Ladungsträger in die Emitter-Schicht zu wandern. Dabei werden die Elektronen vom LUMO eines Moleküls ins LUMO eines Nachbarmoleküls abgegeben, reduzieren also ihren Nachbarn und bilden jeweils ein Radikalanion. Durch die Übertragung der Elektronenlöcher vom HOMO eines Moleküls zum HOMO des Nachbarmoleküls entsteht entsprechend eine zum Radikalkation oxidierte Spezies. ^[54] Dieses kaskadenartige „Hüpfen“ von Ladungen, auch hopping genannt, führt zu einem aufeinander Zubewegen der Ladungen (Abbildung 8). ^[59-61]

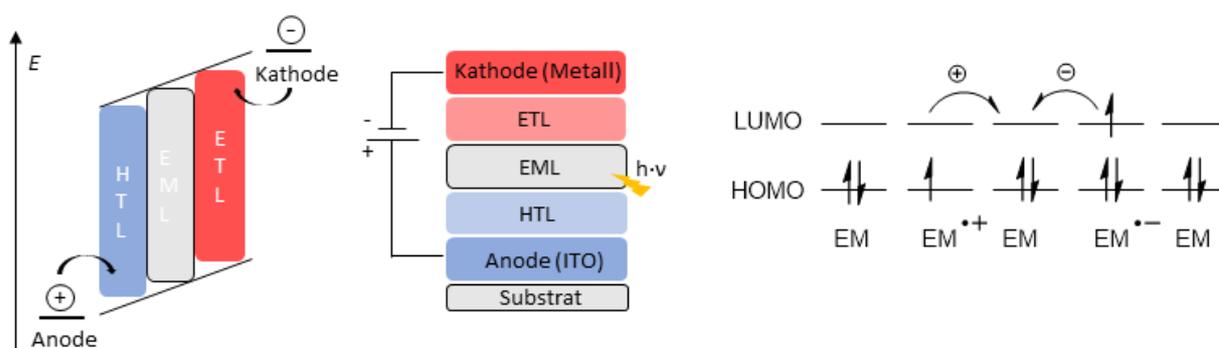
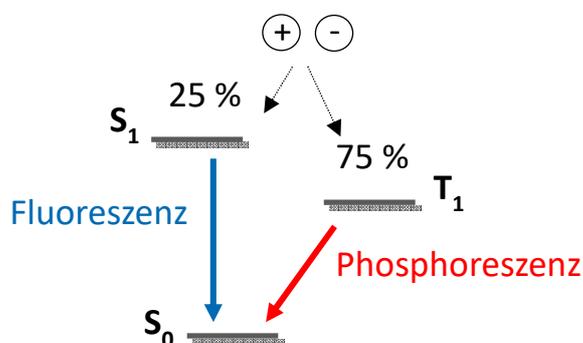


Abbildung 8. Schematischer Aufbau einer OLED mit ihren Schichten sowie des Leitfähigkeitsprinzips der Ladungsträger (hopping). ^[54-57, 62]

Treffen Elektron und Elektronenloch in der Emitter-Schicht aufeinander können diese rekombinieren und ein Exziton bilden. Bei dieser elektronischen Anregung entstehen nach der relativen Spinstatistik zu 25 % Singulett-Exzitonen und zu 75 % Triplett-Exzitonen. Zerfallen diese strahlend geht das Molekül unter Aussendung von Licht vom elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand zurück (Schema 5). ^[54]

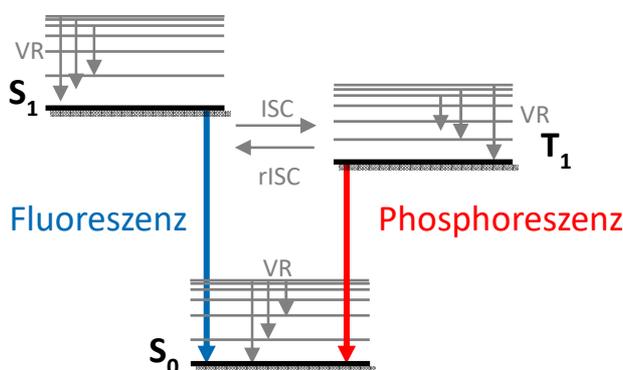


Schema 5. Vereinfachtes Jablonski-Diagramm zur Darstellung der Anregungsverteilung der Zustände durch Rekombination bei elektrischer Anregung sowie der möglichen strahlenden Abregungsformen. ^[62]

Die Farbe des ausgesendeten Lichts bzw. die Photonenenergie (E_{Photon}) wird durch den energetischen Unterschied $\Delta E_{\text{An-G}}$ zwischen angeregtem Zustand (E_{An}) und Grundzustand (E_{G}) festgelegt (Gleichung 3).

$$\Delta E_{\text{Photon}} = \Delta E_{\text{An-G}} = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (3)$$

Somit bestimmt auch die Art des zerfallenden Exzitons über die Eigenschaften des ausgesendeten Lichts, da Singulett-Exzitonen eine höhere Energie aufweisen als Triplett-Exzitonen. Durch die Wahl des Emitters kann neben der Emissionsfarbe auch die Strahlungseffizienz beeinflusst werden. Zerfallen nur die Singulett-Exzitonen strahlend, so spricht man von einem Fluoreszenzemitter. ^[56] Typischerweise liegt die Lebensdauer für die dabei ausgesendete Fluoreszenz im Nanosekunden-Bereich. Die schnelle strahlende Abregung des Singulett-Zustands öffnet nur ein kleines Zeitfenster für nicht-strahlende Lösungs-Prozesse und erhöht dadurch die Lichtausbeute dieses Prozesses. ^[63] Bedingt durch die relative Spin-Statistik nach der der Singulett-Zustand zu 25 % elektronisch angeregt wird, kann in Fluoreszenzemittern also eine theoretische maximale Lichtausbeute von 25 % erreicht werden. ^[56] Dieser Limitierung wirken Phosphoreszenzemitter entgegen. In ihnen können theoretisch alle Exzitonen strahlend zerfallen. ^[56] Damit in einem Phosphoreszenzemitter alle Exzitonen strahlend zerfallen können, müssen die Singulett-Exzitonen zuvor vom Singulett-Zustand über ein Intersystem Crossing (ISC) in den Triplett-Zustand übergeführt werden. ^[62] Dieser Übergang ist nach den Auswahlregeln der Quantenmechanik ein „verbotener“ Prozess und findet nur langsam statt. Das Intersystem Crossing ist allgemein ein nicht-strahlender Übergang zwischen elektronischen Zuständen unter Änderung des Gesam spins. ^[63] Die möglichen Übergänge zwischen den elektronischen Niveaus und Schwingungsniveaus eines Systems sind in einem Jabłoński-Diagramm veranschaulicht (Schema 6).



Schema 6. Jabłoński-Diagramm zur Darstellung möglicher strahlender und nicht-strahlender Übergänge in einem einfachen System mit drei Zuständen. ^[62, 63]

Bleibt bei einem nicht-strahlenden Übergang zwischen elektronischen Zuständen die Multiplizität erhalten, so spricht man hingegen von Internal Conversion (IC).^[64] Sowohl ISC als auch IC-Prozesse finden jeweils vorwiegend aus dem Schwingungsgrundzustand statt, da die Schwingungsabregung nach der Anregung, auch Schwingungsrelaxation genannt, in der Regel deutlich schneller als IC und ISC ist. Beiden Prozessen gemein ist, dass der Übergang in einen anderen elektronischen Zustand jeweils isoenergetisch in ein höheres Schwingungsniveau des unteren Zustands erfolgt. Dabei wird die elektronische Anregungsenergie in Schwingungsenergie umgewandelt. Anschließend erfolgt aus dem besetzten höheren Schwingungsniveau die schnelle Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand des unteren elektronischen Zustands. IC und ISC werden aufgrund der unterschiedlichen Multiplizitäten der beteiligten Zustände durch unterschiedliche Wechselwirkungen vermittelt. Die IC wird durch eine Wechselwirkung zwischen dem Kern und der Elektronenbewegung (vibronische Kopplung, VC) hervorgerufen. Das Intersystem Crossing hingegen benötigt das Auftreten von Spin-Bahn-Kopplung (spin-orbit-coupling, SOC).^[63] Die Spin-Bahn-Kopplung beschreibt im Wesentlichen die Wechselwirkung des magnetischen Moments des Spindrehimpulses eines Elektrons s und des Bahndrehimpulses l um den Atomkern. Durch die Änderung der Magnetquantenzahl m_l des Bahndrehimpulses kann die Änderung der Spinquantenzahl s ausgeglichen werden, um der Impulserhaltung gerecht zu werden. Durch die Änderung der Magnetquantenzahl m_l des Bahndrehimpulses wird die Natur der beteiligten Orbitale verändert.^[65] Nach El-Sayed bedingt eine Änderung des Orbitalcharakters (z.B. $n\pi^* \rightarrow \pi\pi^*$) der beteiligten Orbitale hohe ISC-Ratenkonstanten.^[66] Häufig werden in Phosphoreszenzemitern Schwermetall-Atome eingebaut, da diese eine starke Spin-Bahn-Kopplung hervorrufen und somit ein schnelles ISC fördern.^[54] Die Verwendung von Schwermetallen wie Iridium und Platin macht Phosphoreszenzemitern im Vergleich zu den rein organischen Fluoreszenz-Emittern teuer. Die Nutzung dieser begrenzten Ressource limitiert zum einen deren Verfügbarkeit und macht Phosphoreszenzdevices zum anderen anfälliger für Degradationsprozesse durch Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Somit weisen Phosphoreszenzemitern insgesamt eine geringere Device-Lebenszeit als Fluoreszenzemitern auf und sind auch nach dem Gebrauch deutlich kostspieliger und schwerer zu recyceln. Da die Phosphoreszenz eigentlich ein spinverbotener Prozess ist, ist die Lebenszeit dieses Emissionsprozesses deutlich größer als die Fluoreszenz und kann mehrere Millisekunden bis Stunden andauern.^[55] Dadurch können vermehrt andere Abregungskanäle adressiert und somit die Quanteneffizienz des Phosphoreszenzemiters verringert werden. Da die Phosphoreszenz aus dem energetisch niedrigeren Triplett-Zustand ausgesendet wird, sind überdies bis heute nur wenige stabile Phosphoreszenzemitern bekannt, die energiereiches blaues Licht emittieren.^[67]

2.3 Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF)

Ein neueres Konzept zum Design effizienter OLED-Emitter nutzt Fluoreszenzfarbstoffe, die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (*thermally activated delayed fluorescence*, TADF) aufweisen. Sie besitzen die Vorteile der herkömmlichen Fluoreszenzemitter und ermöglichen zusätzlich eine theoretische Quanteneffizienz von 100 % ähnlich herkömmlicher Phosphoreszenzemitter. ^[68] Erstmals 1929 von Perrin bei der Untersuchung von Uransalzen als „langlebige Fluoreszenz“ beschrieben, wurde die verzögerte Fluoreszenz im Jahr 1941 bei spektroskopischen Festkörperstudien von Fluorescein in Boronsäuregläsern durch Lewis und im Jahre 1961 bei Untersuchungen von Eosin durch Parker und Hatchard wiederentdeckt. ^[69-72] Abgeleitet von Eosin fand die verzögerte Fluoreszenz daraufhin Eingang in der Literatur als E-Typ Fluoreszenz. ^[72] Erst seit der Einführung von organischen Emittern mit verzögerter Fluoreszenz für die Gestaltung effizienter rein organischer Emitter im Jahr 2012 durch Adachi wird weltweit intensiv an dem TADF-Mechanismus und der Entwicklung neuer TADF-Emitter geforscht und das Phänomen der verzögerten Fluoreszenz als TADF bezeichnet (Abbildung 9). ^[68]

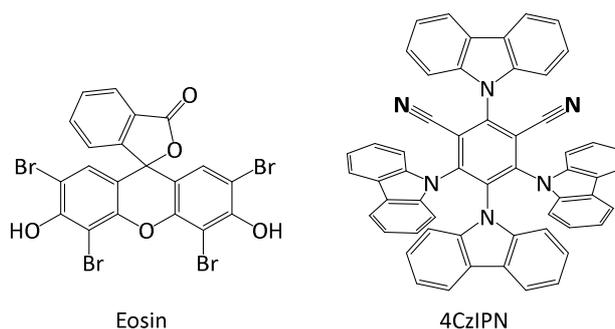


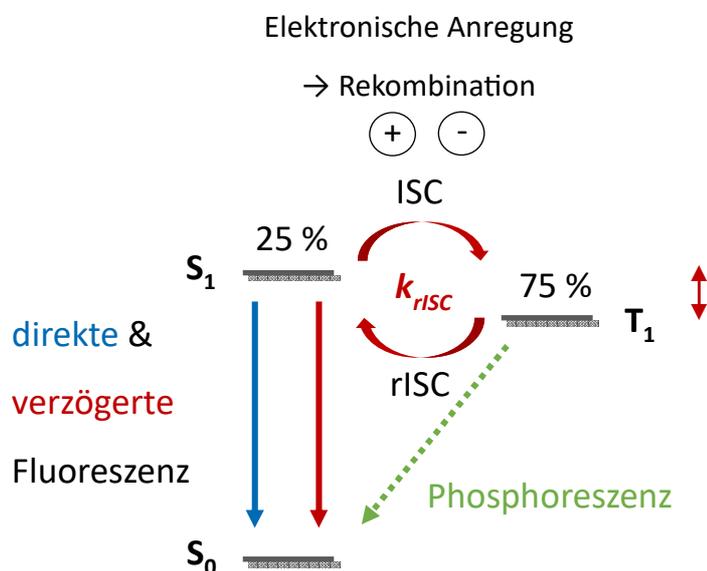
Abbildung 9. Eosin (links) als erster bekannter E-Typ-Fluoreszenzemitter und 4CzIPN (rechts) beispielhaft für einen der ersten von Adachi publizierten TADF-Emitter. ^[71, 73]

Das Funktionsprinzip von TADF-Emittern beruht im Wesentlichen auf der Transformation von angeregten Triplett-Exzitonen in Singulett-Exzitonen durch ein reverse Intersystem Crossing (rISC). Die Ratenkonstante k_{rISC} dieses Prozesses ist nach der Arrhenius-Gleichung temperaturabhängig und wird durch den energetischen Abstand zwischen Singulett- und Triplett-Zustand ΔE_{S1T1} (ΔE_{ST}) charakterisiert (Gleichung 4). ^[62, 74]

$$k_{rISC} = A \cdot e^{\frac{-\Delta E_{S1T1}}{k_B \cdot T}} \quad (4)$$

TADF-Emitter weisen somit zwei Fluoreszenzen auf. Die „normale“ direkte Fluoreszenz (prompt fluorescence, PF) mit Lebenszeiten im Nanosekundenbereich und die verzögerte Fluoreszenz

(delayed fluorescence, DF) die aus der Abernung des Triplett-Zustands stammt und Lebensdauern aufweist, die in den Mikro- und teilweise in den Millisekunden-Bereich reichen. Die verlängerten Lebensdauern kommen durch die Gleichgewichtseinstellung zwischen dem fluoreszierenden angeregten Singulett-Zustand und dem langlebigeren Triplett-Zustand zustande. Die Gleichgewichtseinstellung ist nur möglich durch die langen Lebensdauern im Millisekunden bis Stunden-Bereich des spinverbotenen Triplett-Zustands. Sowohl der strahlende als auch der nicht-strahlende Triplett-Übergang ist demnach jeweils so langsam, dass bei ausreichender energetischer Nähe und niedriger Energiebarriere zwischen Singulett-Zustand (S_1) und Triplett-Zustand (T_1) ein rISC bei Raumtemperatur erfolgen kann. ^[73] Nach der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 4) ist dieser energetische Abstand bei einer Temperatur von 298 K theoretisch auf Energien < 0.025 eV beschränkt (Schema 7).



Schema 7. Vereinfachtes Energiediagramm der strahlenden Übergänge aus dem ersten angeregten Singulett- und Triplett-Zustand. In einem TADF Emitter ist die Quantenausbeute der verzögerten Fluoreszenz durch das rISC deutlich gegenüber einem klassischen Fluoreszenz Emitter erhöht. ^[5]

Besitzt die Rückübertragung (rISC) eine kleine Ratenkonstante kann der Singulett-Zustand, nach der Umverteilung der Anregung auf den Singulett-Zustand, strahlend und nicht-strahlend zerfallen. Für den Fall, in dem die strahlende Ratenkonstante k_f der Fluoreszenz viel kleiner ist als die Ratenkonstanten für rISC und ISC, kann sich ein Gleichgewicht zwischen den angeregten Zuständen einstellen. Im Mittel verharrt das Molekül somit länger im angeregten Zustand. Die stationäre Singulett- und Triplett-Besetzung kann in diesem Fall durch die Boltzmann-Verteilung genähert ausgedrückt werden. Die relative Besetzung der Singulett- und Triplett-Zustände kann nach Gleichung 5 abgeleitet von der Arrhenius-Gleichung durch die Gleichgewichtskonstante K wiedergegeben werden. ^[74]

$$K = \frac{[S_1]}{[T_1]} = \frac{k_{rISC}}{k_{ISC}} = \frac{1}{3} \cdot e^{\frac{-\Delta E_{S_1T_1}}{k_B \cdot T}} \quad (5)$$

Ferner ergibt sich zudem aus der Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstanten und dem ΔG^0 -Wert (Gleichung 6), dass bei einer Temperatur von 298 K, die einem ΔG^0 -Wert von 0.025 eV entspricht, eine Gleichgewichtskonstante von 0.4 vorliegt. Je kleiner der ΔG^0 -Wert ist, desto größer wird die Gleichgewichtskonstante und somit die Besetzung des Singulett-Zustands. In der Literatur wird der limitierende energetische Wert in der Regel durch den $\Delta E_{S_1T_1}$ -Wert ausgedrückt und wird je nach Quelle mit Werten kleiner $< 0.10 - 0.02$ eV beziffert. [68, 74]

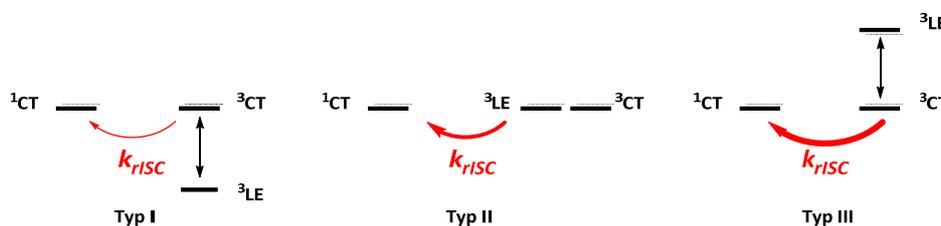
$$K = \frac{[S_1]}{[T_1]} = e^{\frac{-\Delta G^0}{k_B \cdot T}} \quad (6)$$

Die Ratenkonstante des gesamten TADF-Prozesses k_{TADF} beschreibt, unter der Annahme, der rISC werde durch das Produkt aus der Besetzung des S_1 -Zustands und der limitierenden strahlenden Ratenkonstante der Fluoreszenz k_f gebildet, Gleichung 7. [74] Darüber hinaus wird die Energielücke zwischen Singulett- und Triplett-Zustand als Näherungswert für die Aktivierungsenergie des Übergangs von Triplett- zum Singulett-Zustand verwendet.

$$k_{TADF} = \frac{1}{3} \cdot k_f \cdot e^{\frac{-\Delta E_{S_1T_1}}{k_B \cdot T}} \quad (7)$$

Im OLED-Device ist letztendlich die Gesamt-Fluoreszenzquantenausbeute von Bedeutung, sodass in der Anwendung von TADF-Molekülen als Fluoreszenzemitter häufig Moleküle mit einer großen strahlenden Ratenkonstante k_f und einer verhältnismäßig kleinen Ratenkonstanten k_{rISC} Verwendung finden. Für Moleküle mit großen strahlenden Fluoreszenzratenkonstanten k_f gelten die oben beschriebenen Beziehungen nur noch bedingt, sodass zusätzlich weitere Einflüsse die Effizienz des rISC bestimmen. [74] Wichtige Faktoren, die den rISC maßgeblich beeinflussen können, sind beispielsweise die Molekülgeometrie oder zusätzliche niederenergetische angeregte Triplett-Zustände. Da anders als ursprünglich angenommen Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem ersten angeregten Singulett-Zustand (1CT) und Triplett-Zustand (3CT) formal 0 beträgt, müssen für das Zustandekommen von TADF andere elektronische Zustände mit unterschiedlichem Charakter am rISC-Mechanismus beteiligt sein. [75, 76] Beispielsweise kann in einem System mit einem angeregten 1CT-Singulett-Zustand (S_1) und einem lokalen 3LE-Triplett-Zustand (T_1) ein weiterer intermediär auftretender Triplett-Zustand, der 3CT-Zustand (T_2), über Spin-vibronische-Kopplung involviert sein. [74, 76] Bei ausreichender energetischer Nähe zwischen 3LE- und dem 3CT-Zustand kann sich

zwischen den beiden Triplett-Zuständen ein Equilibrium einstellen. Zusammen mit der energetischen Lage von 3LE - und der 3CT -Zustand bestimmt das Equilibrium die intermediäre Bevölkung der beiden Triplett-Zustände und beeinflusst somit direkt die Ratenkonstante k_{rISC} . Die Lage des 3LE -Zustands klassifiziert TADF-Moleküle in drei mögliche Kategorien. In Typ I-Molekülen liegt der 3LE -Zustand unterhalb des 3CT -Zustands. Das Equilibrium zwischen beiden Zuständen vermindert einen effizienten rISC zwischen den 1CT - und 3CT -Zuständen. Haben 3LE - und 3CT -Zustand annähernd die gleiche energetische Lage (Typ II) beeinflusst der 3LE -Zustand die Ratenkonstante des rISCs kaum.^[74] In diesem Fall ist hauptsächlich die Energiebarriere zwischen 1CT - und 3CT -Zustand maßgeblich für die Effizienz des rISCs. Liegt der 3LE -Zustand jedoch energetisch oberhalb des 3CT -Zustands (Typ III) wird ein „idealer“ Zustand erreicht, in dem die Aktivierungsbarriere des rISCs ausschließlich durch die Energielücke zwischen 1LE und 3CT beeinflusst wird (Schema 8).^[74]



Schema 8. Vereinfachte schematische Darstellung möglicher rISC-Prozesse in TADF-Molekülen.^[74]

Da der ΔE_{ST} -Wert eines der wichtigsten Charakteristika von TADF-Emittern ist, werden verschiedene experimentelle Methoden zu dessen Ermittlung diskutiert. Einerseits kann die Lebenszeit der direkten Fluoreszenz als Funktion der Temperatur gemessen und anschließend logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen werden. Aus der resultierenden Steigung der Funktion kann die Energiebarriere des rISC in Form der thermischen Aktivierungsenergie (ΔE_{ST}) mittels der Arrhenius-Gleichung erhalten werden. Andererseits kann zur Bestimmung des ΔE_{ST} -Wertes der Energieunterschied zwischen der direkten Fluoreszenz und der Phosphoreszenz genutzt werden. Da der Triplett-Zustand organischer Verbindungen bei Raumtemperatur in der Regel über nicht-strahlende Schwingungskanäle abgeregt wird, kann die Phosphoreszenz häufig nur durch Einfrieren der Schwingungen bei sehr tiefen Temperaturen gemessen werden. Üblicherweise wird die Phosphoreszenz hierzu in flüssigem Stickstoff bei 77 K oder in flüssigem Helium bei 4 K gemessen. Durch die Messung bei sehr tiefen Temperaturen wird in der Regel eine verfälschte Phosphoreszenzenergie erhalten, da durch das Abkühlen auch Schwingungszustände eingefroren werden. Aus den on-Set-Werten der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz können die Energien des Singulett- und Triplett-Zustands direkt extrahiert und so die Energielücke zwischen den beiden Zuständen bestimmt werden. Werden beide Methoden auf ein und dasselbe System angewendet, können die somit bestimmten ΔE_{ST} -Werte unterschiedlich groß ausfallen. Ursächlich für die

Abweichungen der Werte ist zum einen die Tatsache, dass die beiden Methoden unterschiedliche Prozesse bestimmen. Während die zuerst beschriebene Methode die Energiebarriere für das rISC ermittelt, liefert die zweite Methode lediglich den energetischen Unterschied der beiden Zustände. Auch die Abweichung der gemessenen Phosphoreszenzenergie bei tiefen Temperaturen von der Phosphoreszenzenergie bei Raumtemperatur durch das Einfrieren einer bestimmten Konformation verfälscht die erhaltenen Messergebnisse. Als mögliche Ursache der Abweichung beider Methoden werden in der Literatur zum einen das Auftreten von intermediären Triplet-Zuständen und zum anderen eine konformelle Änderung des langlebigen Triplet-Zustands diskutiert. [77]

2.3.1 Spektroskopische TADF-Hinweise

Neben der spektroskopischen Ermittlung der ΔE_{ST} -Werte können auch einfache spektroskopische Experimente Hinweise auf TADF liefern. Beispielsweise kann durch die Messung mit und ohne Anwesenheit von (Luft-)Sauerstoff im Lösungsmittel ermittelt werden, ob die Emission durch Sauerstoff gelöscht wird oder nicht (Abbildung 10). [78]

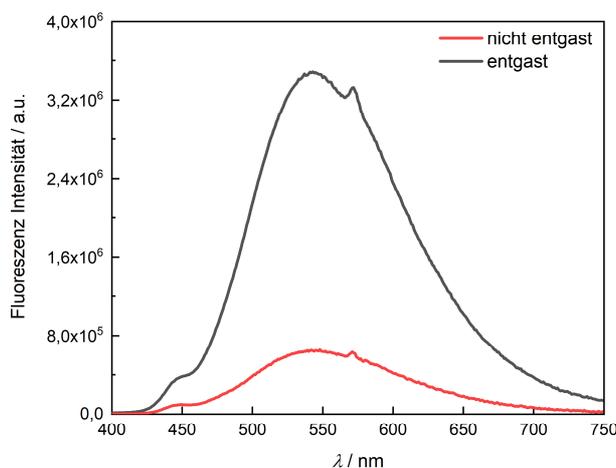


Abbildung 10. Emissionsspektrum einer entgasten (schwarz) und nicht-entgasten (rot) Lösung von **26b** in Toluol. [78]

Da Triplet-Zustände aufgrund ihrer langen Lebenszeit durch Triplet-Sauerstoff über einen Energietransfer gelöscht werden können, muss konsequenter Weise jeder TADF-Emitter sensitiv auf Luftsauerstoff reagieren und ein Emissionslöschung bei Sauerstoffanwesenheit aufweisen. An dieser Stelle sei jedoch darauf verwiesen, dass auch Singulett-Löschung bekannt ist. Daraus ergibt sich zwangsweise, dass ein Sauerstoff-Löschung der Emission zwar ein Hinweis auf eine mögliche Triplet-Beteiligung an der Emission liefern kann, Löschung jedoch nicht zwangsläufig auf TADF hinweisen muss. Zur Überprüfung eines möglichen Singulett-Löschung kann mittels der Gleichung 8 aus der

strahlenden Ratenkonstante der Fluoreszenz, der Sauerstoffdiffusionskonstante im betrachteten Lösungsmittel k_q , der Fluoreszenzquantenausbeute unter Sauerstoffausschluss ϕ_f und der Sauerstoffkonzentration $[Q]$ die Fluoreszenzquantenausbeute unter Sauerstoffanwesenheit $\phi_f^{O_2}$ berechnet werden. Aus dem Vergleich der berechneten und der experimentell bestimmten Fluoreszenzquantenausbeute unter Sauerstoffanwesenheit können dann Aussagen zur möglichen Triplett-Beteiligung an der Emission getroffen werden. Zeigt das Experiment eine viel kleinere Quantenausbeute als die Berechnung unter Annahme der O_2 -Singulett-Löschung vorhersagt, kann davon ausgegangen werden, dass auch das Triplett-Löschung eine Rolle spielen könnte. [63, 78]

$$\frac{1}{\phi_f^{O_2}} = \frac{1}{\phi_f} + \frac{k_q[Q]}{k_f} \quad (8)$$

Auch die zeitaufgelöste Spektroskopie kann Hinweise auf TADF geben. Da die verzögerte Fluoreszenz vom gleichen S_1 -Zustand wie die direkte Fluoreszenz abgestrahlt wird, sind deren Spektren in Lage und Form identisch. Darüber hinaus können mittels zeitauflösender Spektroskopie die Lebenszeiten der unterschiedlichen Fluoreszenzarten gemessen werden. Sie geben Aufschluss über die Art der Fluoreszenz, da die verzögerte Fluoreszenz deutlich längere Lebenszeiten als die direkte Fluoreszenz aufweist. Mittels temperaturabhängiger Lebenszeit-Messungen kann die Abnahme der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen und die Unterscheidung von Fluoreszenz und der dazu bathochrom verschobenen Phosphoreszenz sichtbar gemacht werden. [78]

2.3.2 Strukturdesign

In der Konzeption rein organischer TADF-Emitter haben sich miteinander verbundene konjugierte Donor- und Acceptor-Einheiten mit einem geringen HOMO-LUMO-Überlapp als Leitmotiv durchgesetzt. [79] Die Anzahl und Art der verwendeten Donoren- und Acceptoren kann dabei variieren, sodass auch Systeme mit mehreren verschiedenen Donor- oder Acceptor-Einheiten bekannt sind. Bekannte Donor-Systeme, die in der Literatur wiederkehren, sind beispielsweise Triphenylamino, Carbazole, Phenoxazine und Phenothiazine sowie deren Derivate. Etablierte Acceptoreinheiten sind neben den klassischen elektronenziehenden funktionellen Gruppen wie Cyano-, Aldehyd- oder Sulfoxid- und Sulfonylgruppen stickstoffhaltige Heterocyclen wie Triazine oder Pyrimidine. Darüber hinaus sind unzählige neuartige Strukturen publiziert worden. Hierzu zählen unter anderem Spiroverbindungen, Polymere oder Exioplexe. In diesen sind Donor und Acceptor nicht miteinander verbunden, sondern liegen räumlich nahe genug beieinander, sodass ein Energietransfer zwischen Donor und Acceptor stattfinden kann (Abbildung 11). [62, 73, 80, 81]

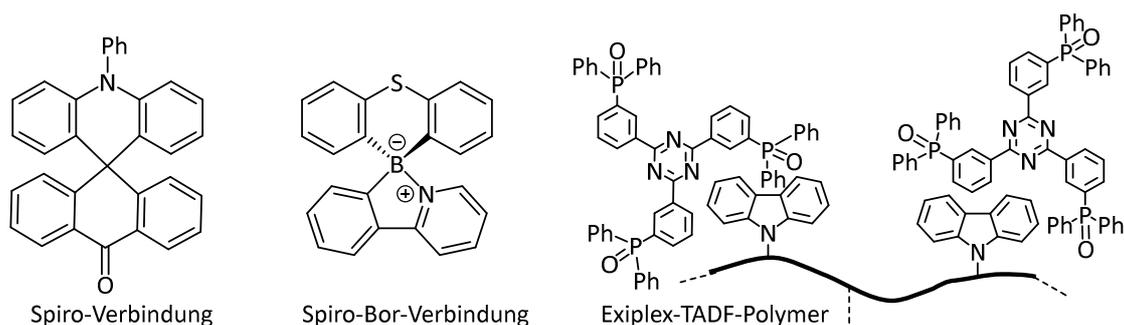


Abbildung 11. Ausgewählte TADF-Systeme mit neuartigem Strukturdesign. [82-84]

Werden nur eine Acceptor- und einer Donor-Einheit verwendet, sind diese häufig über einen konjugierten Linker verbrückt. Allen Emittern ist neben der Donor-Acceptor-Konjugation eine sterische Verdrillung der beiden Einheiten gemein. Diese organischen Donor-Acceptor-Konjugate weisen in der Regel einen starken Charge-Transfer(CT)-Charakter auf und besitzen eine kleine Singulett-Triplett-Aufspaltung mit energetisch tief liegenden angeregten Singulett- und Triplett-Zuständen. Ursächlich für die geringe Singulett-Triplett-Aufspaltung ist die vergleichsweise niedrige Stabilisierung des T_1 -Zustands aufgrund geschwächerter Austauschwechselwirkungen. Die Verdrillung der Donor-Acceptor-Einheiten führt zu einer räumlichen Separation von HOMO und LUMO und somit zu einem kleinen HOMO-LUMO-Überlappungsintegral. Da in diesen Systemen der betrachtete $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang oftmals stark von einem HOMO-LUMO-Übergang dominiert wird, kann die verminderte Austauschwechselwirkung mit dem HOMO-LUMO Überlapp korreliert werden. Dieser Zustand entspricht genähert dem Grenzfall eines ladungsgetrennten angeregten Zustands, der kaum Austauschwechselwirkung zulässt. Somit rückt der T_1 -Zustand energetisch näher an den S_1 -Zustand und bedingt somit eine kleine S_1 - T_1 -Energilücke. [3, 62, 73, 80, 81]

2.4 Aufgabenstellung und Motivation

2.4.1 Aufgabenstellung

Seit 2012 werden rein organische TADF-Emitter und ihre möglichen Anwendungen in organischen Leuchtdioden intensiv untersucht. ^[68] Phenothiazine kommen dabei immer häufiger aufgrund ihres Elektronenreichtums als Donor-Komponente zum Einsatz. ^[76] Ihre gefaltete Struktur und die daraus resultierenden möglichen Konformere zeigen in unterschiedlichen Untersuchungen einen teilweise erheblichen Einfluss auf die TADF-Effizienz. ^[5, 6] Das Verständnis von Struktur- und Eigenschaftsbeziehungen in komplexeren Systemen wie den Phenothiazin-TADFs ist noch nicht vollständig untersucht und verstanden. Es unterliegt einem wachsenden Wandel und wurde auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Das Ziel der vorliegenden Arbeit liegt in der Entwicklung neuer Phenothiazin-basierter Donor-Acceptor- und Donor-Acceptor-Donor-TADF-Leitstrukturen sowie deren synthetischer Erschließung und anschließender elektrochemischer und umfassender photophysikalischer Charakterisierung. Dabei sollen die Auswertung der beobachtbaren Eigenschaften und die Charakterisierung der Chromophore durch quantenchemische Berechnungen unterstützt werden. Zunächst sollte die Phenothiazin-basierte Leitstruktur der 2017 erschienen Masterarbeit „Synthese und Charakterisierung neuartiger TADF-Moleküle“ ^[3] synthetisch erweitert werden. Hierzu sollte zunächst eine effiziente Synthese zur Bromierung des Phenothiazinkerns in 3- und 7-Position entwickelt werden (Abbildung 12).

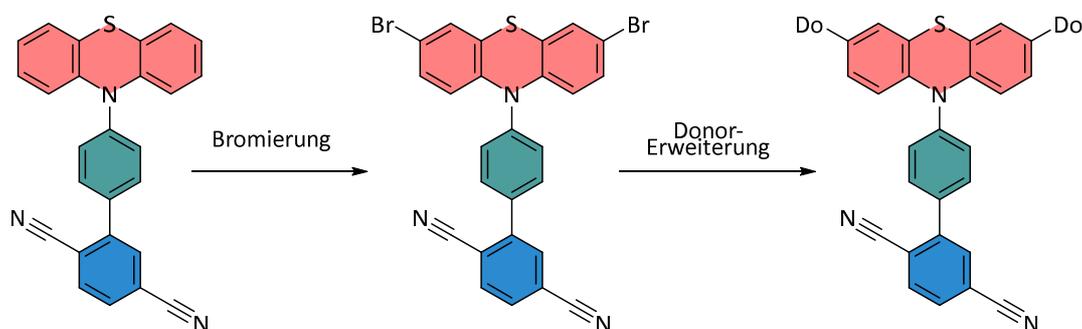


Abbildung 12. Mögliche synthetische Erweiterungen eines Phenothiazin-*N*-Acceptor-Systems.

Anschließend sollte die Donorstärke des Phenothiazins durch eine Substitution in 3- und 7-Position mit weiteren Donoren erhöht werden. Die TADF-Leitstrukturen sollen durch die Variation verschiedener Acceptoren sowie durch unterschiedlich sterisch anspruchsvolle Linker verändert werden. Auch der Einfluss der Konnektivität von Phenothiazin und Acceptoren in *N*-Position oder in 3- und 3- und 7-Position des Phenothiazins soll in dieser Arbeit behandelt werden. Zusätzlich sollen die Eigenschaften einfach oxidierter Phenothiazin-TADFs in Hinblick auf ihre Donorstärke untersucht werden (Abbildung 13).

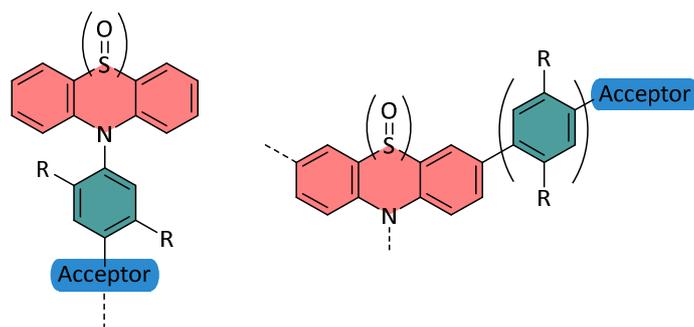


Abbildung 13. Synthetische Erweiterung eines Phenothiazin-*N*-Acceptor-Systems zum Sulfoxid (links) sowie die strukturelle Anpassung der Systeme durch Acceptor-Substitution in 3-Position des Phenothiazins und die Variation der Linker.

Darüber hinaus sollten die bereits 2015 von Sommer entwickelten Triphenylaminobasierten TADF's ^[2] (Abbildung 14) erneut in größeren Mengen synthetisiert und verschiedenen Arbeitsgruppen des Graduiertenkollegs ModISC (2482) für eingehende Untersuchungen und neuartige Anwendungsexperimente zur Verfügung gestellt werden. Hierzu sollten effizientere Syntheserouten zur Steigerung der Produktausbeute erschlossen werden.

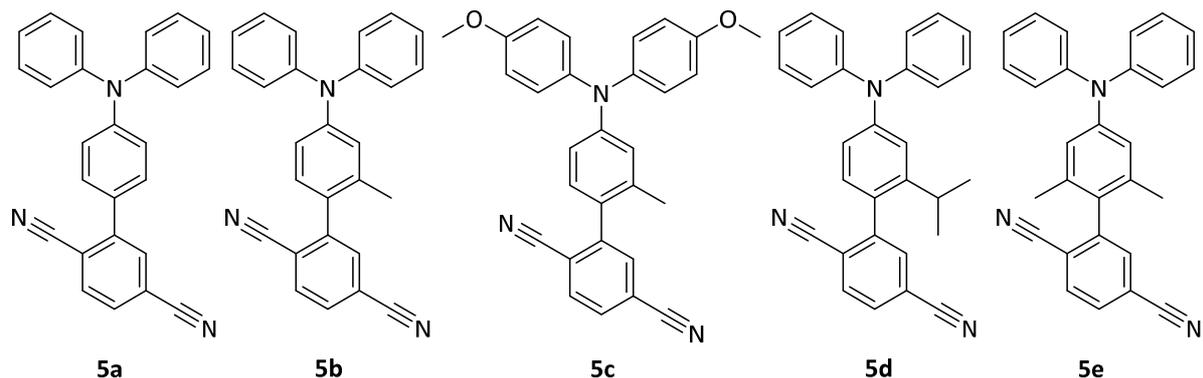


Abbildung 14. Strukturen der potentiellen TADF-Verbindungen **5a** – **e** nach Sommer. ^[2]

2.4.2 Motivation

Langanhaltende Dürren in Deutschland seit 2018, massives Waldsterben als deren direkte Folge, extreme Überschwemmungen in Nordrhein-Westfalen und Rheinland-Pfalz 2021: Die massive Zunahme von Extremwetterereignissen ist längst in Deutschland spürbar. ^[85] Wissenschaftlich unstrittig ist die Faktenlage zur Zunahme von Extremwetterereignissen wie Waldbränden, Dürren, starken Stürmen und Überschwemmungen weltweit im Zusammenhang mit den steigenden Treibhausgasemissionen seit dem Einsetzen der Industrialisierung im 19. Jahrhundert. ^[86] Der letzte Sachzustandsbericht vom *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) von 2022 zeigt dabei auf: Der menschengemachte Klimawandel schreitet viel schneller voran als zuvor angenommen. Wir verzeichnen einen Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur von 2010 bis 2019 um 1.1 Grad Celsius im Vergleich zum Klima zwischen 1850 und 1900. Im letzten globalen Klimaschutzabkommen der UN-Klimakonferenz in Paris 2015 haben sich 197 Staaten auf eine Begrenzung der Erderwärmung auf „deutlich unter“ zwei Grad Celsius geeinigt und einen maximalen Anstieg der Temperatur auf 1.5 Grad Celsius angestrebt. Doch aus dem neusten IPCC-Bericht geht hervor, dass die 1.5 Grad Celsius-Grenze in den kommenden 20 Jahren erreicht und sogar überschritten werden könnte. ^[85] Diese drastische Temperaturzunahme erfordert ein sofortiges und umfassendes Handeln in der Politik, Wissenschaft und Industrie. Dabei leistet die Wissenschaft nicht nur die faktische Grundlage zur Untersuchung der Klimaveränderungen, sondern sie ist der innovative Antriebsmotor aller notwendigen Lösungen, die dem Klimawandel entgegenwirken und seine direkten Folgen abfedern können. In der global vernetzten Welt, in der die Technisierung in allen Bereichen des Lebens immer mehr zunimmt, ist ein Zurückkehren zu alten, klimafreundlicheren Verhaltensweisen und Prozessen keine realistische Option. Vielmehr braucht es neuartige Entwicklungen in allen Lebensbereichen. Beispielhaft seien hier die Entwicklung erneuerbarer Energien, Umgestaltungskonzepte für Dürre- und Schädlings-resistente Landwirtschaft und Extremwetter-resistente Stadtplanung sowie innovative Mobilitätslösungen genannt. ^[87-89]

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung neuartiger Fluoreszenzfarbstoffe für Organische Leuchtdioden mit einer effizienteren Strom-zu-Lichtausbeute. Während herkömmliche Fluoreszenzfarbstoffe aufgrund der physikalisch begründeten, relativen Spinstatistik bei elektronischer Anregung in einem OLED-Device theoretisch maximal 25 % Strom-zu-Lichtausbeute aufweisen, bietet das in dieser Arbeit verwendete TADF-Konzept das Potential, diese Ausbeute auf nahezu 100 % steigern zu können. ^[73] Damit werden TADF-OLEDs deutlich energieeffizienter und somit klimafreundlicher. Da OLEDs sehr vielfältig und großflächig verwendet werden können, ist die Erforschung effizienter OLED-Emitter ein wichtiger Beitrag zur Energiereduzierung in vielen Lebensbereichen. Ihre Nutzung kann eine geringere Treibhausgasemission als bei Verwendung herkömmlicher Fluoreszenz-OLEDs begünstigen

3. Allgemeiner Teil

3.1 Spektroskopische Grundlagen

3.1.1 UV/Vis-Spektroskopie in Lösung

Mit der UV/Vis-Spektroskopie in Lösung kann die Absorption von eingestrahlttem Licht des ultravioletten (190 – 380 nm) und des sichtbaren (380 – 800 nm) Lichtbereichs beim Durchgang durch eine gelöste Substanz beobachtet werden. Die Absorption wird hierbei als Funktion der Wellenlänge aufgenommen. Sie ist als das logarithmierte Verhältnis der Intensität des Lichtstrahls vor der Absorption I_0 zur Intensität des durch den Absorptionsprozess abgeschwächten Lichtstrahls I definiert (Gleichung 9).^[90]

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} \quad (9)$$

Messtechnisch wird dies in einem Zweistrahlenspektrometer durch die Messung einer Referenzprobe realisiert. In der Referenzprobe befindet sich einzig das reine Lösungsmittel ohne Probe. Durch die Referenzmessung kann das Signalrauschen der Basislinie, welches auf Streuung und Absorption des Lösungsmittels und der Küvette zurückzuführen sind, ermittelt werden. Als Lichtquelle des Spektrometers dienen zwei Lampen. Eine Deuterium-Lampe sendet Licht im UV-Bereich und eine Halogenlampe sendet Licht im sichtbaren Spektralbereich aus. Somit kann der gesamten UV/Vis-Spektralbereich abgedeckt werden. Bevor das Licht auf die Probe und Referenzprobe trifft, wird es in einem Monochromator der Wellenlänge nach sortiert. Somit kann Licht mit einer definierten Wellenlänge auf die Probe und Referenzprobe gesendet werden. Zu diesem Zweck wird das Licht nach dem Monochromator in zwei Hauptstrahlen aufgeteilt und trifft auf Spiegel, die beide Lichtstrahlen horizontal und parallel zueinander durch die Probe und Referenzprobe leiten. Nachdem beide Lichtstrahlen jeweils die Probe und Referenzprobe durchquert haben, treffen sie auf Spiegel, die beide Lichtstrahlen zu einem Detektor leiten. In diesem werden die Signale detektiert, in ein Messsignal konvertiert und zur graphischen Auftragung an einen Computer gesendet. Dieser überträgt das Messsignal in ein wellenlängenabhängiges Absorptionsspektrum (Abbildung 15).^[90]

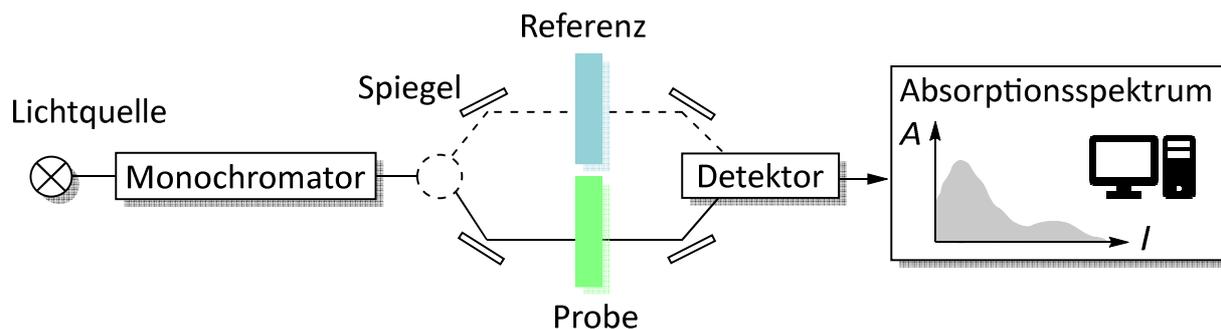


Abbildung 15. Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Absorptionsspektrometers zur UV/vis-Spektroskopie. ^[3, 90]

Das von der Probe absorbierte Licht hat die Energie des Übergangs von Valenzelektronen der Probensubstanz aus dem elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand. Nach der Resonanzbedingung können nur solche elektronischen Übergänge auftreten, deren Energie gleich der Energie des eingestrahlt Lichts ist. In einem Chromophor beeinflussen die Größe und Struktur des Chromophors, welche elektronischen Übergänge möglich sind. Typischerweise können Übergänge zwischen besetzten σ - oder π -Orbitalen oder aus den nicht bindenden n -Orbitalen in unbesetzte antibindende σ^* - oder π^* -Orbitale beobachtet werden. Übergänge, wie $\pi \rightarrow \pi^*$ -, $n \rightarrow \sigma^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, können mit einem klassischen Zweistrahlenspektrometer beobachtet werden und erscheinen im Absorptionsspektrum meist als breite und strukturlose Banden. Dabei werden die einzelnen vibronischen Übergänge, die aus Anregungen von Molekülschwingungen resultieren, durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel nicht aufgelöst. Übergänge zwischen σ -Orbitalen liegen gemäß der größeren Energielücke zwischen dem bindenden und den antibindenden σ -Orbitalen in der Regel im Vakuum-UV-Bereich und sind in der standardmäßigen UV/Vis-Spektroskopie nicht mehr zu beobachten. Die Stärke eines Übergangs wird klassischerweise durch den molaren Absorptionskoeffizienten ε angegeben. Dieser ist wellenlängenabhängig. Die experimentell ermittelte Absorption ergibt sich nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz aus dem Produkt der Probenkonzentration c und der Weglänge des Lichts durchs Probenmedium (Küvettschichtdicke) d und des Absorptionskoeffizienten ε (Gleichung 10). Der daraus zu ermittelnde stoffspezifische und wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient ermöglicht einen quantitativen Vergleich der Absorptionseigenschaften verschiedener Substanzen. ^[90]

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (10)$$

Ob ein Übergang möglich ist oder nicht sowie die Stärke des Übergangs hängt von dessen Übergangswahrscheinlichkeit ab. Dabei korreliert eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit mit einer

hohen Intensität des Übergangs. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird durch das Betragsquadrat des Übergangsdipolmomentes ausgedrückt. Das Übergangsdipolmoment kann als Maß für die Fähigkeit elektromagnetische Strahlung absorbieren oder emittieren zu können betrachtet werden und ist eine komplexe, vektorielle Größe, die sich aus der Quantenmechanik herleiten lässt. Während des Absorptionsprozesses wechselt ein Atom oder Molekül vom energetischen Grundzustand in einen angeregten Zustand über, indem es zwischen beiden Zuständen über eine endliche Zeit oszilliert. Währenddessen überlagern sich die beiden Zustände quantenmechanisch und verlagern sich im Laufe der Zeit zum Endzustand. Hierbei unterscheiden sich die Zustände in ihrer örtlichen Verteilung der Teilchendichte, sodass eine örtliche Oszillation entsteht, die durch einen klassischen Dipol beschrieben werden kann. Elektromagnetische Strahlung mit genau definierter und passender Frequenz kann infolgedessen vom Atom oder Molekül absorbiert werden. Spin, Symmetrie und Überlappung der Zustände beeinflussen nach den Auswahlregeln, ob ein Übergang stattfinden darf oder nicht. ^[90]

3.1.2 Fluoreszenzspektroskopie

Elektronisch oder photonisch angeregte Moleküle können den angeregten Zustand durch verschiedene Übergänge wieder verlassen. Dabei kann zwischen strahlenden und nicht-strahlenden Übergängen unterschieden werden. Bei einem nicht-strahlenden Übergang verliert das Molekül seine Energie thermisch beispielweise durch Molekülschwingungen, Relaxationsvorgänge in Lösung oder Stoßprozesse. Gibt ein Molekül bei der Rückkehr in den Grundzustand Energie in Form von Lichtquanten ab, erfolgt dieser Übergang strahlend. Die Rückkehr ausgehend aus dem angeregten Singulett-Zustand wird Fluoreszenz genannt und weist in der Regel Lebenszeiten im Nanosekunden-Bereich auf. Die deutlich längerlebige Phosphoreszenz tritt im Millisekunden-Bereich auf, und kann beobachtet werden, wenn die Abstrahlung ausgehend aus dem Triplett-Zustand erfolgt. Mit wenigen Ausnahmen finden die Fluoreszenz und Phosphoreszenz immer aus dem schwingungsrelaxierten niedrigsten angeregten Zustand statt (Kasha-Regel). Dieses Phänomen lässt sich mit dem Energielücken-Gesetz erklären. Übergänge zwischen zwei Zuständen sind umso wahrscheinlicher, und somit umso schneller, je größer der Überlapp der Wellenfunktionen der beiden Zustände ist. Da zwei Zustände mit kleinen Energielücken in der Regel einen größeren Überlapp aufweisen, ist der Übergang in diesen dann sehr schnell (Energielücken-Gesetz).^[63, 91, 92] Mit der größeren Wahrscheinlichkeit eines Übergangs einher geht auch eine größere Ratenkonstante und somit eine Zunahme der Geschwindigkeit dieses Prozesses. Dabei gilt auch für strahlungslose Übergänge: Je kleiner der energetische Unterschied zwischen zwei Zuständen ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit des Übergangs zwischen den beiden. Zudem nimmt auch die Wahrscheinlichkeit für einen strahlungslosen Übergang zwischen zwei elektronisch angeregten Zuständen unterschiedlicher Multiplizität ab, da die beteiligten Zustände meist größere Energiedifferenzen aufweisen. Daraus ergibt sich zusätzlich, dass die Quantenausbeute der Emission unabhängig von der eingestrahlten Wellenlänge ist, da die Emission in der Regel immer aus dem niedrigsten angeregten und Schwingungszustand erfolgt. Die beim Übergang abgestrahlte Energie ist für jeden Elektronenübergang kennzeichnend und charakterisiert zusammen mit der Quantenausbeute und der Lebenszeit die Emission eines Moleküls.^[63]

3.1.2.1 Prinzip eines Fluoreszenzspektrometers

Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren in Lösung und im Festkörper können mit einem Fluoreszenzspektrometer gemessen werden. Hierzu wird eine Probe in Lösung mit einer optischen Dichte von maximal 0.1 der Absorption mithilfe einer Lichtquelle angeregt und die anschließend ausgesendete Emission detektiert und in ein Spektrum übertragen. Zur Anregung werden verschiedene Lichtquellen verwendet und häufig monochromatisches Licht auf die Probe gelenkt. Je nach Art der Messung werden beispielsweise verschiedene Xenon-Lampen oder Laser eingesetzt. Um nicht den Anregungsstrahl zu detektieren, wird die Emission in einem 90 °-Winkel gemessen (Abbildung 16).^[63, 93]

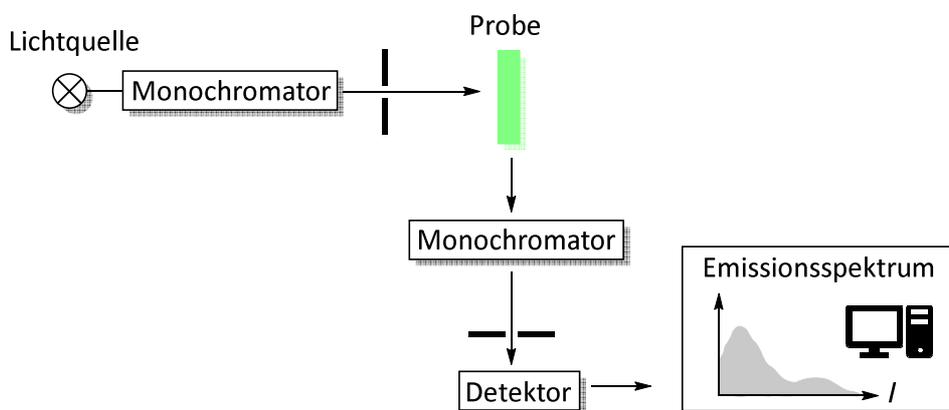


Abbildung 16. Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers.^[3, 93]

Durch Korrekturen bezüglich der spektralen Empfindlichkeit und von Lösungsmittelleffekten können die gemessenen Spektren miteinander vergleichbar gemacht werden. Aus dem Abstand zwischen dem Emissionsmaximum (λ_{em}) und Absorptionsmaximum (λ_{abs}) ergibt sich die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ (Gleichung 11). Sie gibt den energetischen Unterschied zwischen der Absorption und Emission an. Da die Emission nach der Kasha-Regel vom schwingungsrelaxierten angeregten Singulett-Zustand erfolgt, während die Absorption in einen höheren Schwingungszustand des angeregten Singulett-Zustandes stattfindet, ist die Emissionsenergie geringer als die Absorptionsenergie.^[63]

$$\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{abs}} - \frac{1}{\lambda_{em}} \quad (11)$$

3.1.2.2 Fluoreszenzquantenausbeute

Aus der Anwesenheit von nicht-strahlenden Zerfallskanälen ergibt sich, dass nicht die gesamte Anregung eines Molekül in Form von Lichtstrahlung wieder abgegeben wird. Aus dem Verhältnis der Anzahl der emittierten Photonen zu den absorbierten Photonen (Gleichung 12) ergibt sich die charakteristische Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_f eines Moleküls. ^[94]

$$\phi_f = \frac{N(\text{emittierte Photonen})}{N(\text{absorbierte Photonen})} = \frac{k_f}{k_f + \Sigma k_{nr}} \quad (12)$$

Zur spektroskopischen Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten in Lösung können zwei verschiedene Methoden angewendet werden. Bei der Relativ-Methode erfolgt die Bestimmung der Quantenausbeute durch den Vergleich einer Referenzprobe mit bekannter Fluoreszenzquantenausbeute. Dabei wird die Referenz so gewählt, dass sowohl Absorptionsspektrum, Absorptionskoeffizient und Emissionsspektrum von Referenz und Probe in Lösung sehr ähnlich sind. Die Messungen der Emissionsspektren der Referenz und der Probe erfolgen unter identischen messtechnischen Bedingungen und üblicherweise in Lösungen mit einer optischen Dichte kleiner 0.05. Aus dem Verhältnis der Integrale der Intensitäten von Probe und Referenz multipliziert mit dem Verhältnis der Absorptionsintensitäten und unter Berücksichtigung der Brechungsindizes der verwendeten Lösungsmittel ergibt sich gemeinsam mit der bekannten Quantenausbeute der Referenz die Quantenausbeute der Probenlösung (Gleichung 13). ^[95]

$$\phi_f = \phi_{\text{Referenz}} \frac{\int I_{\text{Probe}}(\lambda) d\lambda}{\int I_{\text{Referenz}}(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{A_{\text{Referenz}}}{A_{\text{Probe}}} \cdot \frac{n_{\text{Probe}}^2}{n_{\text{Referenz}}^2} \quad (13)$$

Mit der Verwendung einer Integrations-Kugel (Ulbricht-Kugel) kann die Fluoreszenzquantenausbeute im Festkörper und in Lösung auch absolut durch die direkte Messung der Anzahl der Fluoreszenzphotonen bestimmt werden. Die Integrationskugel ist eine Hohlkugel, deren innere Beschichtung mit einem diffus reflektierenden Material, meist Bariumsulfat oder Teflon ausgekleidet ist. Durch einen Strahleneingang trifft der Anregungsstrahl auf einen Hohlspiegel, der das Anregungslicht direkt auf die Probe leitet. Gestreutes, transmittiertes und emittiertes Licht geht von der Probe aus und kann auf der beschichteten Oberfläche gestreut und reflektiert werden. Vor dem rechtwinklig zum Strahleneingang angeordneten Strahlenausgang ist eine Blende angebracht, die das direkte Auftreffen von emittierter Strahlung in den Strahleneingang des Detektors verhindert. Somit tritt nur über die Blende gestreutes Licht aus dem Strahlenausgang auf den Detektor (Abbildung 17). ^[96, 97]

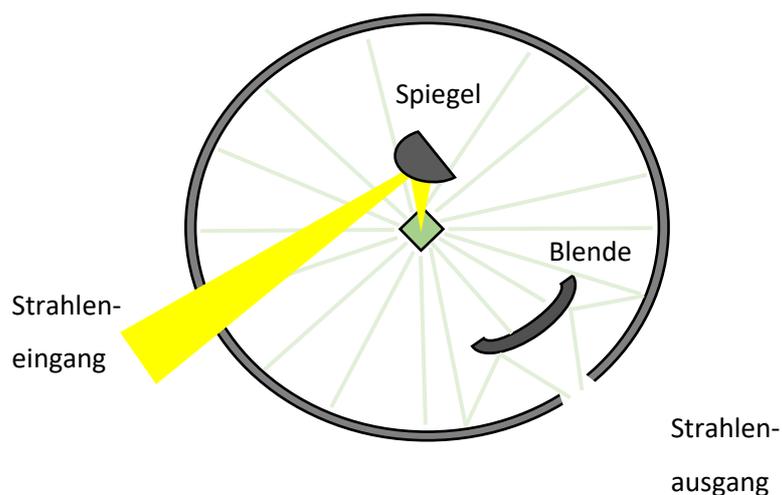


Abbildung 17. Schematischer Aufbau einer Integrationskugel zur spektroskopischen Bestimmung absoluter Quantenausbeuten. ^[97, 98]

Als Referenz dient bei der Messung von Festkörperspektren eine reflektierende Festkörperprobe wie Teflon oder Bariumsulfat. Für Messungen der Quantenausbeute in Lösung kann die Lichtstreuung des reinen Lösungsmittels ohne Probe zur Referenzierung genutzt werden. Die Intensität der Streupeaks des Anregungslichts der Referenzprobe S_{Ref} und der Probe S_{Probe} werden anschließend gemessen (Abbildung 18). Gemeinsam mit der Intensität der emittierten Strahlung E_{Probe} der Probe und der Referenz E_{Ref} ergibt sich dann nach Gleichung 14 die absolute Quantenausbeute der Probe. ^[97, 98]

$$\phi_f = \frac{E_{Probe} - E_{Ref}}{S_{Probe} - S_{Ref}} \quad (14)$$

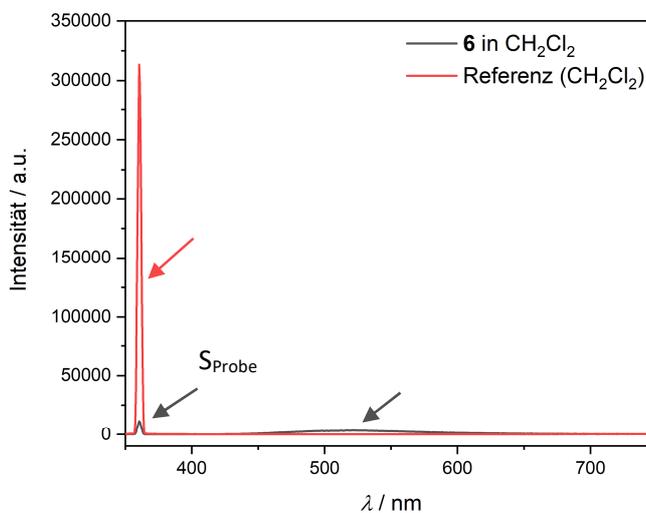


Abbildung 18. Spektren einer reinen Dichlormethan-Referenzlösung (rot) und der Probe **6** zur Bestimmung der absoluten Quantenausbeute. ^[98]

3.1.2.3 Fluoreszenzlebenszeiten

Mit der Fluoreszenzlebenszeit wird die durchschnittliche Zeit, die ein angeregter Zustand zwischen Anregung und Abregung existiert, beschrieben. Zu dessen spektroskopischer Bestimmung müssen daher zeitaufgelöste Verfahren eingesetzt werden. Die normale Fluoreszenz weist in der Regel Fluoreszenzlebenszeiten im Piko- bis Nanosekunden-Bereich auf. Diese können mittels zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen (time-correlated single photon counting, TCSPC) untersucht werden. Die Anregung der Probe erfolgt mittels einer gepulsten Laserdiode. Gemessen wird dann anhand einer elektronischen Zeitmessung die Dauer zwischen dem Start des Anregungsimpulses des Lasers und dem Auftreffen eines emittierten Photons am Detektor. Aus dieser Messung resultiert eine Spannungsrampe, die elektronisch in eine Zeit umgewandelt wird. Mehrfache Messungen der Zeiten zwischen Anregungsimpuls und Photonendetektion ergeben eine Häufigkeitsverteilung aller gemessenen Zeitspannen, aus denen dann die Lebensdauer bestimmt werden kann. ^[63]

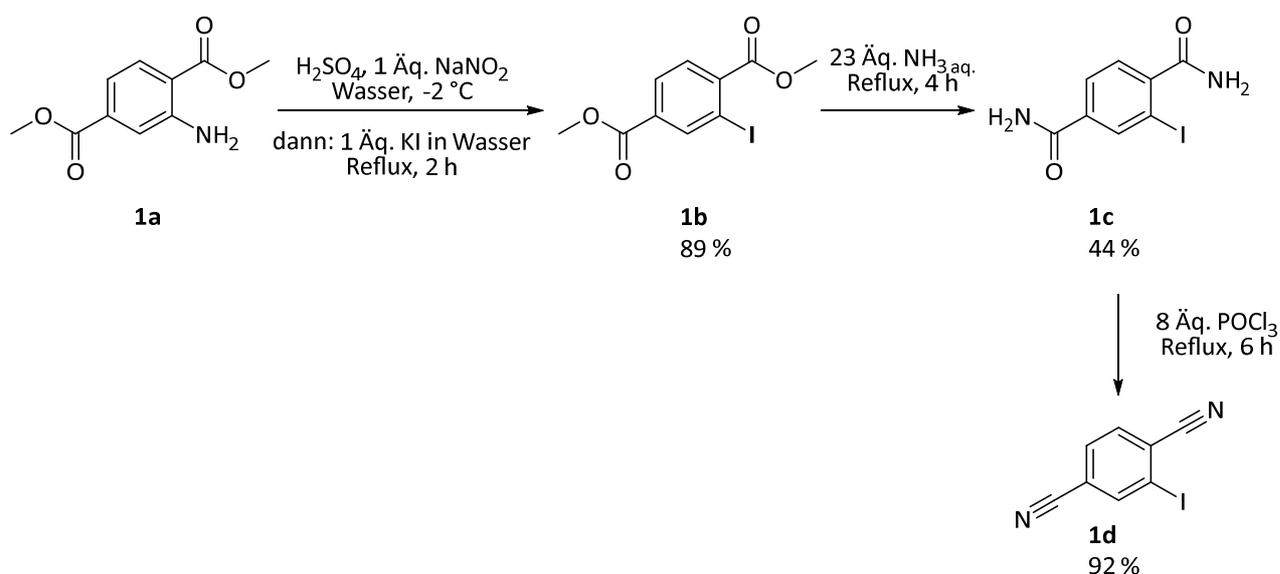
3.2 Kapitel 1: Triphenylamino-Donor-Chromophore

Um ein tieferes Verständnis der elektronischen Struktur und der Dynamik der angeregten Zustände der Triphenylamino-TADF-Emitter nach Sommer^[1, 2] zu erlangen sowie deren Anwendungsspektrum zu erweitern, wurden die Triphenylamino-TADFs im Rahmen des GRKs 2482 (ModISC) in den Arbeitsgruppen Seidel und Gilch intensiver photophysikalisch untersucht.

3.2.1 Synthese und Strukturaufklärung der Triphenylamino-Chromophore

3.2.1.1 Synthese

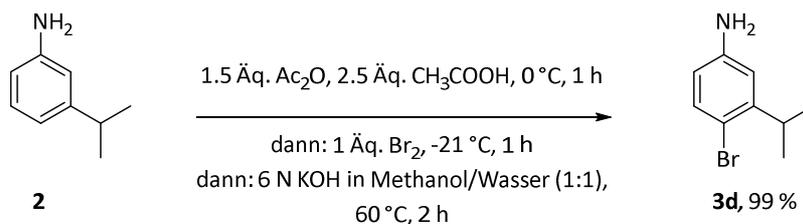
Bevor die Chromophore **5a – e** zugänglich gemacht werden konnten, mussten zunächst der Acceptor 2-Iodterephthalnitril **1d** sowie die Triphenylamino-Donoren **4a – e** synthetisiert werden (Schema 9, Schema 11). Hierzu wurden die bereits etablierten Synthesevorschriften von Sommer^[2] verwendet. Der Acceptor **1d** wurde über eine dreistufige Synthesesequenz hergestellt. Ausgehend von 2-Aminoterephthalat **1a** erfolgte zunächst eine Diazotierung mit Natriumnitrit und eine darauffolgende Sandmeyer-ähnliche Reaktion mit Kaliumiodid zum 2-Iodterephthalat **1b**. Dieses wurde mit Ammoniak amidiert, wobei das 2-Iodterephthalamid **1c** erhalten wurde. Anschließend wurde **1c** mit Phosphoroxychlorid in den Acceptor **1d** übergeführt. Die Ausbeute der Reaktionssequenz betrug 36 % über drei Stufen (Schema 9).



Schema 9. 3-Stufige Syntheseroute zum 2-Iodterephthalnitril **1d** nach Sommer.^[2]

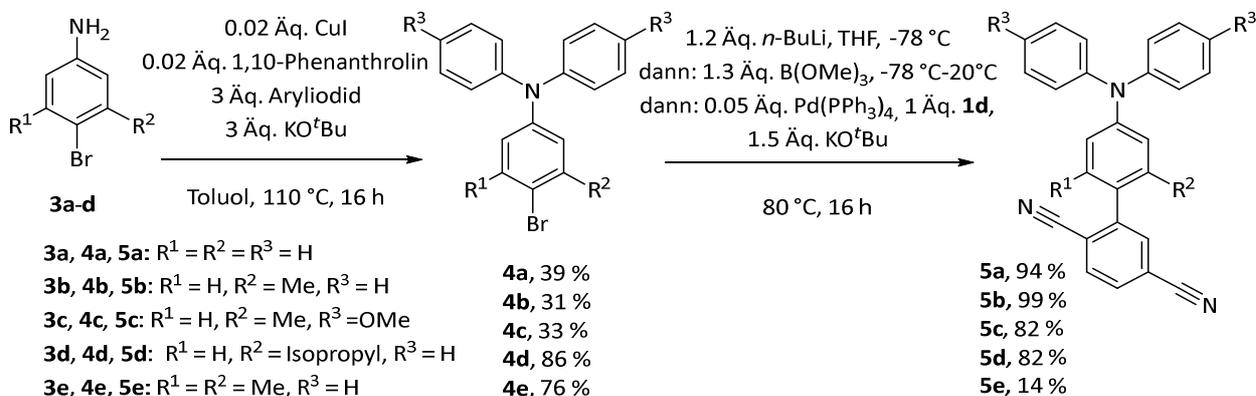
Zur Synthese der Triphenylamino-Donoren **4a – e** wurden die *para*-bromierten Aniline **3a – d** benötigt. Die Aniline wurden käuflich erworben oder teilweise im Rahmen eines

Studierendenpraktikums synthetisiert und nach erneuter Reinigung verwendet. Das Anilin **3d** wurde ausgehend von 3-Isopropylanilin (**2**) analog einer Synthesevorschrift von Sommer hergestellt. ^[2] Zunächst erfolgte eine Acetylierung der freien Aminogruppe des 3-Isopropylamins mittels Essigsäureanhydrid und Essigsäure. Die acetylgeschützte Aminogruppe dirigierte die darauffolgende elektrophile aromatische Substitution (S_EAr) mit elementarem Brom verstärkt in *para*-Position zur Aminogruppe, da es die Reaktivität der Bromierung abschwächt. Die Abspaltung der Acetylschutzgruppe erfolgte anschließend mit Kaliumhydroxid (Schema 10).



Schema 10. Bromierung von 3-Isopropylanilin **2**.

Die bromierten Aniline **3a – d** wurden mittels einer kupferkatalysierten Ullmann-Kupplung in die Triphenylamine **4a – e** übergeführt. Hierbei wurde zur Synthese von **4a – d** Iodbenzol und zur Synthese von **4e** *para*-Methoxyiodbenzol als Arylhalogenid eingesetzt. Die bromierten Triphenylamine **4a – e** konnten anschließend in einer Brom-Lithium-Austausch-Borylierungs-Suzuki-Sequenz (BLEBS) zu den Chromophoren **5a – e** umgesetzt werden (Schema 11). ^[4] In den Vorarbeiten von Sommer wurde ausschließlich die Verbindung **5e** mittels einer BLEBS-Sequenz zugänglich gemacht. Die Chromophore **5a – c** und **5e** wurden zuvor mit einer Masuda-Borylierung-Suzuki-Sequenz (MBSK) synthetisiert. ^[2] Durch die Verwendung der BLEBS-Sequenz zur Synthese der Chromophore **5a – e** konnte die Ausbeute der jeweiligen Chromophore gesteigert und die Verbindungen teils in Pulverform, teils in kristalliner Form isoliert werden (Abbildung 19). Während der Chromophor **5b** mittels einer MBSK mit einer Ausbeute von 54 % synthetisiert werden kann, liefert die Verwendung der BLEBS-Sequenz eine Ausbeute von 99 %.



Schema 11. Ullmann-Kupplung von **3a – e** und BLEBS-Sequenz von **4a – e** zu den Chromophoren **5a – e**.

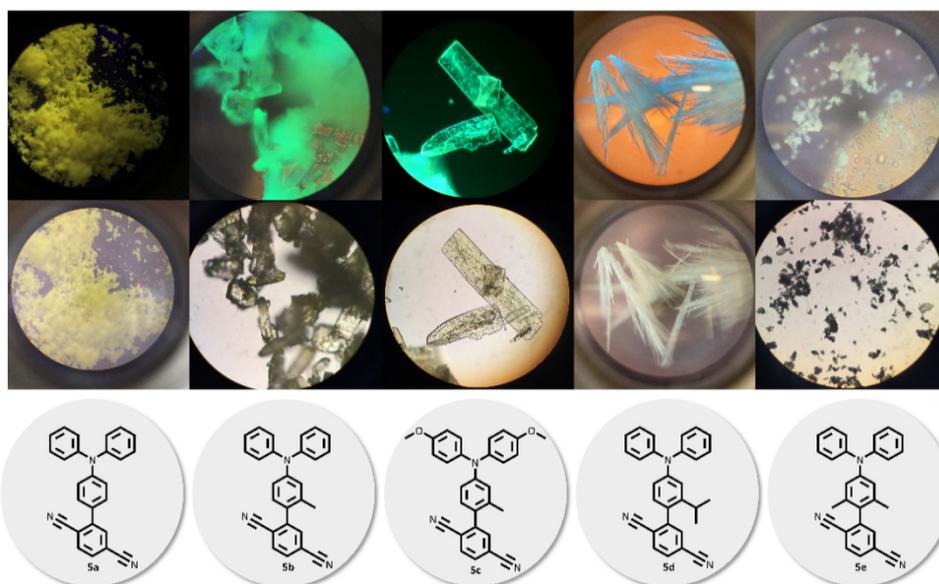


Abbildung 19. Mikroskopische Aufnahmen von **5a** – **e** unter UV-Licht (oben, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) und Mikroskopierlicht (mitte) sowie die Strukturformeln **5a** – **e** (unten).

Da **5b** bereits als TADF-System bekannt ist, ^[1] sollten die photophysikalischen Eigenschaften der Chromophore **5a** – **e** in verschiedenen interdisziplinären GRK-Kooperationen eingehend untersucht und neue Anwendungsgebiete der Chromophore erschlossen werden. Beispielsweise zeigen die Verbindungen je Lösungsmittel unterschiedliche Emissionsfarben und positive Emissionssolvatochromie. Im Festkörper können je nach Morphologie unterschiedliche Emissionsfarben beobachtet werden. Durch Mörsern der kristallinen Form kann eine Mischfarbe hervorgerufen werden (Abbildung 20).

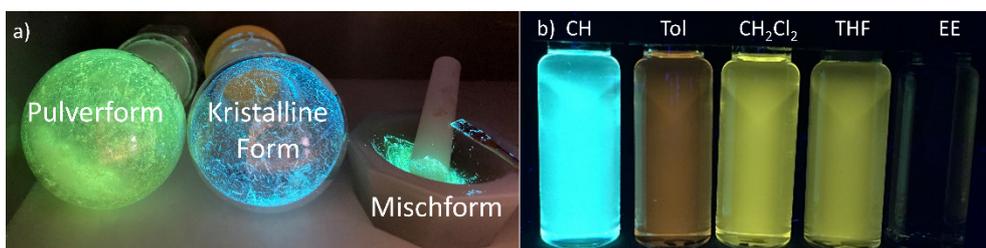
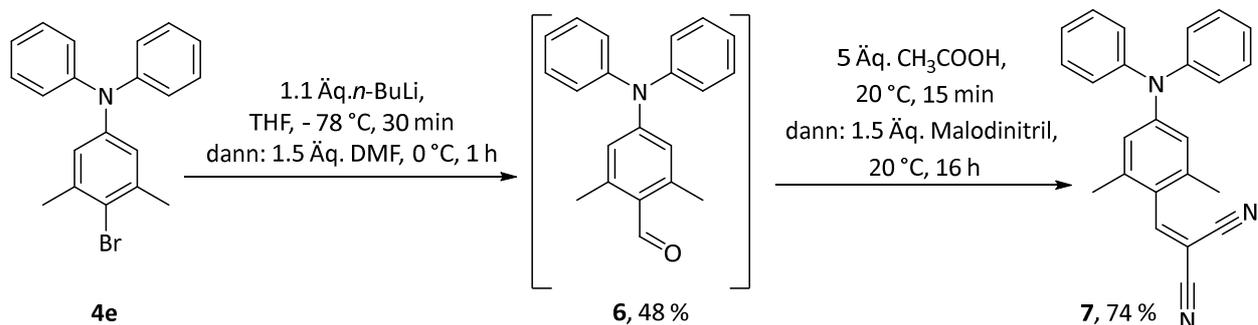


Abbildung 20. a) **5d** in Pulverform und kristalliner Form, sowie gemörserte Kristalle von **5d** unter UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$); b) **5a** gelöst in Cyclohexan, Toluol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Ethanol (von links nach rechts) ($T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ mol/L}$).

Während der Synthese der Startmaterialien **4a** – **e** wurde entgegen den Erwartungen eine intensive Lumineszenz der Verbindung **4e** in Lösung und im Festkörper beobachtet. Der Bromsubstituent könnte gemäß dem Schweratomeffekt zu einer stärkeren Spin-Bahnkopplung führen. Diese wiederum erhöht die Wahrscheinlichkeit für ein ISC in einen Triplett-Zustand und macht plausibel,

dass **4a – d** keine intensive Emission zeigen. Die beobachtete Lumineszenz von **4e** besitzt nach dieser Theorie möglicherweise einen hohen Phosphoreszenzanteil. Dass der Effekt sowohl in Lösung als auch im Festkörper beobachtet werden kann, spricht gegen einen Packungseffekt. Grundlegend auf dieser Überlegung wurden die Chromophore **6** und **7** konzeptioniert. Falls das ISC in **4e** begünstigt wird, könnte sich dieses Strukturmotiv besonders für TADF eignen. Durch die Verwendung zweier *ortho* zum Acceptor ständiger Methylgruppen, sollte der Acceptor zusätzlich in eine orthogonale Position gezwungen werden. Durch diese erzwungene Verdrillung könnte ein TICT (twisted intramolecular charge transfer) hervorgerufen und somit TADF-Eigenschaften induziert werden.^[99] Hierzu wurde zunächst der Chromophor **7** ausgehend von **4e** hergestellt, wobei eine zweistufige konsekutive Ein-Topf-Reaktion zum Einsatz kam. Im ersten Schritt wurde ein Halogen-Metall-Austausch mit *n*-BuLi durchgeführt. Anschließend wurde die lithiierte Spezies durch Zugabe von DMF abgefangen.^[100] Wird nach diesem Schritt die Reaktion gestoppt, kann die Aldehyd-Zwischenstufe **6** in 48 % Ausbeute in kristalliner Form isoliert werden (Abbildung 21a, b). Durch anschließende Zugabe von Essigsäure kann die Reaktivität des Aldehyds durch Protonierung erhöht und eine anschließende Kondensation mit Malodinitril ermöglicht werden (Schema 12).^[101] Das Produkt **7** konnte nach der Reaktion in 74 % Ausbeute isoliert werden.



Schema 12. Ein-Topf-Reaktionssequenz zur Synthese von **7** ausgehend von **4e**.^[100, 101]

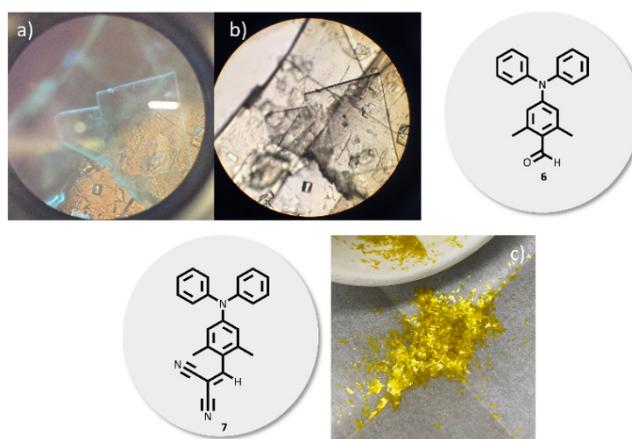


Abbildung 21. Mikroskopische Aufnahme von **6** in kristalliner Form **a)** unter UV-Licht (links) und **b)** unter Mikroskopierlicht; **c)** Foto der isolierten Kristalle von **7** unter Tageslicht.

3.2.1.2 Strukturaufklärung

Die bereits bekannten Verbindungen **1a – d**, **2**, **3a-d**, **4a – e** und **5a – e** wurden NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert und anhand eines Literaturvergleiches identifiziert. [2] Zur Charakterisierung der Verbindungen **1e** und **5** wurden zusätzlich zur NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchung eine Charakterisierung mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse durchgeführt. Die Strukturaufklärung der Verbindungen **6** und **7** erfolgte unter anderem mittels NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie. Mit einer Kombination aus Massenspektrometrie und Elementaranalyse wurde die jeweilige Summenformel ermittelt. Nachfolgend soll die Strukturaufklärung von **6** anhand von NMR-Spektren exemplarisch diskutiert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** können fünf Signale im Bereich von δ 2.41 – 10.30 identifiziert werden (Abbildung 22). Ausgehend von den Methylprotonen wächst die chemische Verschiebung der Signale mit der Nähe zum Aldehyd an. Die sechs Protonen der beiden Methylgruppen 1 und 1' sind aufgrund einer internen Spiegelebene chemisch äquivalent und erzeugen ein gemeinsames Singulett (δ 2.41, Integral 6). Das Singulett bei δ 6.49 kann den zwei chemisch äquivalenten Aryl-Protonen 2 und 2' zugeordnet werden (Integral 2). Auch die zehn Protonen 3, 4, 5, 6 und 7 der beiden unsubstituierten Phenylringe sind chemisch äquivalent zu den Protonen 3', 4', 5', 6' und 7' und ergeben zwei Multipletts (δ 7.25 – 7.11, Integral 6, δ 7.45 – 7.34, Integral 4). Das Aldehyd-Proton erscheint als tieffeldverschobenes Singulett (δ 10.30, Integral 1).

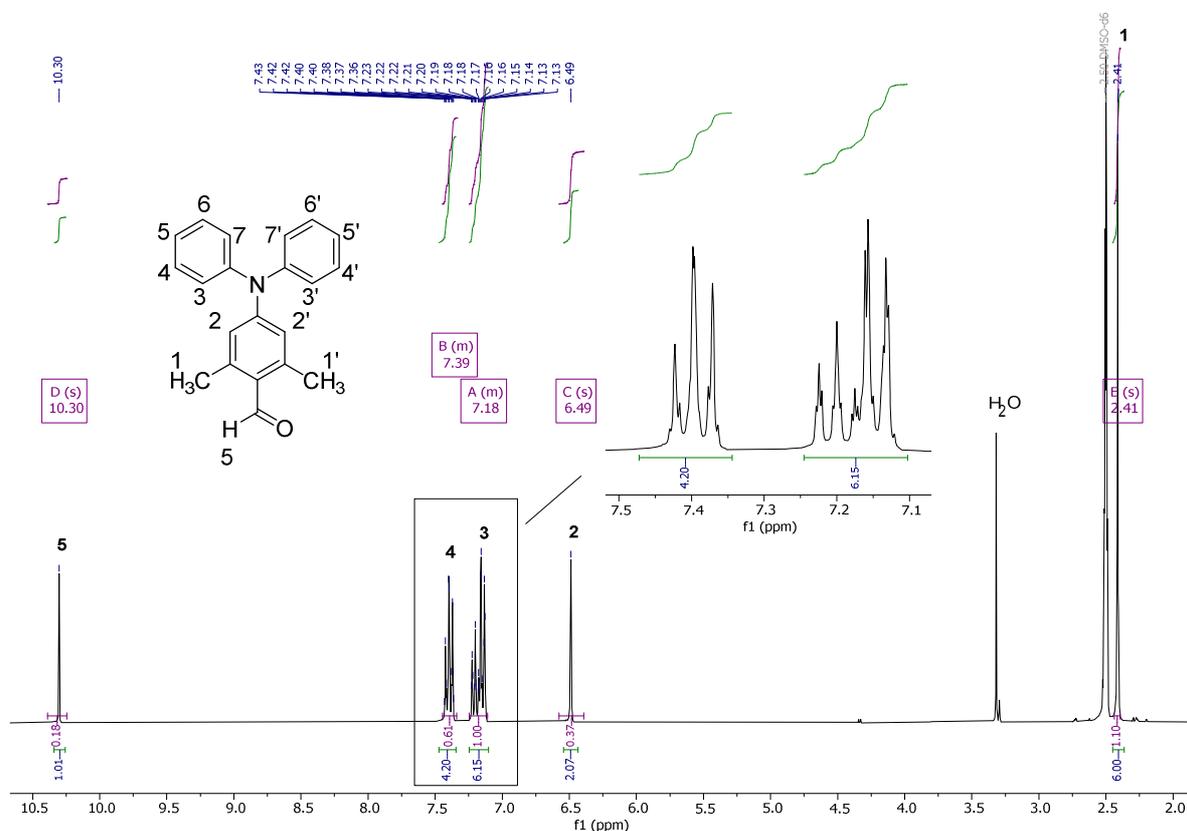


Abbildung 22. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO- d_6 , 300 MHz, $T = 298$ K) und Lokantensatz von **6**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** können zehn Signale in einem Bereich von δ 20.7 – 191.2 zugeordnet werden (Abbildung 23). Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum kann ein entschirmender Effekt des Aldehyds identifiziert werden. Aufgrund der internen Spiegelebene halbiert sich ebenfalls im ^{13}C -NMR-Spektrum der Signalsatz der Kohlenstoffkerne. Die beiden Kohlenstoffkerne der Methylgruppen 1 und 1' erscheinen bei δ 20.7. Unter Zuhilfenahme eines 135-DEPT-Spektrums von **6** erfolgte die Zuordnung der quartären Kohlenstoffkerne 3, 7, 7', 8, 8' und 9. Mit Hilfe des Inkrementsystems wurden die Kohlenstoffkerne der unsubstituierten Arylkohlenstoffkernen 4, 4', 5, 5' und 6, 6' den Signalen δ 125.2 (4, 4'), δ 126.2 (5, 5'), δ 129.9 (6, 6') zugeordnet. Die Kohlenstoffkerne 2, 2' des substituierten Arylrings ergeben das Signal bei δ 124.9. Der Aldehydkohlenstoffkern 10 erscheint deutlich entschirmt bei δ 191.2.

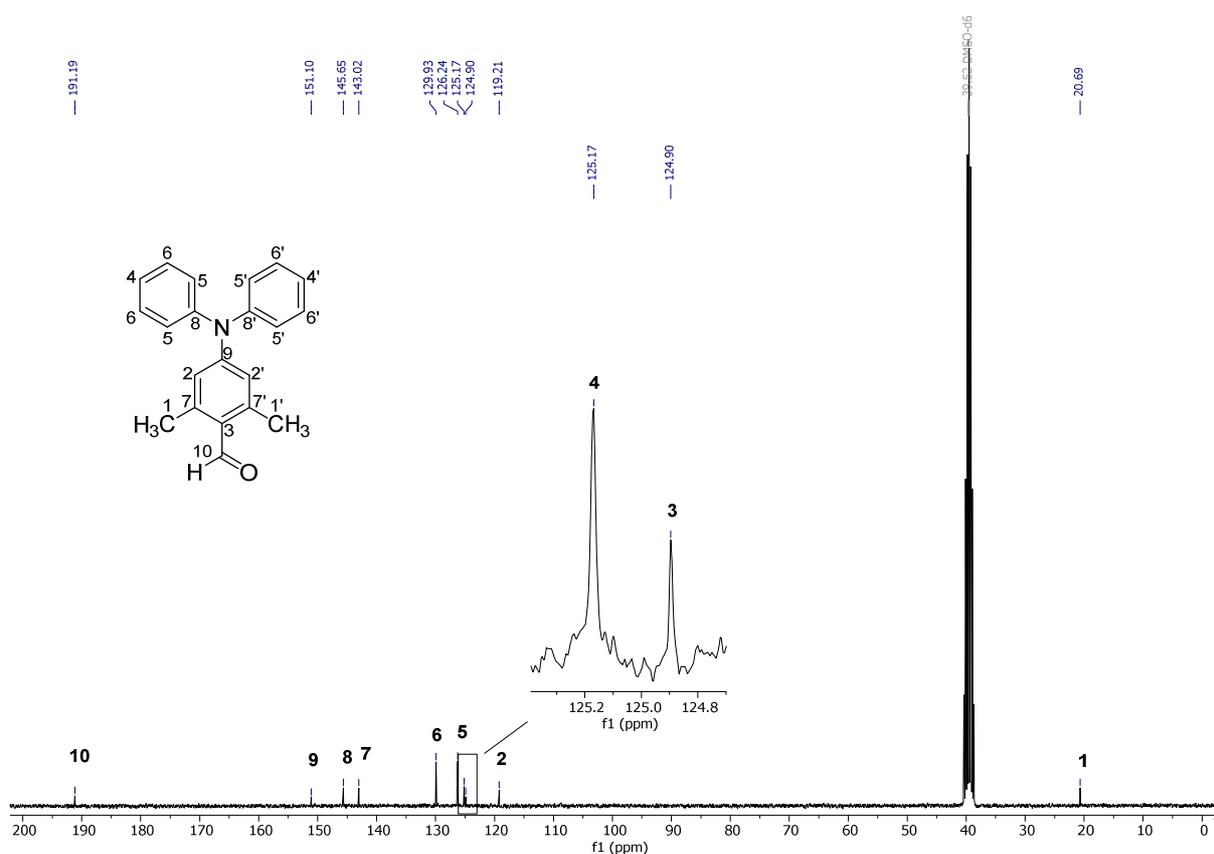


Abbildung 23. ^{13}C -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 , 150 MHz, $T = 298$ K) und Lokantensatz von **6**.

3.2.2 Elektrochemische Untersuchung von **6** und **7**

Mittels cyclovoltammetrischer Messungen wurden die Oxidationspotentiale der Verbindungen **6** und **7** bestimmt (Abbildung 24). Hierbei zeigt sich, dass **6** einmal und **7** zweimal reversibel oxidiert werden kann. Das erste Oxidationspotential von **7** mit 867 mV ist deutlich geringer als das zweite Oxidationspotential von **7** mit 1080 mV und das Oxidationspotential von **6** mit 1074 mV. Da Verbindung **7** mit dem Malodinitrilacceptor eine stärkere Acceptorfunktionalität als die Verbindung **6** aufweist, müsste das Oxidationspotential von **7** höher liegen als das Oxidationspotential von **6**. Das gefundene niedrige erste Oxidationspotential von **7** mit 867 mV deutet darauf hin, dass die erste Oxidation an einer anderen Stelle als die Oxidationen von **6** und die zweite Oxidation von **7** stattfinden könnte.

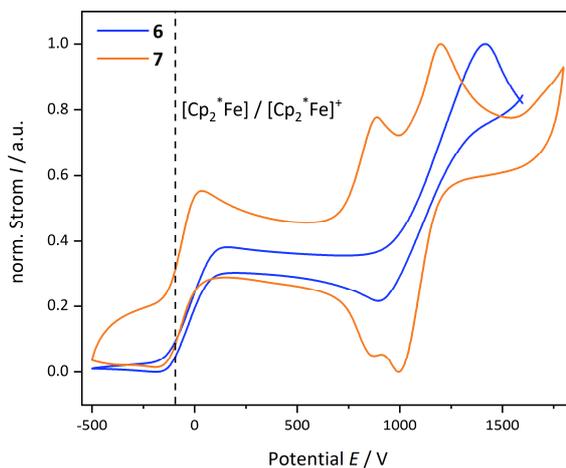


Abbildung 24. Cyclovoltammogramme von **6** und **7** ($E_{0^{0/+1}} = 1074$ mV (**6**), $E_{0^{0/+1}} = 867$ mV (**7**), $E_{0^{+1/+2}} = 1080$ mV, gemessen in Dichlormethan bei $T = 298$ K mit 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 100$ mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, vs Decamethylferrocen $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]/[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$ mit $E_{0^{0/+1}} = 95$ mV). ^[102]

3.2.3 Photophysikalische Untersuchung von 4e

3.2.3.1 Photophysikalische Eigenschaften von 4e in Lösung

Die Absorptions- und Emissionsspektren von **4e** in Cyclohexan, Toluol und Dichlormethan sind in Abbildung 25 abgebildet. Üblicherweise wurden alle in dieser Arbeit aufgenommenen Emissionsspektren mit der Anregungswellenlänge des am stärksten bathochrom verschobenen Absorptionsmaximums aufgenommen.

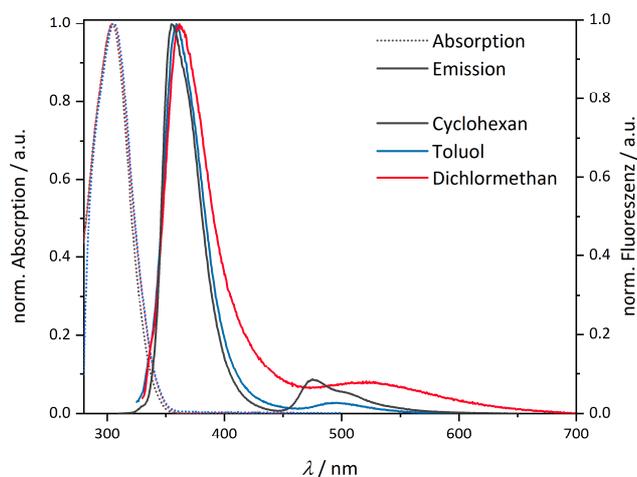


Abbildung 25. Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von **4e** in Cyclohexan (schwarz), Toluol (blau) und Dichlormethan (rot) ($T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ mol/L}$, λ_{exc} (Cyclohexan) = 300 nm, λ_{exc} (Toluol, Dichlormethan) = 305 nm).

Die Absorptionsspektren in den unterschiedlichen Lösungsmitteln unterscheiden sich kaum und weisen Absorptionsmaxima im UV-Spektralbereich von 304 – 305 nm auf. Sie sind im Vergleich zu der acceptorsubstituierten Verbindungen **6**, die Maxima im Bereich von 353 – 359 nm aufweist, hypsochrom verschoben. Die dazugehörigen Absorptionskoeffizienten liegen zwischen 17000 – 30200 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Auch die Emissionsspektren sind im Vergleich zu Verbindung **6** erwartungsgemäß hypsochrom verschoben. Während bei **6** eine starke Emissionssolvatochromie mit Maxima von 405 – 508 nm beobachtet werden kann, zeigt Verbindung **4e** eine schwach ausgeprägte Emissionssolvatochromie mit Maxima zwischen 355 – 361 nm. Die Stokes-Verschiebungen sind aufgrund der geringen Emissionssolvatochromie mit Stokes-Verschiebungen von 4700 – 5200 cm^{-1} deutlich geringer als die Stokes-Verschiebungen von **6** mit 3500 – 8200 cm^{-1} . Im Unterschied zu Verbindung **6** zeigt **4e** in allen untersuchten Lösungsmitteln duale Emission. Die zweite Emissionsbande mit Maxima von 476 – 525 nm ist stark bathochrom verschoben und zeigt einen deutlichen positiven Solvatochromie-Effekt, der die Lage des Bandenmaximums nicht jedoch die

Intensität der zweiten Bande beeinflusst. Alle Lösungen von **4e** weisen im Unterschied zu Verbindung **6**, eine augenscheinlich geringe Emissionsquantenausbeute auf. Für Toluol wurde die absolute Quantenausbeute über beide Emissionsbanden von 1 % bestimmt (Tabelle 1). Die duale Emission könnte auf eine Überlagerung mit einer Fluoreszenz aus dem S_2 oder auf Raumtemperaturphosphoreszenz zurückgeführt werden. Das Auftreten von S_2 -Fluoreszenzen ist bekannt. ^[103] Zur näheren Untersuchung der Natur der zweiten Bande wurde der Einfluss von Luftsauerstoff auf die Signalintensität der Emission untersucht. Bei einem deutlichen Anstieg der Emissionsintensität unter sauerstofffreien Bedingungen wäre eine Beteiligung von Triplett-Zuständen an der Emission möglich.

Tabelle 1. Absorptions- und Emissionsmaxima, Absorptionskoeffizienten, Stokes-Verschiebungen in Cyclohexan, Toluol und Dichlormethan und Quantenausbeute in Toluol von **4e** ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, λ_{exc} (Cyclohexan) = 300 nm, λ_{exc} (Toluol, Dichlormethan) = 305 nm)

	$\varepsilon / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{exc} / \text{nm}$	λ_{em} / nm	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	$\phi_f / \%$
Cyclohexan	17000	304	355, 476	4700	-
Toluol	31400	305	359, 495	4900	1
Dichlormethan	30200	304	361, 525	5200	-

In Abbildung 26a sind das Emissionsspektrum in nicht-entgastem Toluol an der Luft (rot) und das Emissionsspektrum in entgastem, sauerstofffreiem Toluol abgebildet. Beide Spektren überlagern fast vollständig und zeigen somit keinen sauerstoffinduzierten Lösungs-Effekt auf (Kapitel 2.3.1). Auffällig ist auch, dass auch die schwach ausgeprägte zweite Emissionsbande in Toluol unabhängig von der Anwesenheit von Sauerstoff ist. Dies spricht eher für Fluoreszenz. In Cyclohexan können durch die Variation der Anregungswellenlänge unterschiedliche Emissionsbanden adressiert und so die Schwingungsfinestruktur des Spektrums teilweise sichtbar gemacht werden (Abbildung 27).

Die Verschiebung der Lage des Emissionsmaximums bei Änderung der Anregungswellenlänge ist von Molekülen mit ausgeprägter S_2 -Emission bekannt und kann die Vermutung einer dualen Fluoreszenz unterstützen. ^[103] Im Falle von **4e** beeinflusst die veränderte Anregungswellenlänge nicht die Lage der bathochromen Emissionsbande, sodass diese möglicherweise einer Phosphoreszenz zugeordnet werden kann. Weiterführend wurde die Emission von **4e** in Toluol bei 300 K und in Toluol in einem glasartigen Zustand bei 80 K gemessen und miteinander verglichen (Abbildung 26b). Während bei 300 K die hypsochrome Emissionbande mit einem Maximum von 359 nm deutlich intensiver ist als die bathochrome Emissionbande bei 495 nm, weist das Emissionsspektrum bei 80 K eine schwache Emissionsbande mit einem Maximum bei 355 nm und eine deutlich intensivere bathochrome Emissionsbande mit einem Maximum von 453 nm auf. Die intensive Bande bei 80 K wird der Phosphoreszenz zugeordnet. Da diese Bande in einem ähnlichen Spektralbereich wie die

bathochrome Emissionsbande in Toluol bei 300 K auftritt, kann vermutet werden, dass die bathochrome Bande bei 300 K ebenfalls durch Phosphoreszenz hervorgerufen werden könnte. Zur weiteren Differenzierung muss diese Vermutung mit Messungen der Lebenszeiten ergänzt werden.

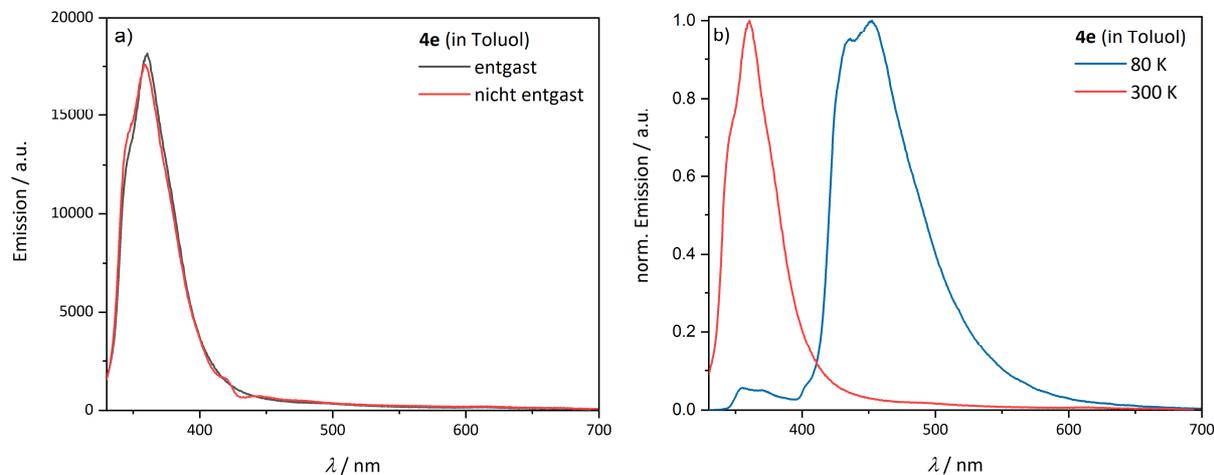


Abbildung 26. a) Emissionsspektren von **4e** in Toluol vor Entgasung (rot) und nach Entgasung (schwarz); b) Emissionsspektren von **4e** in Toluol bei 300 K (rot) und 80 K (blau). ($c = 10^{-7}$ mol/L, $\lambda_{exc} = 306$ nm).

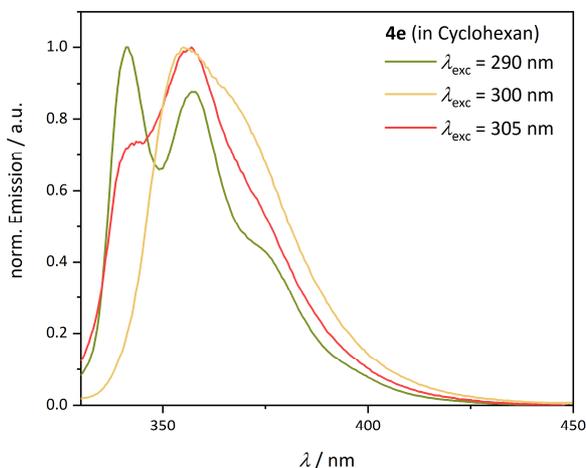


Abbildung 27. Normierte Emission von **4e** in Cyclohexan bei verschiedenen Anregungswellenlängen ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, $\lambda_{exc} = 290 - 305$ nm).

Um weitere Informationen über die Art der einzelnen Emissionsbanden zu erhalten, wurden die Zerfälle der angeregten Zustände mit zeitaufgelöster Spektroskopie verfolgt. Hierzu wurde jeweils der Zerfall des ersten Emissionsmaximums (Abbildung 28) und des zweiten Emissionsmaximums in Cyclohexan, Toluol und Dichlormethan (Abbildung 29) gemessen und logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Die Messung der Lebenszeiten der hypsochromen Emissionsbande im Nanosekunden-

Bereich ergibt multiple Lebenszeiten für die Zerfälle in allen drei Lösungsmitteln. Während für Toluol und Dichlormethan drei Zeitkonstanten im Bereich von 0.05 – 5.81 ns den Zerfall beschreiben können, können für den Zerfall in Cyclohexan zwei Zeitkonstanten von 0.40 ns und 4.68 ns ermittelt werden (Tabelle 2).

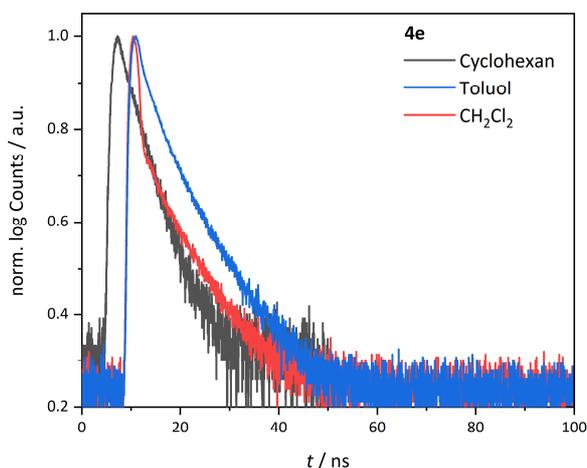


Abbildung 28. Zerfall der angeregten Spezies (EPL375 im TCSPC-Modus: $\lambda_{exc} = 372.2$ nm) von **4e** in Cyclohexan (schwarz), Toluol (blau) und Dichlormethan (rot) ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L). Die Detektion erfolgte jeweils am hypsochromen Emissionsmaximum.

Die größten Zeitkonstanten liegen im Bereich normaler Fluoreszenzprozesse. Die Beschreibung des Zerfalls durch multiple Zeitkonstanten zeigt auf, dass neben der normalen S_1 -Fluoreszenz aus dem schwingungsrelaxierten Grundzustand noch andere Faktoren die Emission beeinflussen. Aus der Quantenausbeute und der größten Lebenszeit in Toluol kann für die hypsochrome Emissionsbande eine strahlende Ratenkonstante von $0.175 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ und eine nicht-strahlende Ratenkonstante von $17.338 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ berechnet werden.

Tabelle 2. Ermittelte Lebenszeiten der hypsochromen Bande und das gewichtete Residuum von **4e** in Cyclohexan, Toluol und Dichlormethan, sowie die berechnete strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstante von **4e** in Toluol ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L).

	τ_1 / ns	τ_2 / ns	τ_3 / ns	χ^2	$k_f / 10^7 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr} / 10^7 \text{ s}^{-1}$
Cyclohexan	0.40	4.68	-	1.127	-	-
Toluol	0.05	2.00	5.71	1.165	0.175	17.338
Dichlormethan	0.06	0.92	5.81	1.277	-	-

Die Zerfälle der angeregten Spezies der bathochromen Emissionsbande von **4e** in Cyclohexan, Toluol und Dichlormethan können jeweils durch eine Zeitkonstante beschrieben werden (Abbildung 29, Tabelle 3).

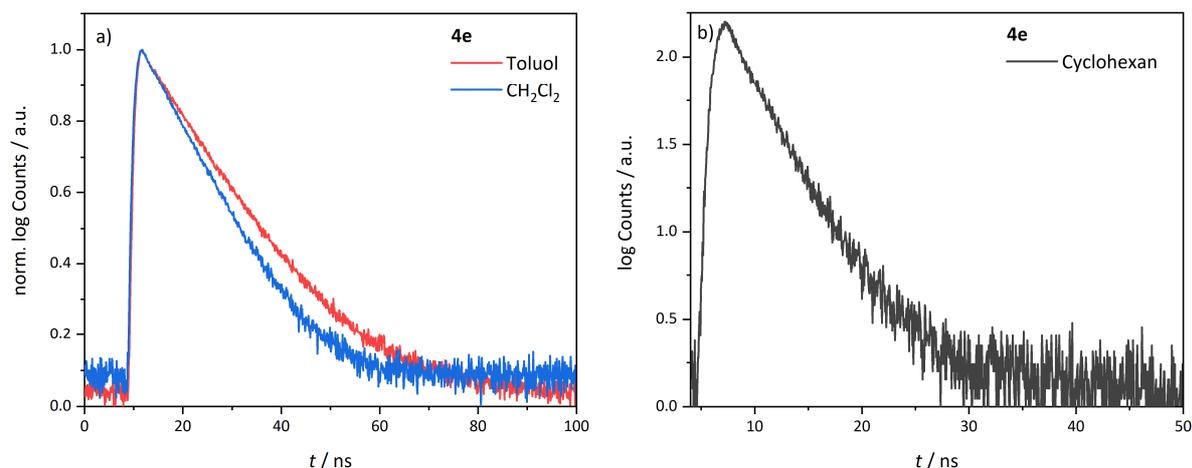


Abbildung 29. Zerfall der angeregten Spezies von **4e** ($T = 298\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ mol/L}$, EPL375 im TCSPC-Modus: $\lambda_{exc} = 372.2\text{ nm}$) **a)** in Toluol (blau) und Dichlormethan (rot); **b)** in Cyclohexan (schwarz). Die Detektion erfolgte jeweils am bathochromen Emissionsmaximum.

Analog zur Lebenszeit der hypsochromen Emission, ist auch die Lebenszeit der bathochromen Emission mit 3.66 ns in Cyclohexan deutlich kleiner als die Lebenszeiten in Toluol mit 6.57 ns und Dichlormethan mit 11.28 ns. Die Lebenszeiten in Toluol und Dichlormethan sind darüber hinaus auch größer als die Lebenszeiten des Zerfalls der hypsochromen Emission. Aus der Quantenausbeute und der Lebenszeit in Toluol kann für die bathochrome Emissionsbande eine strahlende Ratenkonstante von $0.152 \cdot 10^7\text{ s}^{-1}$ und eine nicht-strahlende Ratenkonstante von $15.068 \cdot 10^7\text{ s}^{-1}$ berechnet werden (Tabelle 3). Sowohl das hypsochrome als auch das bathochrome Maximum wurden mittels MCS-Messungen auch auf die Anwesenheit von Emissionen mit sehr langen Zerfällen untersucht. Ein Hinweis auf längere Zerfälle im μs – ms -Bereich konnte dabei nicht gefunden werden. Die Zuordnung der zweiten bathochromen Emissionsbande als Phosphoreszenzbande aus dem T_1 -Zustand kann aufgrund der gefundenen Lebenszeiten somit vorerst ausgeschlossen werden und es liegt höchstwahrscheinlich S_2 -Fluoreszenz neben S_1 -Fluoreszenz vor.

Tabelle 3. Ermittelte Lebenszeiten der bathochromen Bande und das gewichtete Residuum von **4e** in Cyclohexan, Toluol und Dichlormethan sowie die berechnete strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstante von **4e** in Toluol ($T = 298\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ mol/L}$, EPL375 im TCSPC-Modus: $\lambda_{exc} = 372.2\text{ nm}$).

	τ / ns	χ^2	$k_f / 10^7\text{ s}^{-1}$	$k_{nr} / 10^7\text{ s}^{-1}$
Cyclohexan	3.66	1.225	-	-
Toluol	6.57	1.018	0.152	15.068
Dichlormethan	11.28	1.143	-	-

3.2.3.2 Photophysikalische Eigenschaften von **4e** im Festkörper

Die Verbindung **4e** ist im Festkörper bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365$ nm) augenscheinlich stark emissiv. Zur näheren Identifizierung der Festkörper-Emission wurden zwei gated-Emissionsspektren und die absolute Fluoreszenzquantenausbeute von **4e** im Festkörper bestimmt (Abbildung 30). Hierbei konnte ein Emissionsmaximum von 503 nm und eine Quantenausbeute an der Luft von 32 % bestimmt werden. Die Emission im Festkörper ist vergleichbar mit der Lage der zweiten bathochromen Emissionsbande in Lösung. Das spricht dafür, dass der S_2 -Zustand im Festkörper schnell in den S_1 -Zustand übergeht und passt zu der Beobachtung der Messung bei 80 K, bei der **4e** in einem glasartigen Zustand in Toluol eingefroren wurde (Abbildung 26b). Im Unterschied zur Emission in Lösung sind die Fluoreszenzquantenausbeuten jedoch deutlich erhöht. Das Emissionsspektrum mit einer Detektionsverzögerung von 0 – 500 μ s ist deckungsgleich mit einem „normalen“ Emissionsspektrum von **4e**. Bei Detektion nach 500 – 1000 μ s kann noch eine schwache Emissionsbande beobachtet werden. Im Unterschied zur Emission in Lösung sind die Quantenausbeuten deutlich erhöht.

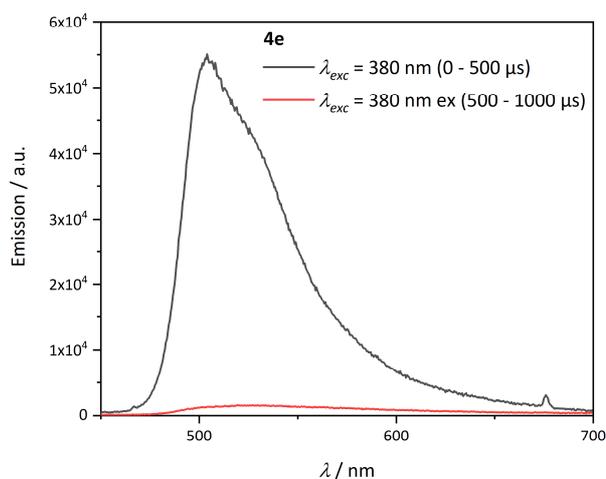


Abbildung 30. Gated-Emission von **4e** im Festkörper gemessen von 0 – 500 μ s (schwarz) und 500 – 1000 μ s (rot) ($T = 298$ K, $\lambda_{exc} = 372.2$ nm; $\lambda_{det} = 503$ nm).

Zur Identifizierung der Art der Emission wurde die Lebenszeit der Emission untersucht. Zunächst wurde die Lebenszeit im Nanosekunden-Bereich untersucht (Abbildung 31a). Hierbei zeigt sich, dass der untersuchte Zerfall im Nanosekunden-Bereich durch zwei Zeitkonstanten von 3.80 ns und 8.59 ns beschrieben werden kann (Tabelle 4). Mittels MCS-Messung konnte darüber hinaus ein Zerfall mit zwei Zeitkonstanten im Mikrosekunden-Bereich mit Lebenszeiten von 5.74 μ s und 163.51 μ s identifiziert werden (Abbildung 31b, Tabelle 4). Aus den beiden Messungen lässt sich ableiten, dass sich die Emission im Festkörper sowohl aus langlebigen Zerfällen, möglicherweise TADF oder

Phosphoreszenz und kurzlebigen Fluoreszenzzerfällen zusammensetzt. Dass in den gated-Emissionsspektren keine Verschiebung des Emissionsmaximums zu erkennen ist, spricht eher für verzögerte Fluoreszenz als für Phosphoreszenz.

Tabelle 4. Lebenszeiten im Nanosekunden- und Mikrosekunden-Bereich von **4e** im Festkörper (EPL375: $\lambda_{exc} = 372.2$ nm, $\lambda_{det} = 503$ nm).

	τ_1 / ns	τ_2 / ns	χ^2
TCSPC	3.80 ns	8.59 ns	1.345
MCS	5.74 μ s	163.51 μ s	1.394

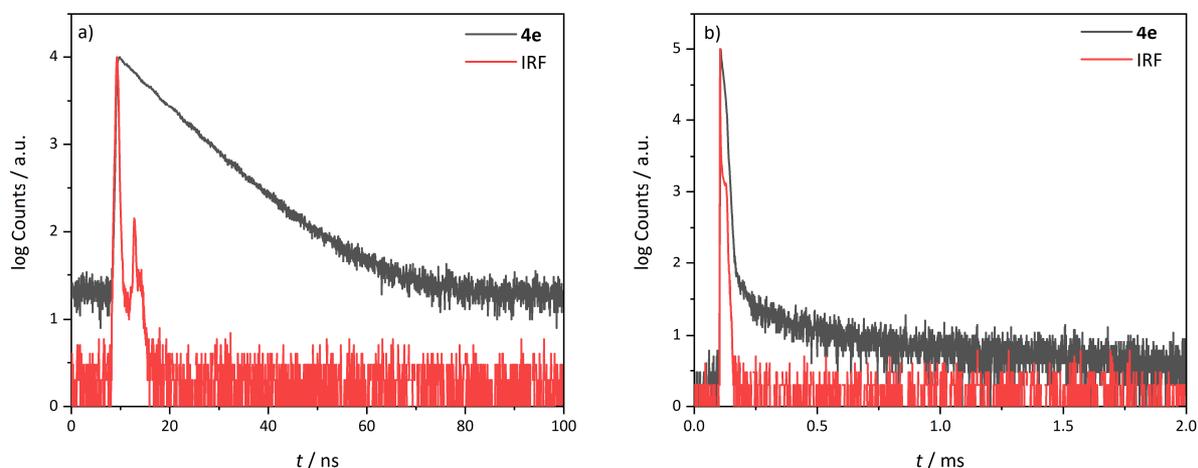


Abbildung 31. a) TCSPC-Messungen von Verbindung **4e** im Festkörper; b) MCS-Messung von Verbindung **4e** im Festkörper ($T = 298$ K, EPL375: $\lambda_{exc} = 372.2$ nm; Zerfall der angeregten Spezies (schwarz), IRF (rot)).

3.2.4. Photophysikalische Untersuchung von 6

3.2.4.1 Photophysikalische Eigenschaften von 6 in Lösung

Im Folgenden werden die photophysikalischen Eigenschaften von **6** genauer vorgestellt. Zunächst wurden von **6** Absorptions- und Emissionsspektren in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln aufgenommen (Abbildung 32, Abbildung 33).



Abbildung 32. Emission von **6** unter UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365$ nm) in Cyclohexan, Toluol, Dichlormethan, Ethylacetat und Tetrahydrofuran (von links nach rechts) ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L).

Hierbei ähneln die sich Absorptionsspektren von **6** in den unterschiedlichen Lösungsmitteln in ihrer Form und Lage. Bei ca. 290 nm erscheint eine Absorptionsbande, die vermutlich dem Triphenylamino-Donor zuzuordnen ist. Weiter bathochrom verschoben bei 353 – 359 nm liegt eine deutlich intensivere Absorptionsbande, die einem π - π^* -Übergang zuzuordnen ist. Die zugehörigen Absorptionskoeffizienten der am stärksten bathochrom verschobenen Absorptionsbande mit Werten zwischen $22600 - 27200$ L·mol⁻¹·cm⁻¹, liegen in einem ähnlichen Bereich. Wie erwartet sind die Emissionsspektren rotverschoben. Hierbei zeigt sich, dass die Rotverschiebung mit steigender Polarität des verwendeten Lösungsmittels zunimmt (positive Emissionssolvatochromie). Diese Beobachtung lässt auf einen CT-Charakter des angeregten Zustands schließen, da ein Charge-Transfer-Zustand von polaren Lösungsmitteln besser stabilisiert werden kann. Analog zu den Emissionsmaxima wird mit steigender Lösungsmittelpolarität auch die Stokes-Verschiebung größer (Abbildung 33, Tabelle 5).

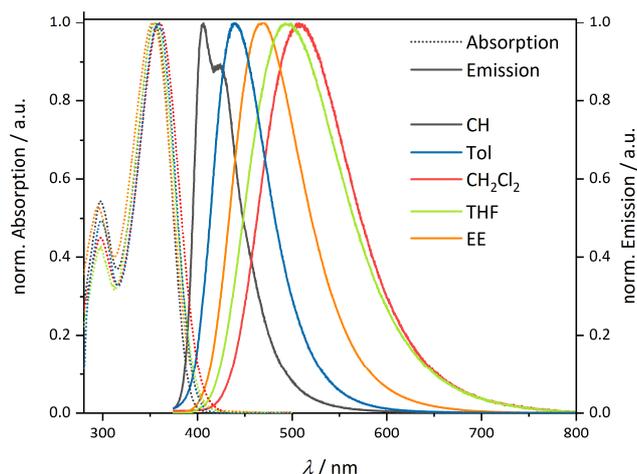


Abbildung 33. Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von **6** in Cyclohexan, Toluol, Dichlormethan, THF und Ethylacetat ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, $\lambda_{exc} = 360$ nm).

Des Weiteren wurden die absoluten Quantenausbeuten in Lösung sowie die Fluoreszenzlebenszeiten in Cyclohexan, Ethylacetat, Tetrahydrofuran und Dichlormethan bestimmt (Tabelle 5). In Toluol ist die Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeit aufgrund eines schwachen Signals und eines überproportional großen Signalrauschens nicht verlässlich möglich. In den Lösungsmitteln Cyclohexan, Tetrahydrofuran und Ethylacetat kann die Lebenszeit der Emission mit zwei Lebenszeiten beschrieben werden. Sie liegen im Bereich unter 3 ns und sind damit kürzer als die Lebenszeit in Dichlormethan (7.12 ns). Während bei längeren Emissionslebenszeiten häufig Löschungs-Effekte beobachtet werden können,^[63] ist die Emissionsquantenausbeute in Dichlormethan mit 45 % unerwarteterweise deutlich höher als die Fluoreszenzquantenausbeuten in anderen Lösungsmitteln. Allgemein betrachtet sind die Fluoreszenzquantenausbeuten in unpolaren Lösungsmitteln mit 2 % verhältnismäßig klein und nehmen mit steigender Polarität des Lösungsmittels zu. Zur näheren Untersuchung der vergleichsweise großen Fluoreszenzquantenausbeute in Dichlormethan wurden die strahlende und die nicht-strahlende Ratenkonstanten k_f und k_{nr} bestimmt (Gleichung 15, 16, Tabelle 5).

$$k_f = \frac{\phi_f}{\tau_f} \quad (15)$$

$$k_{nr} = \frac{1-\phi_f}{\tau_f} \quad (16)$$

Tabelle 5. Experimentell bestimmte molare Absorptionskoeffizienten ε , Absorptionsmaxima λ_{abs} , Emissionsmaxima λ_{em} , Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_s$ und Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_f von **6** in Cyclohexan, Toluol, Ethylacetat, Tetrahydrofuran und Dichlormethan sowie die Fluoreszenzlebenszeiten und berechneten strahlenden und nicht-strahlenden Ratenkonstanten k_f und k_{nr} .

	$\varepsilon /$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{abs} /$ nm	$\lambda_{em} /$ nm	$\Delta\tilde{\nu}_s /$ cm^{-1}	$\phi_f /$ $\%$	$\tau /$ ns	$k_f / 10^8 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr} / 10^8 \text{ s}^{-1}$
Cyclohexan	22600	355	405	3500	2	0.79	0.25	12.4
Toluol	23100	358	439	5200	2	-	-	-
Ethylacetat	22300	556	469	6800	18	0.76	2.37	10.8
Tetrahydrofuran	20900	353	495	8000	22	0.53	4.15	14.7
Dichlormethan	27200	359	508	8200	45	7.12	0.63	0.77

Zur Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels auf die Stokes-Verschiebung wurde der Polaritätsparameter Δf gegen die Stokes-Verschiebung aufgetragen (Abbildung 34).^[104] Um eine genauere Korrelation der Stokes-Verschiebung gegen Δf möglich zu machen, wurden zusätzlich die

Stokes-Verschiebungen in Benzol und Diethylether bestimmt und in die Korrelation mit einbezogen. Mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.752 lassen sich die Stokes-Verschiebungen nur bedingt mit der Lösungsmittelpolarität korrelieren. Auffällig ist zudem, dass sich sowohl der polare als auch der unpolare Bereich auch durch zwei unabhängige Korrelationsgraden beschreiben lassen. Daher kann vermutet werden, dass in polaren und unpolaren Umgebungen zwei verschiedenen Spezies vorliegen, die unterschiedlich stark vom jeweiligen Lösungsmittel stabilisiert werden können.

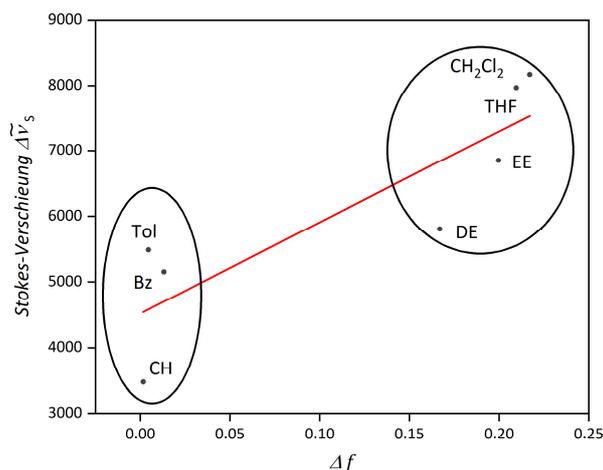


Abbildung 34. Korrelation der Orientierungspolarisierbarkeit Δf gegen die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ ($r^2 = 0.752$).

Ein quantenchemischer Scan der Gesamtenergien bei Rotation um die C-C-Bindung zum Aldehyd zeigt, dass im Grundzustand sowohl in Toluol als auch in Dichlormethan die planare Ausrichtung des Aldehyds als Vorzugskonformer vorliegt (Abbildung 35).

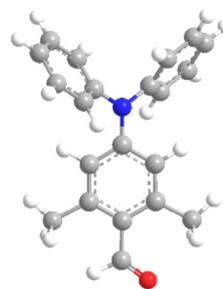
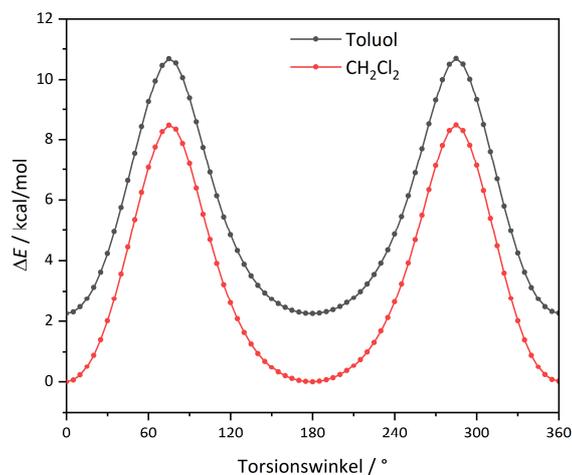


Abbildung 35. Berechnete Energien der Rotationskonformere von **6** in Dichlormethan (rot) und Toluol (schwarz) aufgetragen gegen den Verdrillungswinkel (PBE0 6-31G**, PCM Toluol oder Dichlormethan) und die geometrieoptimierte Struktur.

Da mehrere Dimethylamino- und Triphenylamino-Derivate für das Auftreten von twisted-intramolecular-Charge-Transfer-Übergängen (TICT) bekannt sind, ^[105-107] wurde der hier diskutierte Aldehyd auf einen möglichen TICT-Übergang untersucht. Dazu wurde die Anregungswellenlänge variiert und anschließend die Lagen der Emissionsmaxima bei verschiedenen Anregungswellenlängen miteinander verglichen. Hierbei zeigte sich kein Unterschied in der Lage des Emissionsmaximums und der Bandenform, wenn mit 290 nm oder mit 360 nm angeregt wurde. Darüber hinaus sollten auch mögliche TADF-Eigenschaften näher untersucht werden. Hierzu wurden zunächst Emissionsspektren in entgastem und nicht-entgastem Dichlormethan und Toluol bei Raumtemperatur aufgenommen und anschließend der Intensitätsunterschied zwischen den beiden Spektren über die Integrale der Spektren bestimmt (Abbildung 36). Während die Emissionsspektren in Toluol nahezu identisch aussehen, kann in Dichlormethan eine Steigerung der Emissionsintensität um 15 % nach Entgasung beobachtet werden. Dies lässt vermuten, dass in nicht-entgastem Dichlormethan Lösungs-Effekte durch diffundierenden Sauerstoff auftreten. Da sowohl Singulett-, als auch Triplett-Löschung durch Sauerstoff bekannt sind, ^[63, 108] kann zunächst keine nähere Aussage zur Art des Emissions-Löschung getroffen werden. Ein Löschen des Triplets durch im Lösungsmittel enthaltenen Sauerstoff ist im Allgemeinen jedoch häufiger zu beobachten.

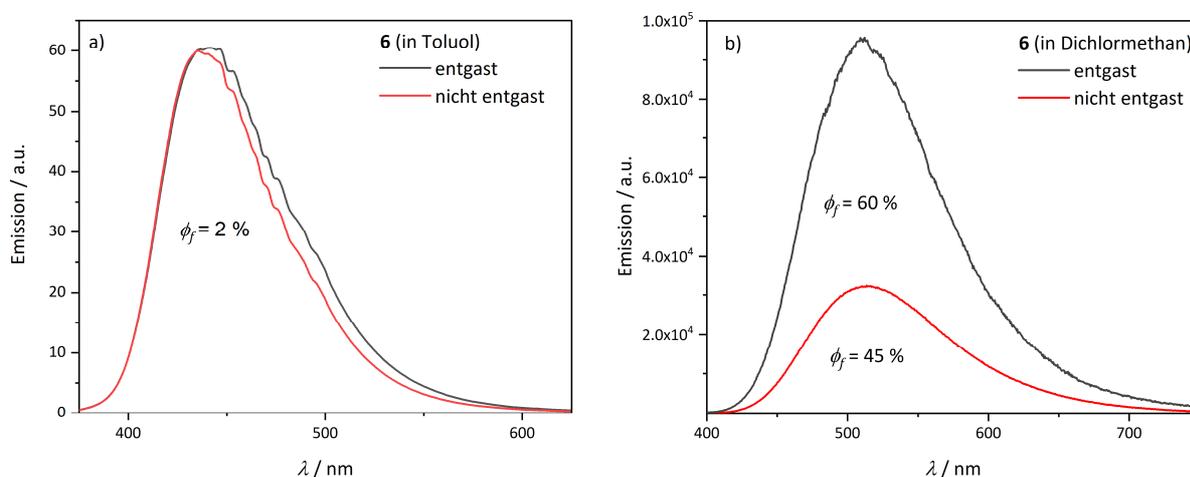


Abbildung 36. Emissionsspektren von **6** in entgastem (schwarz) und nicht-entgastem (rot) Lösungsmittel. **a)** in Toluol; **b)** in Dichlormethan ($T = 298\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ mol/L}$, $\lambda_{exc} = 360\text{ nm}$).

Um weiter zu untersuchen, ob Singulett- oder Triplett-Sauerstofflöschung in Dichlormethan vorliegt, wurde die Fluoreszenzquantenausbeute ohne Sauerstofflöcher mittels Gleichung 8 berechnet. Die Berechnung ergab eine theoretische Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute von 45 % auf 53 % unter sauerstofffreien Bedingungen. Da die experimentell bestimmte Quantenausbeute unter Sauerstoffausschluss mit 60 % über der zu erwartenden Quantenausbeute liegt, falls nur Singulett-Löschung vorliegt, kann angenommen werden, dass auch Triplett-Löschung und somit die Beteiligung

von Triplets am Emissionsprozess wahrscheinlich ist. Darüber hinaus wurden in entgastem Toluol und Dichlormethan die Fluoreszenz bei Raumtemperatur und 77 K, sowie die Phosphoreszenz bei 77 K gemessen (Abbildung 37). Auffällig ist, dass das Phosphoreszenzspektrum bei 77 K und Teile des Fluoreszenzspektrums bei 77 K überlappen. Vermutlich kann bei 77 K im Fluoreszenzmodus bereits auch Phosphoreszenz beobachtet werden. In Dichlormethan wird das Fluoreszenzspektrum bei 77 K hypsochrom verschoben, was vermutlich durch die verminderten Schwingungsfreiheitsgrade bei tiefen Temperaturen zu erklären ist. Die Phosphoreszenzbande bei 77 K ist in ihrer Lage nahezu identisch zur Emissionsbande bei 300 K. Da beim Abkühlen auf 77 K die Probe in einen glasartigen Zustand versetzt wird, sind die Spektren in Lösung und im Glaszustand nur begrenzt vergleichbar. Mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden konnten die On-Set-Werte und somit die experimentellen Singulett- und Triplett-Energien direkt aus den Phosphoreszenzspektren bei 77 K und dem Fluoreszenzspektren bei 298 K erhalten werden. Die Energielücke zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand kann anschließend direkt aus den Energiewerten errechnet werden (Tabelle 6).

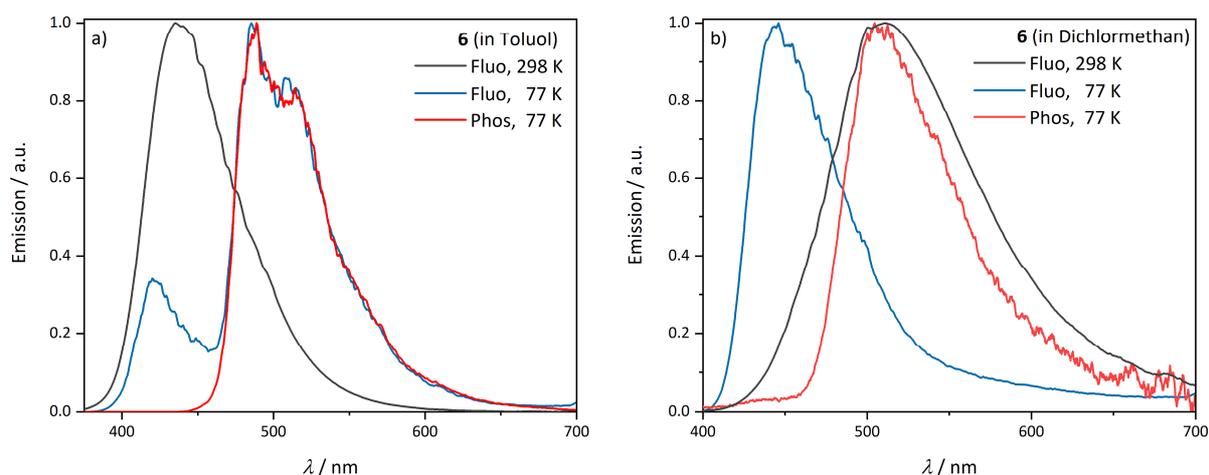


Abbildung 37. a) Fluoreszenzspektren von **6** in entgastem Toluol; b) Fluoreszenzspektren von **6** in Dichlormethan ($T = 298$ K (schwarz), 77 K (blau) sowie die Phosphoreszenz bei 77 K (rot) ($c = 10^{-7}$ mol/L, $\lambda_{exc} = 360$ nm).

Quantenchemische Berechnungen des ΔE_{ST} -Werts zeigen, dass der experimentell bestimmte ΔE_{ST} -Wert in Toluol mit 0.741 eV und der berechnete Wert mit 0.973 eV in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Diese Werte sind für einen Raumtemperatur-TADF-Emitter deutlich zu groß (Kapitel 2.3) und legen nahe, dass **6** in Toluol vermutlich keine intensiven TADF-Eigenschaften aufweist. In Dichlormethan passen Rechnung und Experiment nicht zusammen. Hier beträgt der experimentell ermittelte Wert 0.188 eV, während der berechnete Wert von 1.088 eV deutlich davon abweicht. Aus dem Schnittpunkt der statischen Absorptions- und Emissionsspektren konnte überdies die $E_{(0-0)}$ -Energien in Toluol mit 3.139 eV und Dichlormethan mit 2.974 eV ermittelt werden. Diese

entsprechen näherungsweise der Energielücke zwischen dem S_1 - und S_0 -Grundzustand. Analog weicht die $E_{(0-0)}$ -Energie in Dichlormethan stärker von den berechneten Singulett-Energie von 3.395 eV ab und deutet damit an, dass die Berechnung des S_1 -Zustands maßgeblich die Energie des Zustand überschätzen könnte. In Toluol liegen die $E_{(0-0)}$ -Energie und die berechnete Singulett-Energie von 3.296 eV näher beieinander (Tabelle 6).

Tabelle 6. Experimentell bestimmte $E_{(0-0)}$ - und ΔE_{ST} -Energien, sowie die berechneten Singulett- und Triplett-Energien und die berechnete ΔE_{ST} -Wert in eV von **6**.

	ber. S_1 / eV	exp. $E_{(0-0)}$ / eV	ber. T_1 / eV	ber. T_2 / eV	ber. ΔE_{ST} / eV	exp. ΔE_{ST} / eV
Toluol	3.296	3.139	2.323	-	0.973	0.741
Dichlormethan	3.395	2.974	2.306	2.525	1.088	0.188

Zur näheren Untersuchung der Art der Emission von **6** bei Raumtemperatur wurden zeitaufgelöste Spektren im ns- und μ s- bis ms-Bereich in Dichlormethan und Toluol aufgenommen. Die Zeitkonstanten im Nanosekundenbereich sind in Tabelle 5 aufgeführt. Während in Toluol kein Spektrum im μ s- oder ms-Bereich gefunden werden kann, führt die Messung der Lebenszeit im ms-Bereich in Dichlormethan zur Detektion einer langen Zeitkomponente von 514 μ s (Abbildung 38). Diese lange Lebenszeit deutet auf mögliche Raumtemperatur-Phosphoreszenz (RTP).

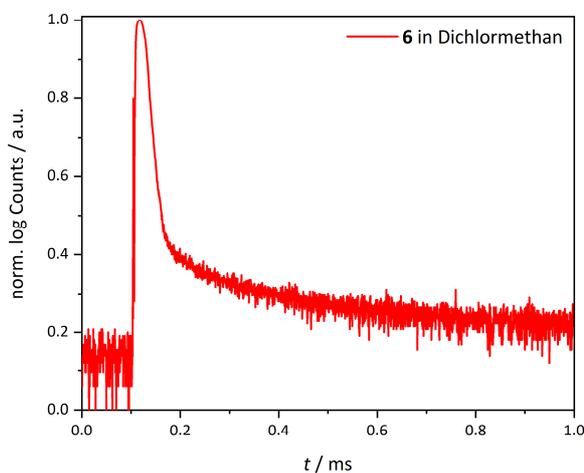


Abbildung 38. MCS-Messungen von Verbindung **6** in Dichlormethan ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L) (EPL375 im MCS-Modus: $\lambda_{exc} = 372.2$ nm, $\lambda_{det} = 508$ nm).

Zur weiteren Identifizierung möglicher TADF- oder RTP-Vorgänge von **6** in Dichlormethan wurden überdies die Absorption und die Emission von **6** in Toluol und Dichlormethan quantenchemisch berechnet (Abbildung 39, Tabelle 7).

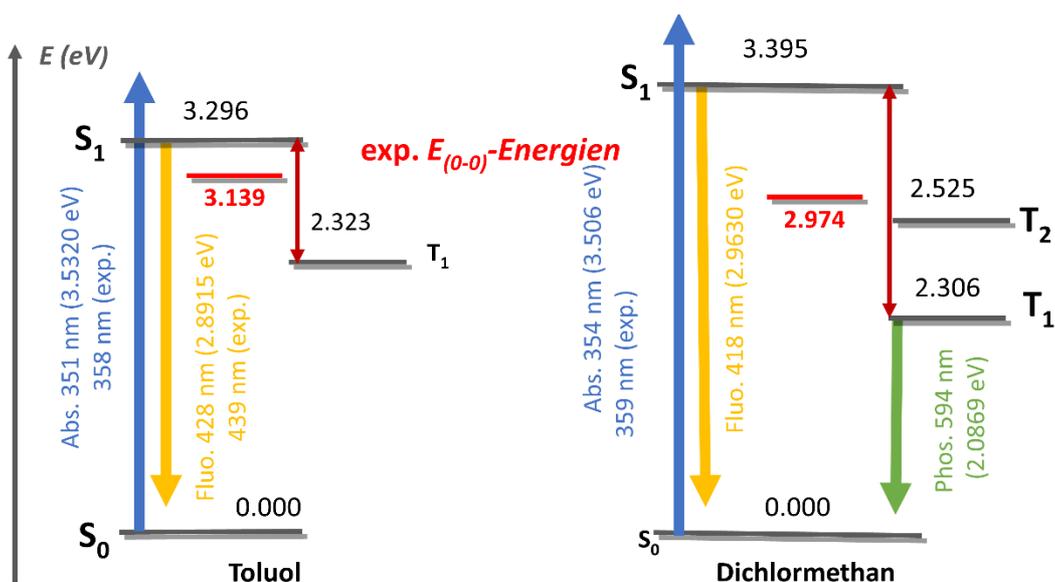


Abbildung 39. Energieschema der berechneten Singulett- und Triplett-Zustände von **6** in Toluol (links) und Dichlormethan (rechts) sowie die experimentell bestimmten $E_{(0-0)}$ -Energien (PBE0, 6-31G**, PCM Toluol oder Dichlormethan).

Hierbei zeigt sich, dass die berechnete Absorption in Dichlormethan mit 354 nm und in Toluol mit 351 nm die experimentell bestimmten Absorptionsmaxima von 359 nm in Dichlormethan und 358 nm in Toluol gut wiedergeben. Und auch das experimentelle Fluoreszenzmaximum in Toluol von 439 nm kann mit dem berechneten Maximum von 428 nm gut wiedergegeben werden. In Dichlormethan stimmen das experimentelle Emissionsmaximum von 508 nm und das berechnete Maximum von 418 nm nicht überein. Aus diesem Grunde wurde eine mögliche T_1 -Phosphoreszenz von **6** in Dichlormethan ausgehend von einem geometrieoptimierten T_1 -Zustand berechnet (Tabelle 7). Zusätzlich wurden die dominantesten Orbitalbeiträge und ihre prozentuelle Beteiligung an den beiden Übergängen betrachtet. Die berechnete S_1 -Fluoreszenz mit 418 nm hat einen 95 %igen HOMO-1 \rightarrow LUMO Beitrag und entspricht einem klassischen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, wohingegen die berechnete Phosphoreszenz aus dem T_1 -Zustand zu 86 % HOMO \rightarrow LUMO dominiert ist. Dieser Übergang entspricht den Orbitalkoeffizienten nach zu urteilen eher einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Darüber hinaus wurde der T_2 -Zustand geometrieoptimiert und die Anti-Kasha-Emission aus dem T_2 -Zustand berechnet. Hierbei zeigte sich, dass die berechnete Emission aus dem T_2 -Zustand mit 491 nm zwar deutlich besser als die berechnete S_1 - oder die T_1 -Emission zu den experimentellen Daten passt und von dem strukturell ähnlichen *para*-Cyanobenzaldehyd bereits bekannt ist, jedoch sind Anti-Kasha-Emissionen ein relativ seltenes Phänomen ^[109] und benötigen weitere umfassende spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen zur weiteren Aufklärung. Denkbar wäre auch eine deutliche Abweichung der T_1 -Energie durch die Berechnung wie es bereits die $E_{(0-0)}$ -Energie

für den S_1 -Zustand andeutet. Grundsätzlich für ein schnelles ISC und damit für Phosphoreszenz spricht der nach der El-Sayed Regel erlaubte Übergang vom S_1 ($n\pi^*$) auf den T_1 ($\pi\pi^*$).^[110] Zur Veranschaulichung der berechneten Orbitale sind diese in Abbildung 40 dargestellt.

Tabelle 7. Experimentell ermitteltes Emissionsmaximum in Dichlormethan, sowie die berechneten S_1 -, T_1 - und T_2 -Übergänge inkl. der dominantesten Übergang in diesen. (PBE0, 6-31G**, PCM Toluol oder Dichlormethan).

	λ_{em} / nm	dominanter Übergang (%)	Orbitalbetrachtung
exp.	508	-	-
ber. S_1 -Fluo	418	HOMO-1 \rightarrow LUMO (95%)	$n \rightarrow \pi^*$
ber. T_1 -Phos	594	HOMO \rightarrow LUMO (86%)	$\pi \rightarrow \pi^*$
ber. T_2 -Phos	491	HOMO-1 \rightarrow LUMO (92%)	$n \rightarrow \pi^*$

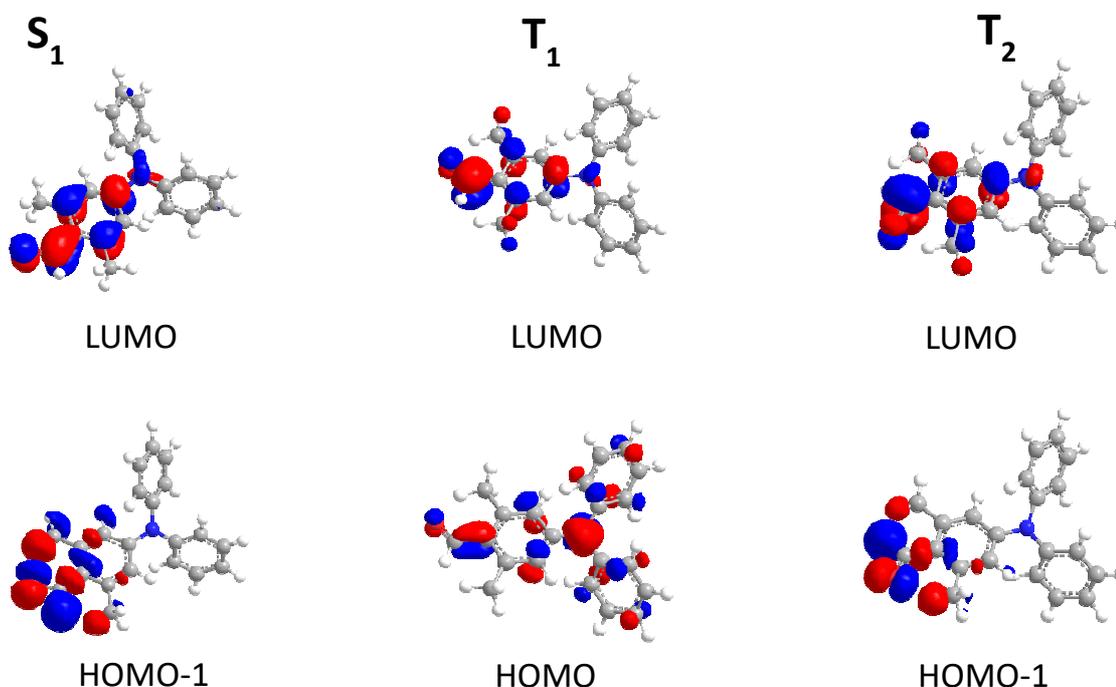


Abbildung 40. Kohn-Sham-Grenzorbitale der berechneten Übergänge aus dem S_1 -, T_1 - und T_2 -Zustand von **6** (PBE0, 6-31G**, PCM Dichlormethan, Isoflächenwert von 0.04 a.u.).

3.2.4.2 Photophysikalische Eigenschaften von **6** im Festkörper und Polymer

Typischerweise werden OLED-Emitter entweder als Feststoff-Film oder in einer (Polymer-)Matrix eingebettet im Device aufgetragen (Kapitel 2.2). Zu diesem Zweck wurden die Lumineszenzeigenschaften von **6** im Festkörper und in Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polystyrol (PS) eingebettet untersucht (Abbildung 42). Der Anteil von **6** im Polymerfilm betrug jeweils 10 Gew.%. Des Weiteren wurde sowohl die kristalline Form, als auch die Pulverform von **6** untersucht, da beide Formen augenscheinlich unterschiedlich lumineszieren (Abbildung 41). Um eine morphologisch begründete Veränderung der Emissionseigenschaften während des Betriebs eines OLED-Device auszuschließen wurden die verschiedenen morphologischen Formen und ihre mögliche Umwandlung ineinander näher betrachtet.

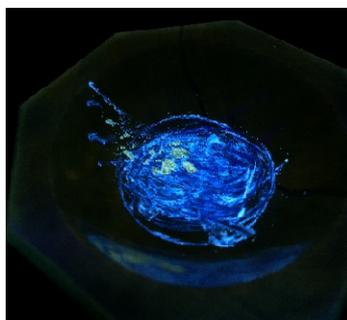


Abbildung 41. Gemörserte Pulverform und kristalline Form von **6** unter UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365$ nm).

Zusätzlich zum Emissionsspektrum wurde die Emissions-Quantenausbeute im Festkörper und in den Polymerfilmen bestimmt (Abbildung 42). In PMMA und im Festkörper in kristalliner und Pulverform betragen die Quantenausbeuten 10 – 11 % und unterscheiden sich somit nicht signifikant. Im PS-Film kann ein Rückgang der Quantenausbeute auf 4 % beobachtet werden (Tabelle 8). Da die Homogenität der Verteilung von **6** im Film nicht bestimmt werden konnte ist nicht auszuschließen, dass der Quantenausbeuterückgang auf Fehlverteilungen von **6** im Film zurückzuführen ist. Die Art des verwendeten Polymers hat nicht nur direkten Einfluss auf die Quantenausbeute, sondern beeinflusst auch die Lage des Emissionsmaximums. Die Emissionsspektren beider Polymerfilme sind im Vergleich zu den Festkörperspektren deutlich schmäler und weisen Emissionsmaxima von 465 nm in PMMA und 448 nm in PS auf. Die unterschiedlichen Emissionsmaxima sind vermutlich auf unterschiedlich starke Fixierungen von **6** im Polymer und unterschiedliche Wechselwirkungen mit der Polymermatrix zurückzuführen. Die Emissionsspektren von **6** in kristalliner Form und in Pulverform unterscheiden sich deutlich. Zwar liegen die Emissionsmaxima für die Pulverform mit 453 nm und 513 nm in einem ähnlichen Bereich wie das Emissionsmaximum in kristalliner Form mit 465 nm, jedoch ist die Form des Emissionsspektrums der kristallinen Form deutlich breiter und weist ein

zweites Maximum bei 520 nm auf (Tabelle 8). Das hinzukommende Maximum spricht für ein geändertes Emissionsverhalten in den kristallinen Bereichen, was auf Packungseffekte schließen lässt.

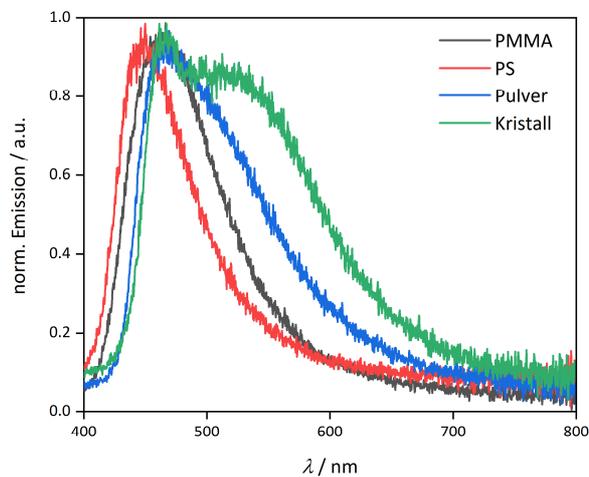


Abbildung 42. Normierte Emissionsspektren von **6** in PMMA- und PS-Filmen sowie von **6** in kristalliner und in Pulverform ($T = 298 \text{ K}$, $\lambda_{exc} = 372.2 \text{ nm}$).

Tabelle 8. Emissionsmaxima und Quantenausbeuten von **6** in Kristall und Pulver sowie im PMMA- und PS-Film ($T = 298 \text{ K}$, $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$).

	PMMA-Film	PS-Film	Pulver	Kristall
λ_{Em} / nm	465	448	453	465, 520
$\phi_f / \%$	10	4	11	10

3.2.4.3 Protonierungsexperimente

Verbindung **6** kann mit Trifluoressigsäure protoniert und anschließend mit Triethylamin reversibel deprotoniert werden. Die protonierte Spezies von **6** zeigt dabei veränderte Absorptions- und Emissionseigenschaften. Während durch die Protonierung die Emission fast vollständig gelöscht wird, verschiebt sich die Absorption durch Protonierung bathochrom in den sichtbaren Spektralbereich (Abbildung 43).

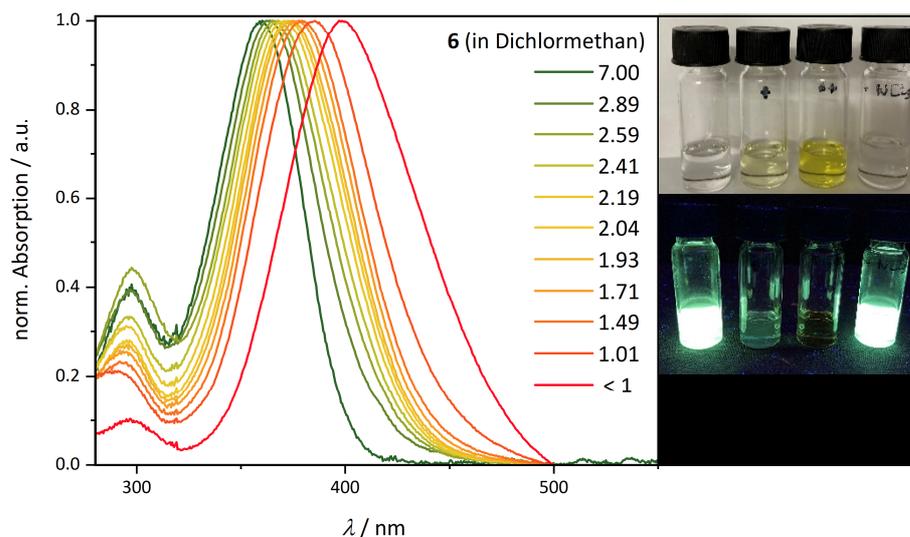


Abbildung 43. a) Absorptionsspektren von **6** in Dichlormethan bei verschiedenen pH-Werten ($T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ mol/L}$) vor und nach der Zugabe von TFA; b) Tageslicht Absorptions- (oben) und Emissionsverhalten (unten) von **6** bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) vor und nach der Zugabe von etwas TFA, viel TFA und TFA+NEt₂ (von links nach rechts).

Da die Protonierung sowohl an dem Triphenylamino-Stickstoffatom als auch am Aldehyd-Sauerstoffatom prinzipiell denkbar ist, wurden zur genaueren Bestimmung der möglichen Protonierungsposition die Absorptionen der beiden denkbaren protonierten Formen und der unprotonierten Form mittels DFT-Rechnungen berechnet (PBE1PBE/6-31G** PCM Dichlormethan).^[111-115] Die Abschätzung der möglichen Protonierungsposition anhand der pK_s -Werte vom Triphenylammoniumion (-5.0) und vom Benzaldehyd-Acidium-Ion- (-6.2) legen nahe, dass die Protonierung bevorzugt am Triphenylamin stattfinden könnte.^[116] Die konjugierte Base, das Triphenylamin, wäre nach dieser Betrachtung die stärkere Base und würde bevorzugt protoniert werden. Durch die Konjugation mit dem freien Elektronenpaar des Triphenylaminostickstoffatoms ist jedoch mit einer größeren Basizität des Aldehyds zu rechnen als das Benzaldehyd-Acidium-Ion andeutet. Da die pK_s -Werte beider betrachteter funktioneller Einheiten jedoch sehr ähnlich sind, ist vermutlich auch die gleichzeitige Protonierung beider Formen im Gleichgewichtszustand möglich. Die DFT-Rechnungen deuten darauf hin, dass die Protonierung bevorzugt am Aldehyd stattfindet. Die

Berechnung der Absorptionsspektren der unprotonierten Form mit 353 nm sowie der am Aldehyd protonierten Form mit 401 nm stimmen mit den experimentell bestimmten Absorptionsmaxima der unprotonierten Form mit 359 nm und der protonierten Form 398 nm überein. Und auch die hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande durch die TFA-Zugabe gibt die Berechnung wieder. Die berechnete Oszillatorstärke steigt von 0.5989 bei der unprotonierten Form auf 0.7004 bei der protonierten Form an (Tabelle 9). Bei Protonierung am Amin-Stickstoff stimmt die Lage des Absorptionsmaximums nicht mit den experimentellen Daten überein. Da die berechnete Oszillatorstärke für diesen Übergang jedoch 0 ist, kann angenommen werden, dass auch die experimentelle Oszillatorstärke für diesen Übergang so verschwindend gering ist, dass der Übergang spektroskopisch nicht mehr sichtbar ist. Und auch die Berechnung der Differenz der freien Enthalpien der protonierten Spezies von 12.9 kcal/mol zeigen deutlich, dass die Protonierung am Aldehyd wahrscheinlicher ist.

Tabelle 9. Experimentelle und DFT-berechnete Absorptionsmaxima und die berechneten Oszillatorstärken f von **6** in Dichlormethan in protonierter ($+H^+$) und unprotonierter Form (PBE1PBE/6-31G** PCM Dichlormethan).

	exp. 6	ber. 6	exp. 6 +H⁺	ber. 6 +H⁺ (Aldehyd-H⁺)	ber. 6 +H⁺ (Amin-H⁺)
$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	359	353	398	401	361
f		0.5989		0.7004	0.000

3.2.4.4 Komplexierungsexperimente

Neben der Protonierung wurde an Verbindung **6** auch auf die Bildung möglicher Metall-Komplexe untersucht. Hierzu wurde eine in Dichlormethan gelöste Probe von **6** mit verschiedenen Metallsalzen versetzt und anschließend augenscheinlich auf eine Veränderung der Absorptions- und Emissionseigenschaften untersucht (Abbildung 44). Dabei zeigte sich eine Veränderung in Absorption und Emission von Verbindung **6** bei Zugabe von Gold(I)-Iodid, Aluminium(III)-Chlorid und Zinn (II)-Chlorid. Während Aluminium(III)-Chlorid und Zinn(II)-Chlorid die Absorption leicht bathochrom in den sichtbaren Spektralbereich verschieben, wird die Absorption mit Gold(I)-Iodid deutlich stärker bathochrom verschoben, sodass die Lösung augenscheinlich tiefrot erscheint. Die Emission wird durch Gold(I)-Iodid-Zugabe ebenfalls bathochrom in den roten Spektralbereich verschoben. Durch Aluminium(III)-Chlorid- und Zinn(II)-Chlorid-Zugabe wird die Emission unterschiedlich stark gelöscht. Während mit Zinn(II)-Chlorid nur eine augenscheinliche Abschwächung der Emissionsintensität zu erkennen ist, wird die Emissionsintensität durch Zugabe von Aluminium(III)-Chlorid augenscheinlich nahezu vollständig gelöscht. Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen kann bei Aluminium(III)-Chlorid und Zinn(II)-Chlorid nicht von einer Protonierung hervorgerufen durch Restwassergehalte unterschieden werden. Mit Gold(I) scheint ein tiefarbiger Komplex gebildet zu werden.

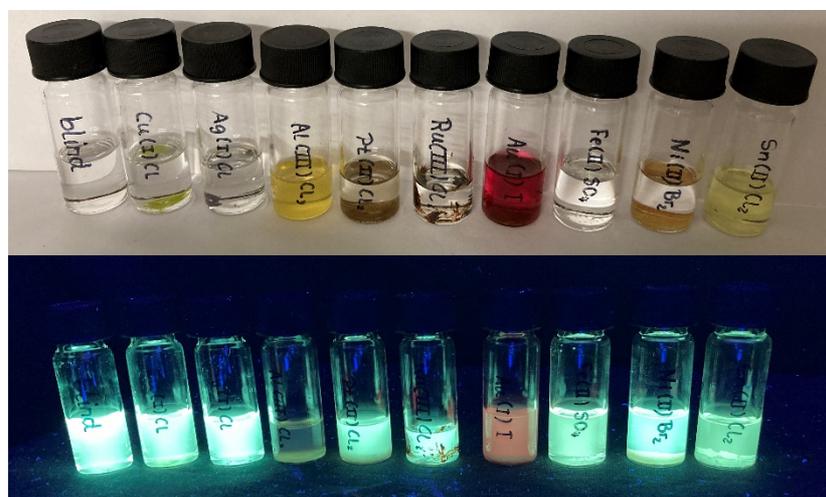


Abbildung 44. Tageslichtabsorption (oben) und Emission bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) einer Dichlormethan-Stammlösung von **6** nach Zugabe von verschiedenen Metallsalzen (von links nach rechts: Blindprobe, Cu(I)Cl, Ag(I)Cl, Al(III)Cl₃, Pt(II)Cl₂, Ru(III)Cl₃, Au(I)I, Fe(II)SO₄, Ni(II)Br₂, Sn(II)Cl₂).

3.2.4.5 Aggregationsexperimente

Zur Untersuchung möglicher aggregationsinduzierter Emissionseffekte wurde in einer Lösung von Verbindung **6** in einem THF-Wasser Gemisch- sukzessive der prozentuale Anteil an Wasser erhöht und jeweils ein Emissionsspektrum aufgenommen (Abbildung 45).

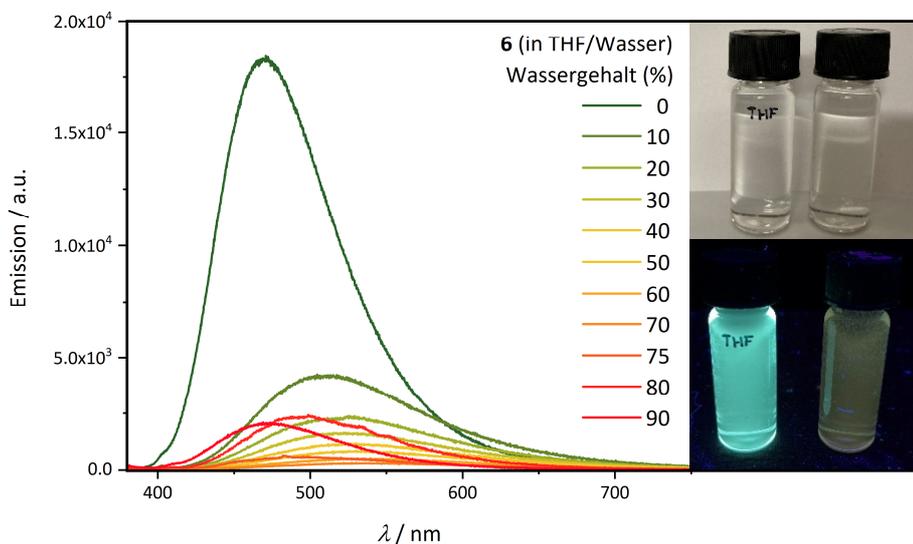


Abbildung 45. Emissionsspektren von **6** gelöst in einer THF-Wasser-Mischung mit verschiedenen prozentualen Wassergehalten und reine THF-Lösung (Blindprobe) von **6** ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, $\lambda_{exc} = 360$ nm).

Bei Erhöhung des Wasseranteils von 0 auf 10 % wird das Emissionsmaximum bathochrom von 470 nm zu 510 nm verschoben. Gleichzeitig sinkt die Emissionsintensität durch die Wasserzugabe. Bis zu einer Erhöhung des Wasseranteils auf 75 % sinkt die Emissionsintensität weiter kontinuierlich mit Erhöhung des Wasseranteils ab und das Emissionsmaximum verschiebt sich weiter bathochrom auf 540 nm. Die Veränderungen der Emissionsintensität und der Lage des Emissionsmaximums können mit der Bildung von Aggregaten erklärt werden. Durch die Erhöhung des Wasseranteils sinkt die Löslichkeit von **6**. Dies bedingt, dass sich zunehmend Aggregate von **6** formieren, deren Emissionseigenschaften sich durch die veränderte Nahordnung von den Emissionseigenschaften der gelösten Probe unterscheiden. Erst ab einem Wasseranteil von über 80 % beginnt die Emissionsintensität wieder zuzunehmen und das Emissionsmaximum verschiebt sich hypsochrom auf den Wert der Ausgangsemission auf 470 nm. Die hypsochrome Verschiebung wird möglicherweise durch die Vergrößerung der Aggregate über die Aggregatform hinaus erklärt. Durch die Abnahme des Volumens an Lösungsmittel, in dem sich Verbindung **6** und die möglichen Aggregate von **6** lösen können und der Zunahme des Lösungsmittels in dem **6** unlöslich ist kommen sich die gelösten Moleküle und Aggregat so nahe, dass die Kristallisation einsetzen kann. Durch die Kristallisation entstehen emissive Festkörperteilchen (CIEE, crystallization induced enhanced emission).

3.2.5 Photophysikalische Untersuchung von 7

3.2.5.1 Photophysikalische Eigenschaften von 7 in Lösung

Abschließend wurde Verbindung **7** spektroskopisch näher untersucht. Hierzu wurden zunächst die Absorptions- und Emissionsspektren in Cyclohexan, Toluol und Dichlormethan aufgenommen (Abbildung 46). Im Festkörper zeigte **7** nahezu keine messbare Emission.

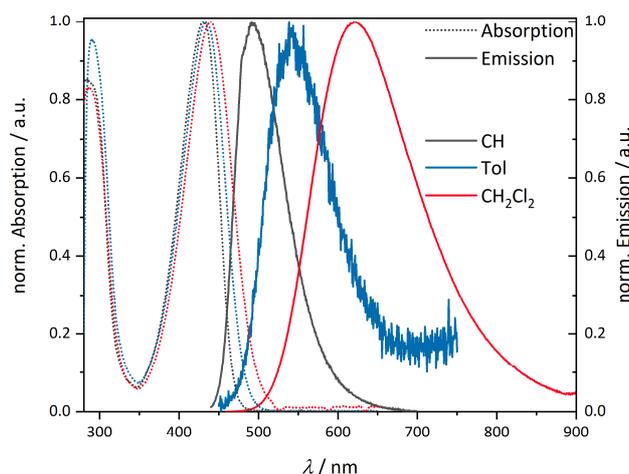


Abbildung 46. Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von **7** in Cyclohexan, Toluol und Dichlormethan ($T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ mol/L}$, λ_{exc} (Cyclohexan) = 420 nm, λ_{exc} (Toluol) = 430 nm, λ_{exc} (Dichlormethan) = 441 nm).

Im Unterschied zu Verbindung **6** zeigt Verbindung **7** in Lösung zwei intensive Absorptionsbanden. Die längerwellige Bande wird mit der Lösungsmittelpolarität leicht bathochrom von 430 – 440 nm verschoben und zeigt somit schwache Absorptionssolvatochromie. Die hypsochromen Absorptionsbanden liegen im nicht-sichtbaren Spektralbereich zwischen 285 – 290 nm und zeigen keine Absorptionssolvatochromie. Somit kann die hypsochrome Absorptionsbande einer lokalen Anregung und die bathochrome Absorptionsbande einer Anregung mit CT-Charakter zugeordnet werden. Alle Absorptionskoeffizienten steigen mit zunehmender Lösungsmittelpolarität an und liegen für die erste Absorptionsbande im Bereich zwischen $8500 - 13200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und für die zweite Absorptionsbande zwischen $9700 - 16200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Im Emissionsverhalten kann ein deutlicher Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Lage der Emissionsmaxima beobachtet werden. Die Emissionsmaxima verschieben sich mit zunehmender Lösungsmittelpolarität bathochrom und liegen in einem Bereich von 492 – 622 nm. Damit nehmen auch die Stokes-Verschiebungen in polaren Lösungsmitteln zu. Sie liegen zwischen $2900 - 6900 \text{ cm}^{-1}$ und liegen in einem ähnlichen Bereich wie andere substituierte Triphenylamine. ^[117] Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **7** sind

mit < 1 % in Cyclohexan, 3 % in Toluol und 11 % in Dichlormethan gering und nehmen mit der Lösungsmittelpolarität zu (Tabelle 10).

Tabelle 10. Experimentell bestimmte molare Absorptionskoeffizienten ε , Absorptionsmaxima λ_{abs} , Emissionsmaxima λ_{em} , Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_s$ und Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_f von **7** in Cyclohexan, Toluol, und Dichlormethan ($T = 298\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ mol/L}$, λ_{exc} (Cyclohexan) = 420 nm, λ_{exc} (Toluol) = 430 nm, λ_{exc} (Dichlormethan) = 441 nm).

	$\lambda_{abs1} /$ nm	$\varepsilon_1 /$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{abs2} /$ nm	$\varepsilon_2 /$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{em} /$ nm	$\Delta\tilde{\nu}_s /$ cm^{-1}	$\phi_f /$ %
Cyclohexan	285	8500	430	9700	492	2900	-
Toluol	290	10400	434	11500	543	4500	3
Dichlormethan	286	13200	440	16200	624	6700	11

Während der Emissionsuntersuchungen von **7** zeigte sich sowohl in Toluol als auch in Dichlormethan eine deutliche hypsochrome Verschiebung bei Variation der Anregungswellenlänge hin zu kürzeren Anregungswellenlängen, welche dem kürzerwelligen Absorptionsmaximum entspricht (Abbildung 47). Dieses Verhalten kann häufig bei sterisch verdrillten Systemen beobachtet werden und wird mit dem Auftreten eines TICT-Zustands erklärt.^[105-107] Dieser führt zu einer Fluoreszenz aus einem höher angeregten S_2 -Zustand, mit lokal angeregtem Charakter und zur Fluoreszenz aus dem niedrigsten angeregten S_1 -Zustand, der einen hohen CT-Charakter aufweist. Diese Vermutung unterstützend konnte beobachtet werden, dass die hypsochrome Verschiebung in polaren Lösungsmittel deutlich größer ist als in unpolaren Lösungsmitteln. Wird in Dichlormethan mit 372 nm statt mit 440 nm angeregt, kann eine hypsochrome Verschiebung um 3058 cm^{-1} beobachtet werden. In Toluol verschiebt sich das Emissionsmaximum um 2592 cm^{-1} , wenn mit der kürzeren Wellenlänge von 350 nm statt 430 nm angeregt wird.

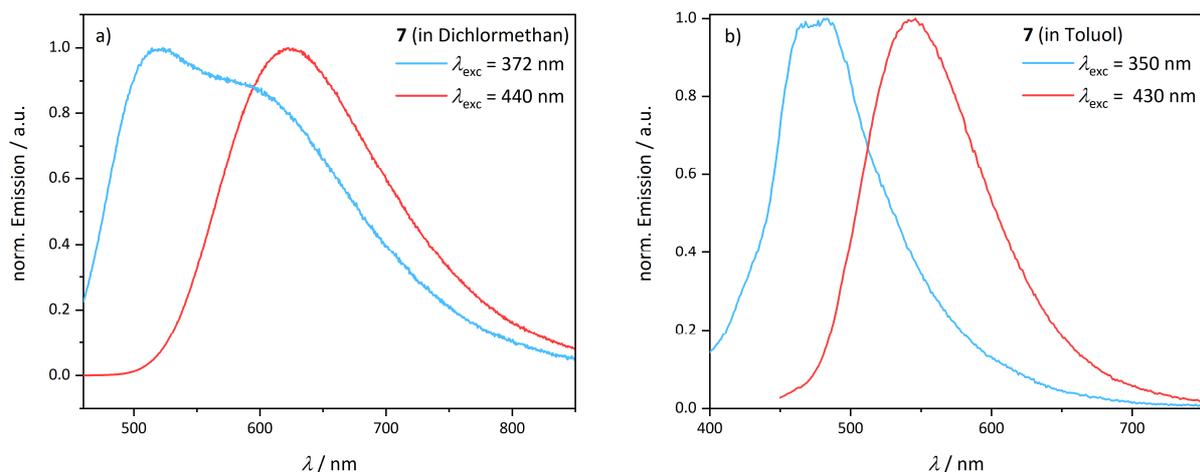


Abbildung 47. a) Duale Emission von **7** in Dichlormethan bei $T = 300 \text{ K}$ und bei verschiedenen Anregungswellenlängen ($\lambda_{\text{exc}} = 372 \text{ nm}$ (blau) und $\lambda_{\text{exc}} = 440 \text{ nm}$ (rot)); **b)** Duale Emission von **7** in Toluol bei $T = 300 \text{ K}$ und bei verschiedenen Anregungswellenlängen ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ (blau) und $\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$ (rot)).

Zusätzlich wurde der Temperatureinfluss auf die Emissionsspektren untersucht, um weiter Aussagen über die Art der beobachteten Übergänge treffen zu können. Auffällig ist, dass das bathochrome Emissionsmaximum unabhängig vom Lösungsmittel bei Temperatursenkung eine hypsochrome Verschiebung zeigt. Die Emission der hypsochromen Maxima, welche mit niedrigeren Wellenlängen angeregt wurden, weist nur eine leichte spektrale Verschiebung bei moderater Temperatursenkung auf. Wird die Messung der hypsochrom verschobenen Emission bei 80 K durchgeführt, verändert sich die Lage der Emissionsbande in Dichlormethan kaum. In Toluol hingegen wird die Emissionsbande bei 80 K stark bathochrom verschoben (Abbildung 48, Abbildung 49). Auffällig ist zudem, dass die Emissionsbande von **7** in Dichlormethan bei 300 K und 250 K jeweils eine ausgeprägte Schulter bei 610 nm aufweist. Diese Schulter kann in Toluol nur beim Abkühlen von 300 K auf 250 K beobachtet werden und tritt bei 540 nm auf.

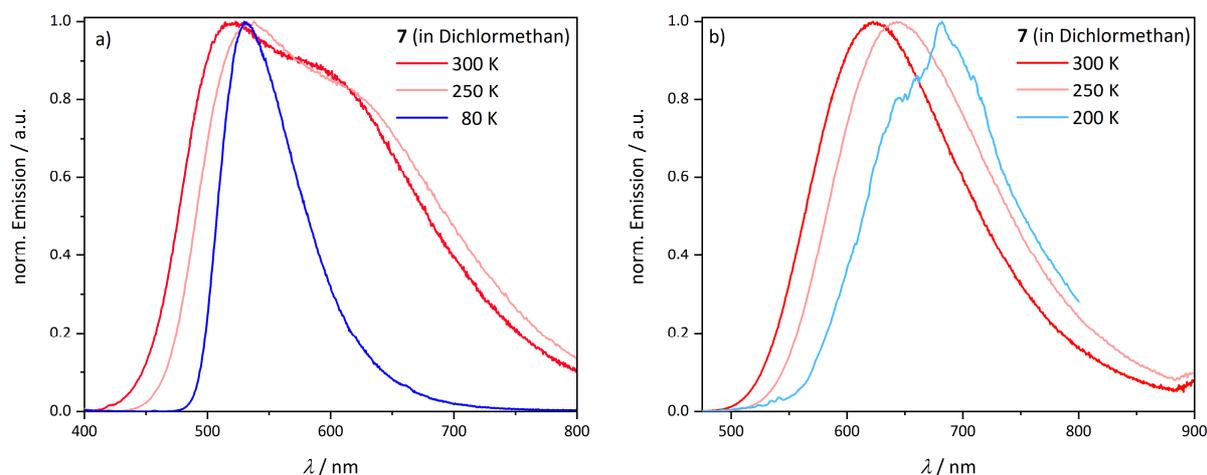


Abbildung 48. Emissionsspektren von **7** in Dichlormethan ($c = 10^{-7}$ mol/L) bei verschiedenen Temperaturen ($T = 80$ K (blau), $T = 200$ K (hellblau), $T = 250$ K (rosa), $T = 300$ K (rot)) und verschiedenen Anregungswellenlängen. **a)** $\lambda_{exc} = 372$ nm; **b)** $\lambda_{exc} = 440$ nm.

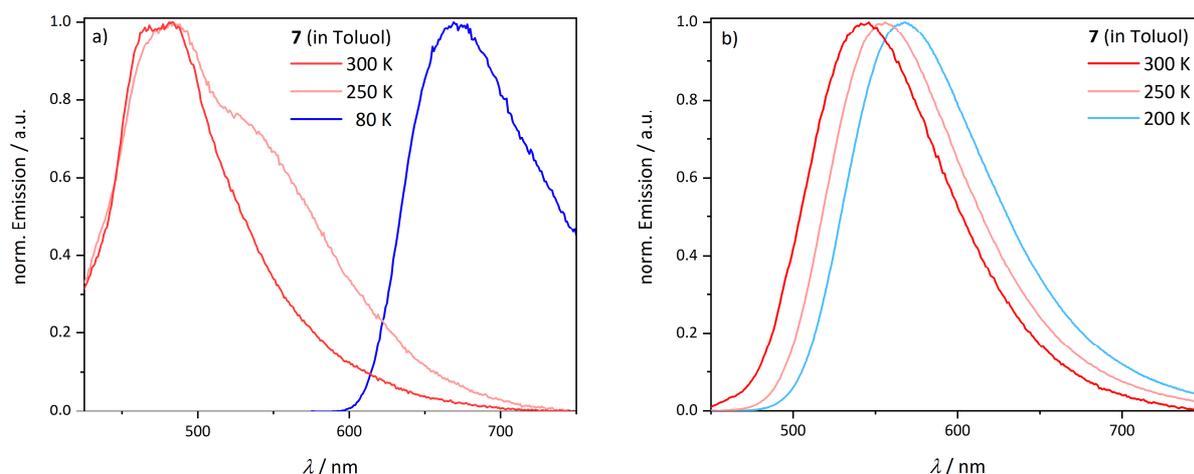


Abbildung 49. Emissionsspektren von **7** in Toluol ($c = 10^{-7}$ mol/L) bei verschiedenen Temperaturen ($T = 80$ K (blau), $T = 200$ K (hellblau), $T = 250$ K (rosa), $T = 300$ K (rot)) und verschiedenen Anregungswellenlängen. **a)** $\lambda_{exc} = 350$ nm; **b)** $\lambda_{exc} = 430$ nm.

Darüber hinaus wurden die Fluoreszenzlebenszeiten von **7** in Toluol und Dichlormethan bei Anregung mit 372 nm untersucht. Hierzu wurde jeweils der Zerfall am Emissionsmaximum und der bathochrom auftretenden Schulter detektiert (Abbildung 50, Tabelle 11). In Dichlormethan können bei Detektion der kürzeren Wellenlänge von 510 nm zwei Lebenszeiten von 6.87 ns und 9.18 ns ausfindig gemacht werden, da vermutlich beide Zerfälle überlagern. Der Zerfall bei 610 nm weist nur eine Lebenszeit von 8.67 ns auf. In Toluol kann bei Detektion der längeren Wellenlänge von 540 nm und der kürzeren

Wellenlänge von 450 nm jeweils nur ein einfacher Zerfall von 10.59 ns und 10.48 ns beobachtet werden.

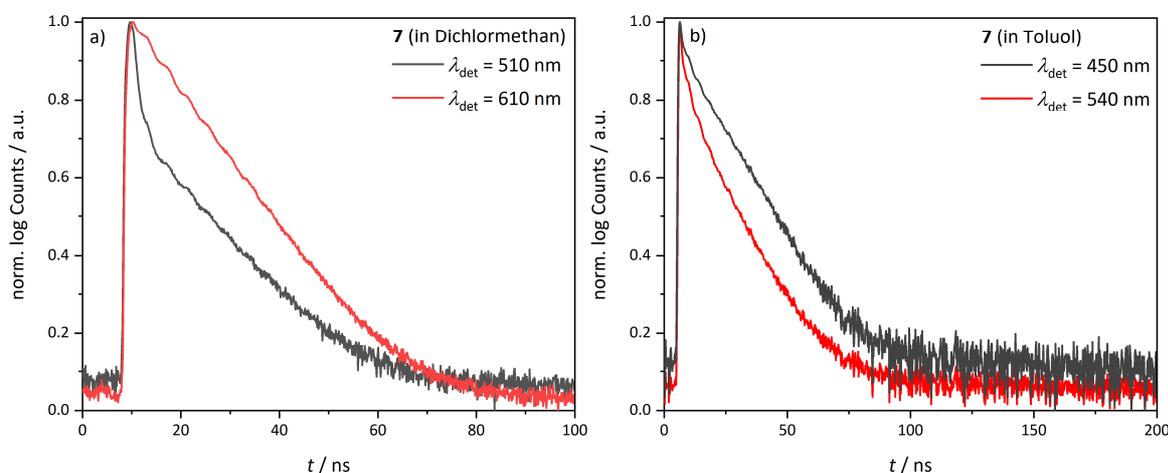


Abbildung 50. TCSPC-Messungen von **7** (EPL375: $\lambda_{exc} = 372.2$ nm, $T = 298$ K) a) Zerfall der angeregten Spezies in Dichlormethan ($c = 10^{-7}$ mol/L) bei den Detektionswellenlängen $\lambda_{det} = 510$ nm (schwarz) und $\lambda_{det} = 610$ nm (rot); b) Zerfall der angeregten Spezies in Toluol ($c = 10^{-7}$ mol/L) bei den Detektionswellenlängen $\lambda_{det} = 450$ nm (schwarz) und $\lambda_{det} = 540$ nm (rot). Die Detektionswellenlängen wurden aus experimentellen Gründen so gewählt, dass sie nahe am zu untersuchenden Emissionsmaximum liegen, jedoch etwas weiter entfernt vom zweiten Maximum sind.

Tabelle 11. Experimentell ermittelte Fluoreszenzlebenszeiten von **7** in Toluol und Dichlormethan bei verschiedenen Detektionswellenlängen.

	$\lambda_{det} / \text{nm}$	τ / ns	χ^2	$\lambda_{det} / \text{nm}$	τ / ns	χ^2
Toluol	450	10.59	1.122	540	10.48	1.274
Dichlormethan	510	6.87, 9.18	1.270	610	8.67	1.121

Zusätzlich wurden die Anregungswellenlänge und die Detektionswellenlänge in Dichlormethan variiert und der Zerfall von **7** im ms-Bereich untersucht (Abbildung 51, Tabelle 12). Auffällig ist, dass sowohl bei Variation der Anregungs- als auch der Detektionswellenlänge jeweils zwei Zeitkomponenten im längeren μs -Bereich gefunden werden. Die kürzeren Zerfallskonstanten liegen im Bereich zwischen 6.30 – 12.97 ns. Die Anregung bei 372 nm und Detektion bei 610 nm zeigt hierbei die längsten Zerfallskonstanten von 12.97 μs und 145.96 μs . Bei Variation der Detektionswellenlänge zu 510 nm können kürzere Lebenszeiten von 6.67 μs und 110.01 μs beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass auch bei diesen beiden Messungen jeweils die Zerfälle zweier Prozesse beobachtet werden können, da sich die Emissionsspektren der beiden Zerfallsprozesse überlagern. Wird die Anregungswellenlänge zu 440 nm verändert, werden ähnlich lange Lebenszeiten für 510 nm Detektionswellenlänge mit 6.30 μs und 122.69 μs und für 610 nm 6.78 μs und 109.96 μs gefunden. Die Lebenszeit bei Anregung mit 440 nm und Detektion bei 510 nm

beschreibt hier den kürzestlebigen Prozess. Die ermittelten längeren Lebenszeiten im μs -Bereich bei 300 K deuten darauf hin, dass Verbindung **7** einen intermediären Zustand mit CT-Charakter und TADF-Eigenschaften aufweisen könnte, der durch die sterische Verdrillung der Acceptor-Einheit induziert wird. Wie die relativ bathochrome Phosphoreszenzbande bei 80 K andeutet, wäre auch ein Emissionssignal bestehend aus Raumtemperatur-Phosphoreszenz und Fluoreszenz möglich, welches dann bei näherer Untersuchung sowohl langlebige als auch kurzlebige Zerfallskonstanten aufweist.

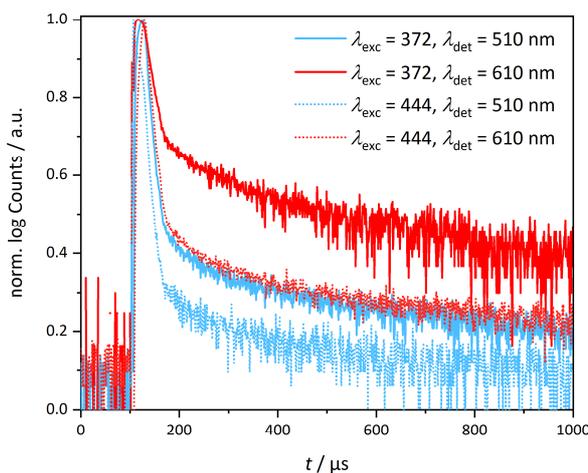


Abbildung 51. Messungen der Emissionslebenszeiten von **7** in Dichlormethan ($c = 10^{-7}$ mol/L) bei verschiedenen Anregungswellenlängen (EPL375 im MCS-Modus: $\lambda_{exc} = 372.2$ nm (gerade Linie) und $\lambda_{exc} = 444.8$ nm (gestrichelte Linie)) und verschiedenen Detektionswellenlängen ($\lambda_{det} = 510$ nm (blau), $\lambda_{det} = 610$ nm (rot)) $T = 298$ K).

Tabelle 12. Experimentell ermittelte Lebenszeiten im μs -Bereich von **7** in Dichlormethan bei verschiedenen Anregungs- und Detektionswellenlängen.

	$\lambda_{det} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s}$	χ^2
$\lambda_{exc} = 372.2 \text{ nm}$	510	12.97, 145.96	1.261
$\lambda_{exc} = 372.2 \text{ nm}$	610	6.67, 110.01	1.097
$\lambda_{exc} = 444.8 \text{ nm}$	510	6.30, 122.69	1.259
$\lambda_{exc} = 444.8 \text{ nm}$	610	6.78, 109.96	1.221

3.2.6 Fazit und Ausblick zu den Triphenylamino-Systemen **4e**, **6** und **7**

Die Verbindung **4e** ist in Lösung kaum emissiv, zeigt jedoch duale Emission. Die bathochrome, schwächer emissive Emissionsbande ist deutlich stärker solvatochrom als die hypsochrome Emissionsbande. Zur Ermittlung der Art der Emissionen wurde die Emissionsintensität in entgastem und nicht-entgastem Toluol untersucht und Tieftemperaturspektren (80 K) in Toluol aufgenommen. Hierbei deuten die erhaltenen Ergebnisse in unterschiedliche Richtungen. Während die unveränderte Emissionsintensität in entgastem Toluol eher dafür spricht, dass die Emission aus dem Singulett-Zustand stammt, zeigt die Messung bei 80 K, dass die hypsochrome Emissionsbande bei 300 K und die Phosphoreszenzbande bei 80 K sehr ähnlich sind. Erst durch die Abwesenheit langer Lebenszeiten in Toluol wurde die Emission in Toluol verlässlich einer Singulett-Emission zugeordnet.

Im Festkörper zeigt **4e** eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute von 32 % und eine lange Lebenszeit der Emission, die bis in den ms-Bereich reicht. Gated-Emissionsmessungen deuten darauf hin, dass diese langlebige Emission möglicherweise TADF sein könnte, da die beiden Spektren stark überlappen. Die Emission bei 503 nm liegt im blau-grünen Bereich und könnte daher interessant für künftige Emittier in OLEDs werden.

6 zeigt hohe Quantenausbeuten in Lösung, im Film und im Festkörper mit Emissionen im blau-grünen Bereich. Erste spektroskopische Messungen zeigen Lebenszeiten im μ s-Bereich in Dichlormethan und sind ein deutlicher Hinweis für RTP oder TADF. Nach den ersten quantenchemischen Berechnungen ist eine T_2 -Emission oder TADF mit T_2 -Beteiligung an der Besetzung der Zustände wahrscheinlich. In Toluol zeigt **6** keine langen Lebenszeiten und ist nicht sensitiv gegenüber Sauerstoff, sodass in Toluol ein normales Fluoreszenzverhalten angenommen wird. Möglicherweise stabilisieren die unterschiedlich polaren Lösungsmittel unterschiedliche Zustände, die wiederum unterschiedliche photophysikalische Charakteristika aufweisen.

Darüber hinaus ist **6** in Dichlormethan reversibel protonierbar. Hierbei wird die Absorptionsfarbe durch die Protonierung verändert und die Emission gelöscht. Auch eine Selektivität von **6** gegenüber der Komplexbildung mit vereinzelt Metallionenspezies (Au^+ -Ionen) kann beobachtet werden. Durch Aggregation können die Emissionseigenschaften zusätzlich moduliert werden.

Nahezu keine Emission und keine Mechanochromie im Festkörper und niedrige Quantenausbeuten zwischen 3 – 11 % in Lösung charakterisieren die Verbindung **7**, die in Lösung im gelb-orangen Bereich emittiert. **7** ist möglicherweise ein Beispiel für einen TICT-Chromophor mit S_2 -Fluoreszenz, da sich die Emissionsspektren bei Verringerung der Anregungswellenlänge hypsochrom verschieben. In Dichlormethan zeigt **7** lange Lebenszeiten, die auf RTP oder TADF hinweisen.

3.3 Kapitel 2: N-Acceptor-substituierte Phenothiazine

3.3.1 10H-Phenothiazine – eine Übersicht

3.3.1.1 Struktur und elektronische Eigenschaften des 10H-Phenothiazins

1883 erschloss der Chemiker August Bernsthen auf der Suche nach neuen Farbstoffen erstmals durch die Synthese von siedendem Diphenylamin mit Schwefel den Zugang zu den nicht natürlich vorkommenden Phenothiazinen. ^[118] Der dabei entstandene elektronenreiche Tricyclus besteht aus einem zentralen 1,4-Thiazinring, an den zwei Benzolringe anelliert sind (Abbildung 52).

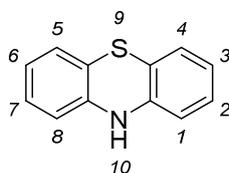


Abbildung 52. Struktur von 10H-Phenothiazin und systematische Nummerierung der Atome nach IUPAC.

Mit $4n$ π -Elektronen ($n = 4$) wäre der planare Heterocyclus nach der Hückel-Regel formal den Anti-Aromaten zuzuordnen. ^[119] Durch seine gefaltete Struktur (Schmetterlingsstruktur) im elektronischen Grundzustand wird dem anti-aromatischen planaren Zustand ausgewichen. Die gewinkelte Struktur wird durch eine Faltung des Phenothiazins um 158.3° um die S/N -Achse der beiden Benzolringe hervorgerufen. ^[120] Daraus resultierend ergeben sich zwei mögliche Konformere des Phenothiazins bezüglich der Stellung des Wasserstoffatoms und des freien Elektronenpaares des sp^3 -hybridisierten Stickstoffatoms (Abbildung 53). ^[121]

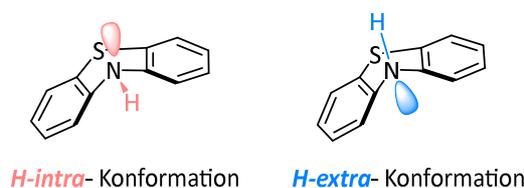


Abbildung 53. *H-intra*-Konfiguration (links) und *H-extra*-Konfiguration (rechts) des 10H-Phenothiazins. ^[121]

H-intra beschreibt die Konfiguration, in der das Wasserstoffatom äquatorial zwischen den beiden Benzolringen steht. Diese Konfiguration ist elektronisch günstiger, da hier das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms mit den senkrecht ausgerichteten π -Elektronen der Benzolringe überlappen kann. Steht das Wasserstoffatom axial bezüglich der beiden Benzolringe ergibt sich eine äquatoriale Stellung des freien Stickstoff-Elektronenpaares. Diese Konfiguration wird *H-extra* genannt und kann bei *N*-substituierten Phenothiazinen bei Substituenten mit erhöhtem sterischen Anspruch die

bevorzugte sein. ^[121] Neben dem sterischen Anspruch des Substituenten beeinflusst auch der elektronische Charakter des Substituenten die bevorzugte Konformation. Während *N*-acceptorsubstituierte Phenothiazine hauptsächlich in der *extra*-Konformation vorliegen findet man die *intra*-Konformation vermehrt bei *N*-donorsubstituierten Phenothiazinen (Abbildung 54). ^[104] Ursächlich für dieses Verhalten ist die Stabilisierung der bevorzugt vorliegenden Konformation durch eine bessere Delokalisation der π -Elektronen (push-pull System). In der *intra*-Konformation können die Phenothiazinelektronen besser an der π -Elektronen-Delokalisation teilnehmen. Das π -System eines Acceptorsubstituenten in der *intra*-Konformation ist hingegen gegenüber dem π -System des Phenothiazins verdrillt, wodurch die Delokalisation über das gesamte System gestört wird, was destabilisierend wirkt. Umgekehrt wirkt sich der elektronenschiebende Charakter eines Donors in der *extra*-Konformation weniger stark auf die elektronische Bevorzugung dieses Konformers aus, da sich kein push-pull System ausbildet.

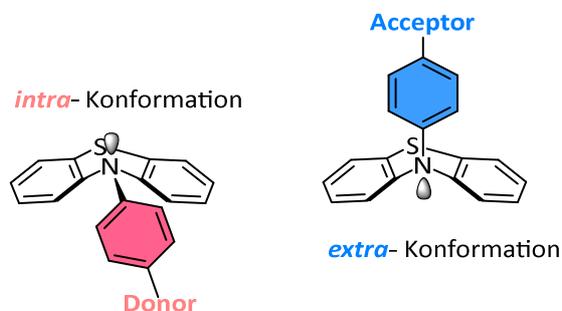


Abbildung 54. Vorzugskonformere *N*-substituierter *para*-Donor- und Acceptor Phenothiazine. ^[104]

Analog zum oben beschriebenen Zusammenhang zwischen dem elektronischen Charakter des Substituenten und der Konformation des Phenothiazins verhalten sich 3- und 3,7-substituierte Phenothiazine. ^[104] Ein Acceptor in 3-Position dirigiert bevorzugt in die *intra*-Konformation (Abbildung 55), da sich so das push-pull System mit dem größeren Orbitalüberlapp zwischen dem Phenothiazinstickstoff und dem Acceptor ausbildet. Das Wissen um diese Struktur-Eigenschaftsbeziehungen kann bei der Untersuchung und Planung neuartiger Materialien herangezogen werden, da neuere Untersuchungen zeigen, dass die verschiedenen Konformere sich durchaus stark in ihren photophysikalischen Eigenschaften unterscheiden können. ^[122]

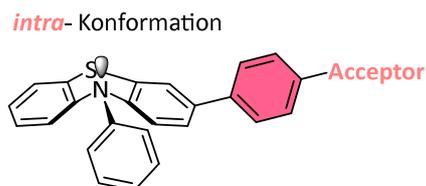
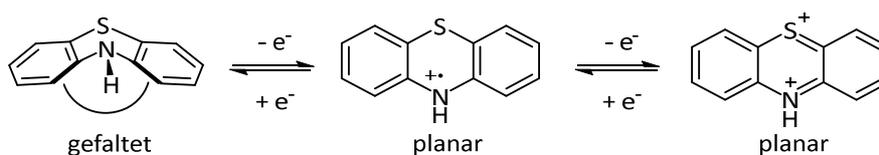


Abbildung 55. Vorzugskonformer der 3-acceptorsubstituierten Phenothiazine. ^[104]

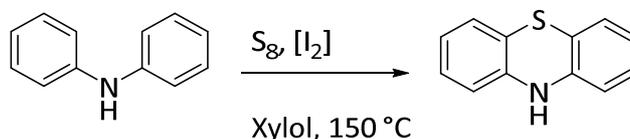
Aufgrund der hohen Elektronendichte der Phenothiazine oxidieren diese sehr leicht bei längerer Exposition mit Luftsauerstoff, mit verschiedenen Oxidationsmitteln, auch unter gleichzeitigem Lichteinfluss, zu stabilisierten Radikalkationen. ^[120, 123] Cyclovoltammetrische Messungen zeigen, dass Phenothiazine typischerweise reversible Oxidationsprozesse aufweisen. Unsubstituiertes 10H-Phenothiazin besitzt beispielsweise ein Halbstufenpotential von $E_{1/2}^{0/+1} = 270$ mV für die Oxidation zum Radikalkation und $E_{1/2}^{+1/+2} = 770$ mV für die Zweitoxidation zum Dikation in Acetonitril/Tetraethylammoniumperchlorat. ^[123] Durch Photoelektronenspektroskopie (PES) konnte die erste Oxidation dem Stickstoffatom und die zweite Oxidation dem Schwefelatom zugeordnet werden. ^[120, 124, 125] Die entstehenden Radikalkationen sind aufgrund der formalen Delokalisierung der positiven Ladung über den gesamten Heterocyclus stabilisiert. In Folge der Oxidation planarisiert der Heterocyclus, da so der Überlapp der N-C- und der S-C- π -Orbitale und damit die Resonanzstabilisierung maximiert wird (Schema 13). ^[120, 125] Durch die weitere Oxidation zum Dikation erfüllt das System die Hückel-Regel $4n+2$ und kann somit den Hückel-Aromaten zugeordnet werden. ^[119, 124]



Schema 13. Reversible Oxidationen von 10H-Phenothiazin. ^[120]

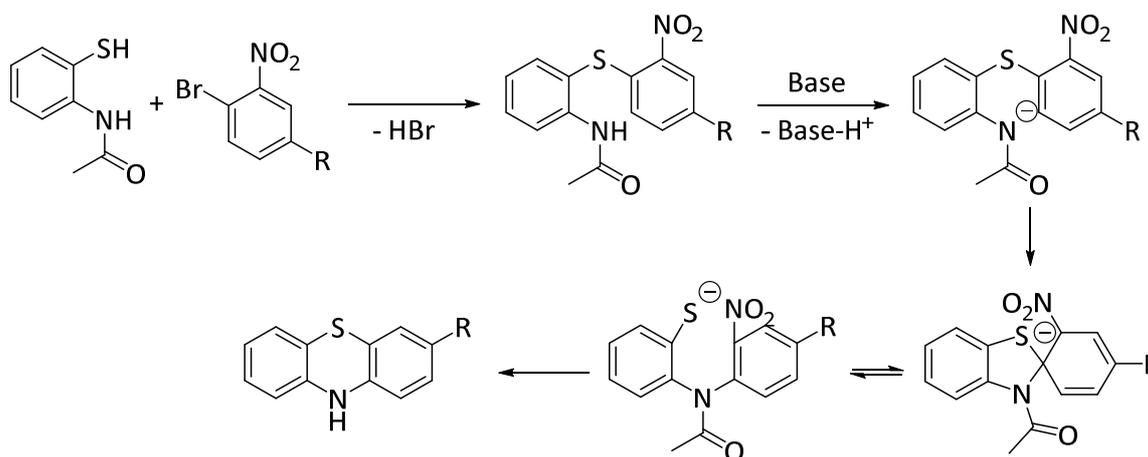
3.3.1.2 Synthese von 10H-Phenothiazin

Neben der zuvor erwähnten Phenothiazinsynthese nach Bernsthen ^[119] (Schema 14) wurden zahlreiche weitere Synthesen zur Herstellung verschiedener Phenothiazin-Derivate entwickelt.



Schema 14. Synthese von 10H-Phenothiazine nach Bernsthen. ^[119]

3-substituierte Phenothiazine lassen sich beispielsweise effizient ausgehend von 2-Aminothiophenol und 2-Bromnitrobenzolen herstellen (Schema 15). ^[126, 127] Hierbei wird zunächst aus den beiden Edukten unter formaler HBr-Abspaltung ein Diphenylsulfan gebildet. Anschließend erfolgt durch Zugabe von Base die Deprotonierung des Amids und dadurch die Bildung einer nucleophilen anionischen Spezies, die den elektronenarmen Benzolring *ipso* zum Schwefelatom nucleophil angreifen kann. Der dabei entstehende anionische Spirocyclus wird durch den negativen mesomeren Effekt des Nitrosubstituenten stabilisiert. In einer darauffolgenden Smiles-Umlagerung wird eine neue Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung geknüpft und die Schwefel-Kohlenstoffbindung gebrochen. Das entstehende nucleophile Schwefelanion kann nun in einer abschließenden nucleophilen aromatischen Substitution unter Austritt eines Nitrit-Anions eine das 3-substituierte Phenothiazin bilden. ^[126, 127]



Schema 15. Synthese 3-substituierter Phenothiazine ausgehend von 2-Aminothiophenol. ^[126, 127]

3.3.1.3 Das breite Anwendungsspektrum der Phenothiazine – eine Übersicht

Ursprünglich als Farbstoff entwickelt ^[128, 129] wurde bereits im 19. Jahrhundert die medizinische Wirksamkeit der Phenothiazine entdeckt. Doch erst durch die selektive Färbung bestimmter Gewebearten und von Bestandteilen des Blutes durch Methylenblau gelangte das Phenothiazin in den Fokus der medizinischen Forschung. ^[130] Seither werden fortlaufend neue biologisch aktive und medizinisch wirksame Phenothiazin-Derivate entwickelt, untersucht und ein breites medizinisches Wirksamkeits- und Anwendungsspektrum erschlossen. ^[131] Durch seine außergewöhnlichen elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften eignen sich Phenothiazine jedoch auch als vielseitig anwendbare Donoren im Bereich der Materialwissenschaften und Organischen Elektronik, sodass sie vermehrt in diesen Bereichen eingesetzt werden. ^[132, 133] Aufgrund des geringen Oxidationspotentials des elektronenreichen Heterocyclus' werden Phenothiazine als redoxaktive Spezies zum Schutz vor Über- und Entladung in Lithium-Ionen-Akkumulatoren untersucht. ^[134] Die leichte reversible Oxidierbarkeit und die thermische und elektrochemische Stabilität der Phenothiazine machen diese zudem als molekulare Schalter interessant. ^[135, 136] Das große konjugierte π -System des starren aber elektroaktiven Molekulargerüsts sorgt in Verbindung mit hohen molaren Absorptionskoeffizienten und intensiven Lumineszenzen dafür, dass Phenothiazin-Donor-Acceptor-Systeme auch in der Optoelektronik im Bereich der Organischen Solarzellen (organic solar cell, OSC), als Materialien für Organische Leuchtdioden (OLED), als neuartige Laserfarbstoffe, in der nichtlinearen Optik, als Organische Feldeffekt-Transistoren (organic field-effect transistors, OFETs) und in der Sensorik Anwendung finden. ^[132, 137, 138] Sehr kostengünstig können Phenothiazine vielseitig an der 1, 2, 3, 4 oder 10H-Position modifiziert werden. ^[139-142] Durch die Funktionalisierung können die Energien der Grenzorbitale gezielt verändert und somit die photophysikalischen Eigenschaften variiert werden. Auch die Kristallinität, Lochbeweglichkeit sowie die thermische Stabilität und die elektrochemischen Eigenschaften können durch die Modifikationen gezielt verändert werden. ^[132, 133] Beispielsweise konnten in einigen Versuchen durch die Anbindung eines starken Acceptors über einen konjugierten Linker gezielt die Aggregationseigenschaften des Phenothiazins adressiert und somit aggregationsinduzierte Emission (AIE) hervorgerufen und sogar kontrolliert werden. ^[132, 143]

3.3.2 Grundlagen der Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist eine elektrochemische Messmethode, bei der ein Strom als Funktion einer Spannung gemessen und daraus resultierend die elektrochemischen Eigenschaften einer Substanz untersucht und verfolgt werden können. Dabei können sowohl Informationen über die Thermodynamik der Redoxsysteme als auch die Kinetik von Elektrodenreaktionen gewonnen werden. In seinem Aufbau besteht eine cyclovoltammetrische Messeinheit aus einer kleinen mit Inertgas gefüllten Glaskammer, in welcher drei Elektroden in die zu untersuchende Substanzlösung eingetaucht werden können (Abbildung 56).^[144-147]

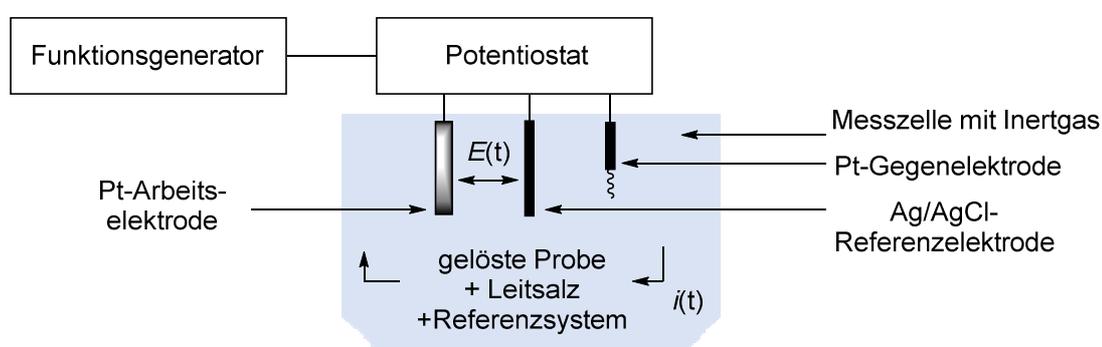


Abbildung 56. Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Messzelle mit einer Drei-Elektrodenanordnung. $E(t)$ und $i(t)$ entsprechen dem zeitabhängigen Potential und Strom.^[144]

Die Elektroden setzen sich aus einer Arbeits-, einer Gegen- und einer Referenzelektrode zusammen. Während der Messung wird zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode ein Stromfluss generiert und dadurch die zu untersuchenden elektrochemischen Vorgänge an der Arbeitselektrode induziert. Um zu verhindern, dass auch das Material der Elektroden elektrochemisch reagiert, werden für die Arbeits- und Gegenelektrode in der Regel elektrochemisch inerte Materialien wie Platin, Gold oder Glaskohlenstoff eingesetzt.^[147] Als Referenzelektrode finden üblicherweise Elektroden zweiter Art wie die Silber-Silberchlorid-Elektrode oder die Kalomelektrode Einsatz.^[148, 149] Die Referenzelektrode bestimmt während der Messung das angelegte Potential zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode und sollte aus diesem Grund einen möglichst geringen Abstand zur Arbeitselektrode aufweisen, da der Widerstand, und somit das Potential zwischen den Elektroden durch den Abstand beeinflusst wird. Um die Leitfähigkeit der zu beobachtenden Prozesse zu gewährleisten, wird zusätzlich ein Elektrolyt bzw. Leitsalz verwendet. Leitsalze müssen in dem verwendeten aprotischen Lösungsmittel gut löslich sein und über eine hohe Zersetzungsspannung verfügen. Diese Eigenschaften vereinernd haben sich Tetralkylammonium-Salze als Leitsalze für die Cyclovoltammetrie bewährt.^[144] Zur möglichen Referenzierung der Redox Eigenschaften der zu

untersuchenden Probe wird bei der cyclovoltammetrischen Messung in der Regel ein Referenzredoxsystem, häufig Ferrocen/Ferrocenium ($E_0^{0/+1} = 450 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ in Dichlormethan) oder Decamethylferrocen/Decamethylferrocenium ($E_0^{0/+1} = -95 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ in Dichlormethan) hinzugegeben. ^[102, 150, 151] Um zu verhindern, dass unerwünschte Nebenreaktionen mit Luftsauerstoff oder Wasser (beispielsweise Luftfeuchtigkeit) auftreten, wird die Probelösung vor der Messung zusätzlich mit einem Inertgas gespült und entgast und getrocknete Lösungsmittel verwendet. ^[144] Die Empfindlichkeit der Messung auf mögliche Migrationsströme durch makroskopische Bewegung bedingt, dass die Lösung während der Messung möglichst stoßfrei ruhen sollte. Ist dies gewährleistet, kann durch die Messung der Massetransport durch Diffusion beobachtet werden. ^[152] Während der eigentlichen Messung werden mehrfach sich zeitlich ändernde Potentiale angelegt. Diese steigen linear vom Anfangspotential E_{Start} zu einem Umkehrpotential E_λ an und kehren anschließend wieder linear zum Anfangspotential zurück (Abbildung 57). Durch die dreieckige Form, welche das Potential dabei durchläuft, wird diese Art der Messung auch als Dreiecksspannungsmessung bezeichnet. Die Änderung des Potentials während der Messung wird durch die Vorschubgeschwindigkeit eingestellt. ^[147] Üblicherweise werden dafür Vorschubgeschwindigkeiten zwischen $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ und $1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ gewählt. ^[153]

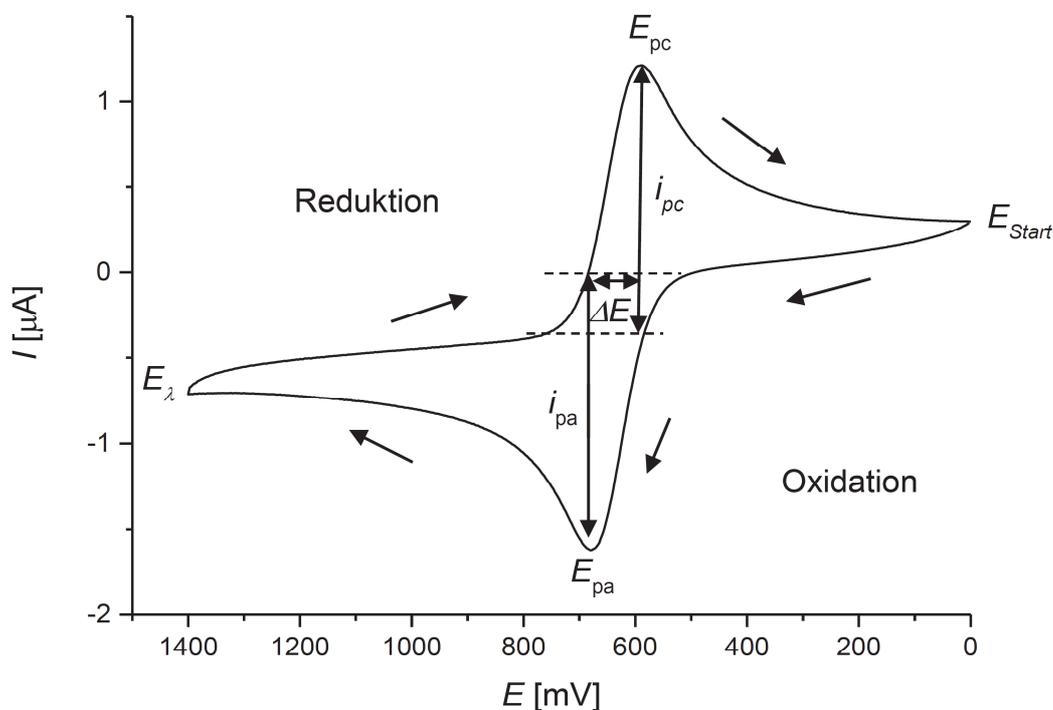


Abbildung 57. Cyclovoltammogramm eines reversiblen Elektronentransfers. E_{pc} : kathodisches Spitzenpotential, E_{pa} : anodisches Spitzenpotential, E_λ : Umkehrpotential, i_{pc} : kathodischer Spitzenstrom, i_{pa} : anodischer Spitzenstrom, $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$: Spitzenpotentialaufspaltung. ^[3, 147, 154]

Kann während der Messung nur ein Eielektronen-Übergang beobachtet werden, so wird das Erscheinungsbild der Strom-Spannungskurve ausschließlich vom heterogenen Ladungstransfer und dem diffusionsbedingtem Massentransport in Lösung beeinflusst. ^[152] Der Stromfluss steigt durch den eintretenden Elektronenübergang im Bereich des Redoxpotentials der Probe an. Durch die Butler-Volmer-Gleichung kann dieser Zusammenhang ausgedrückt werden (Gleichung 17). ^[3, 146]

$$j(0, t) = \frac{1}{n \cdot F \cdot A} = c_{Ox}(0, t) k^0 e^{\left[-a \frac{n \cdot F}{R \cdot T} (E - E^0)\right]} - c_{Red}(0, t) k^0 e^{\left[-(1-a) \frac{n \cdot F}{R \cdot T} (E - E^0)\right]} \quad (17)$$

Die Oxidation und Reduktion bilden jeweils die für das Cyclovoltammogramm charakteristischen anodischen und kathodischen Strompeaks. Je nach Erscheinungsbild der Strompeaks können drei Grenzfälle des Ladungstransfers unterschieden werden: der reversible, der quasireversible und der irreversible Ladungstransfer (Abbildung 58). ^[144, 147, 152, 155]

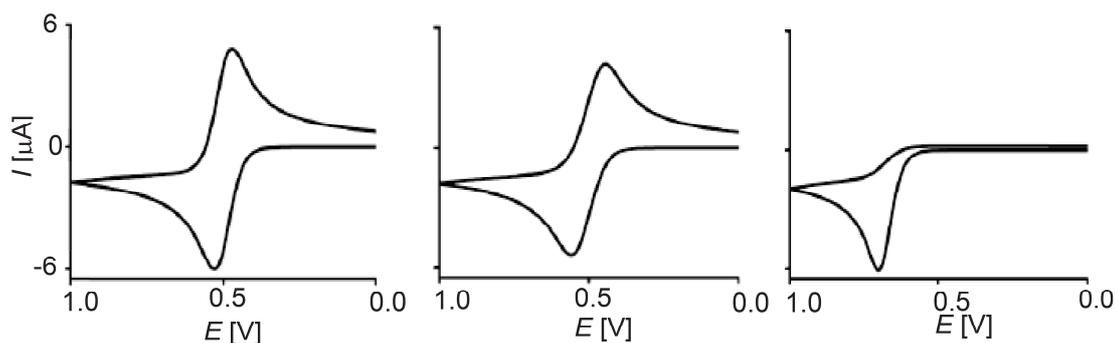


Abbildung 58. Simulation eines reversiblen (links), quasireversiblen (Mitte) und irreversiblen Ladungstransfers (rechts). ^[3, 154]

Beim reversiblen Ladungstransfer ist die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers so groß, dass sich ein dynamisches Gleichgewicht an den Phasengrenzen ausbilden kann. In diesem Fall wird der Massetransport ausschließlich durch den Stromfluss bestimmt. ^[144, 155] Zwischen den beiden Spitzenströmen beträgt die Potentialdifferenz für den reversiblen Elektronentransfer $\Delta E = 58 \text{ mV}$. ^[144] Zur besseren Referenzierbarkeit wird standardmäßig die Kenngröße des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ verwendet. Das Halbstufenpotential kann mit Hilfe der Peakpotentiale E_{pa} und E_{pc} nach Gleichung 18 berechnet werden. Die Peakpotentiale E_{pa} und E_{pc} beschreiben hierbei die beiden Spitzenpotentiale für den kathodischen und den anodischen Bereich. ^[147, 155]

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (18)$$

Wird der Elektronentransfer durch den heterogenen Ladungstransfer und den diffusionsbedingten Massetransport bestimmt, handelt es sich um einen quasireversiblen Elektronentransfer. In diesem Fall wird durch die Vorschubgeschwindigkeit die Potentialdifferenz zwischen den Spitzenströmen beeinflusst. Anders als im reversiblen Ladungstransfer steigt die Potentialdifferenz zwischen den Spitzenströmen über 57 mV an, sodass durch die Variation der Vorschubgeschwindigkeit Elektrodenreaktionen beobachtet werden können, die entweder durchtritts- oder diffusionskontrolliert verlaufen.^[147]

Beim irreversiblen Ladungstransfer ist dieser an den Elektroden so langsam, dass schnelle Folgereaktionen eintreten können. Infolgedessen ist die Ausbildung eines thermodynamischen Gleichgewichts nicht möglich und der daraus resultierende Gegenpeak im Cyclovoltammogramm im Grenzfall nicht mehr möglich.^[144]

Neben den Eielektronen-Transfer-Reaktionen können mittels der Cyclovoltammetrie auch Mehrelektronen-Vorgänge beobachtet werden. Bei der Betrachtung zweier aufeinanderfolgender Elektronenübergänge können analog drei Kategorien unterschieden werden. Wenn die Potentiale der Redoxvorgänge sehr unterschiedlich sind ($\Delta E > 150$ mV), dann können die beiden Übergänge separat voneinander analysiert werden.^[144, 154] Sind die Potentialdifferenzen zwischen den beiden Redoxvorgängen kleiner als 100 mV überlappen die Signale zu einem einzigen Signal. Der Strom dieses Signals kann auf das 2.41-fache des Elektronentransfers ansteigen. In seltenen Fällen sinkt für den zweiten Redoxprozess auch der Energieaufwand, sodass die Potentialdifferenz bei einem 2.82-fach höheren Strom sehr gering ist ($\Delta E = 28$ mV).^[154]

3.3.3 Ergebnisse und Diskussion der *N*-Acceptor-substituierter Phenothiazine

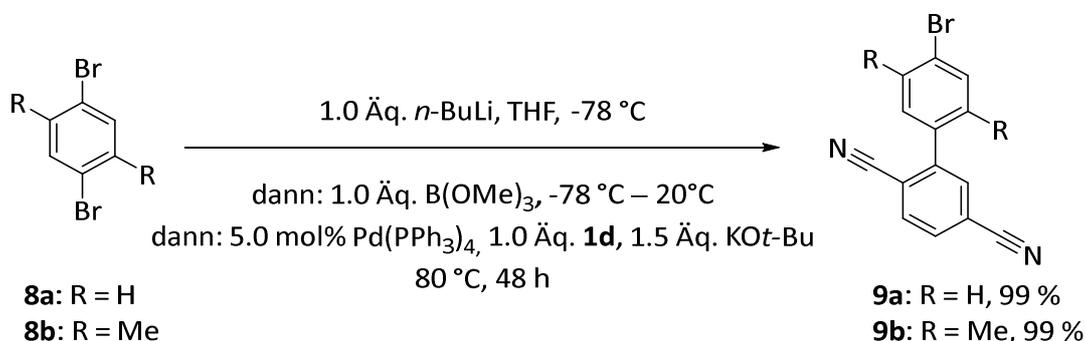
N-Acceptor-Phenothiazine sind vielversprechende Strukturelemente, von denen bereits zahlreiche Strukturvariationen konstruiert und als mögliche TADF-Emitter untersucht wurden. [5, 73, 74] Neben den klassischen Donor-*N*-Linker-Acceptor-Chromophoren gibt es auch die erweiterten doppelt substituierten Donor-*N*-Linker-Acceptor-*N*-Linker-Donor-Chromophore. [6, 156-158] Aufbauend auf dem TADF-Chromophor **5d** wurde bereits im Jahr 2017 während eines Masterarbeitsprojekt der Chromophor **11** konstruiert. [3] In diesem wurde der Triphenylamino-Donor gegen Phenothiazin substituiert und der Einfluss der veränderten Donorstärke näher untersucht. Die Struktur wurde 2018 als Emitter-Material für OLEDs patentiert. [159] Auch die in dieser Arbeit präsentierte Donor-*N*-Linker-Acceptor-*N*-Linker-Donor-Struktur **18b** ist als TADF-Emitter bekannt. [6]

3.3.3.1 Donor-Linker-Acceptor-Chromophore

3.3.3.1.1 Synthese und Strukturaufklärung

3.3.3.1.1.1 Synthese

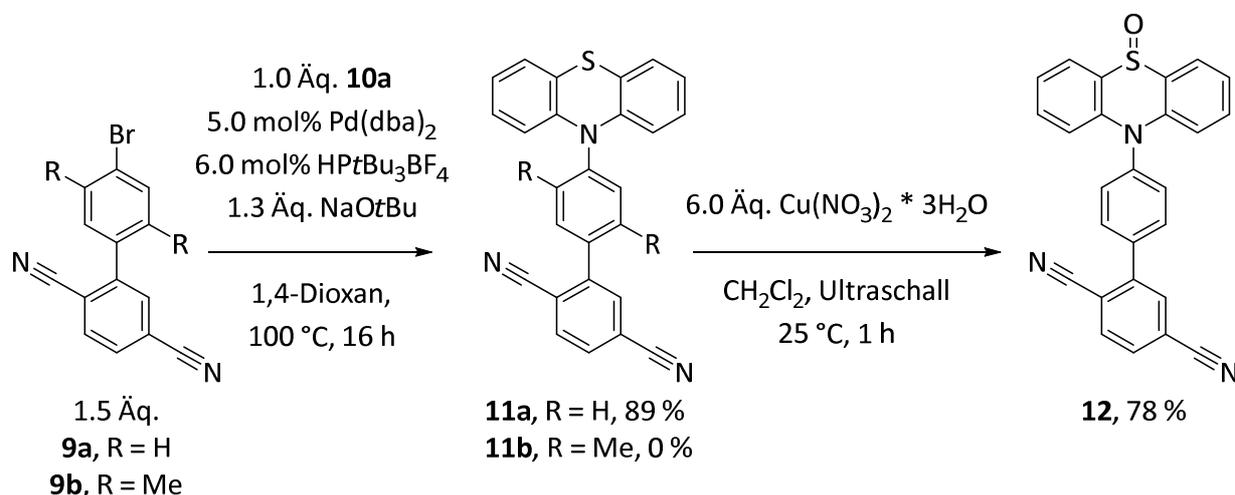
Zunächst wurden die Linker-Acceptor-Bausteine **9a** und **9b** synthetisiert. Hierzu wurde die BLEBS-Synthesesequenz verwendet (Kapitel 3.2.1.1). Diese hatte sich bereits im AK Müller als Standard-Synthese von **9a – b** etabliert. [3] Ausgehend von **8a**, respektive **8b**, erfolgte zunächst mit *n*-BuLi ein Mono-Halogen-Metall-Austausch. Die metallierte Spezies wurde mit Trimethylborat in ein Boronat übergeführt. Diese reaktive Boronatspezies konnte anschließend in einer Suzuki-Kupplung mit 2-Iodterephthalnitril **1d** verknüpft werden (Schema 16).



Schema 16. Synthesesequenz zur Darstellung der Linker-Acceptor-Bausteine **9a – b**. [3]

Die Linker-Acceptor-Bausteinen **9a – b** sollten anschließend in einer Buchwald-Hartwig-Aminierung mit Phenothiazin (**10a**) zu den Chromophoren **11a – b** umgesetzt werden. [3] Hierbei fungierte

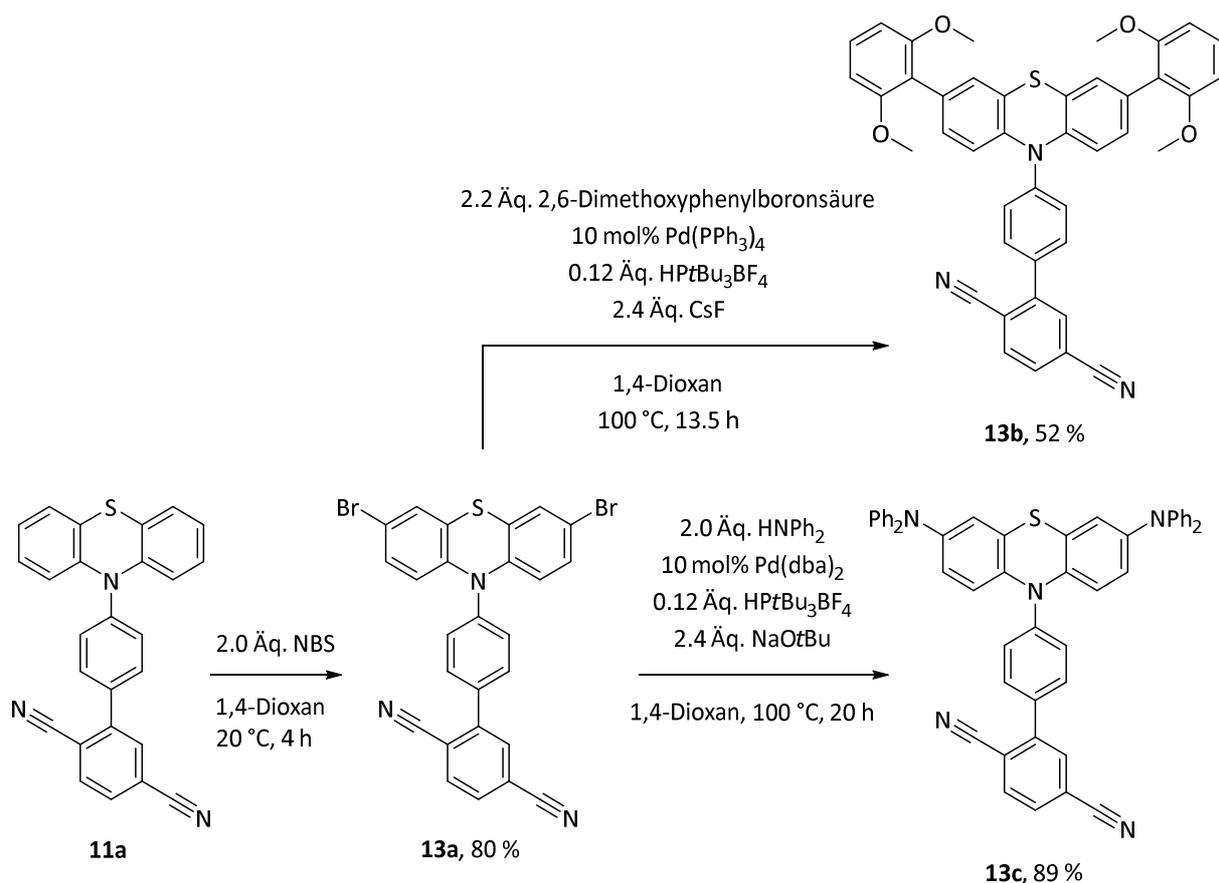
Palladium (II)-dibenzylidenacetone ($\text{Pd}(\text{dba})_2$) als Katalysator, der gemeinsam mit dem Liganden Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat die katalytisch aktive Palladium(0)-Spezies bildet. Als Base wurde Natrium-*tert*-butoxid verwendet. Die Reaktion zu **11a** erfolgte mit 89 % Ausbeute. Die Produktbildung von **11b** konnte unter analogen Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden. Vermutlich verhindern die Methylsubstitution von **9b** aufgrund ihres sterischen Anspruchs eine effiziente Oxidative Addition an den Palladiumkatalysator, sodass die Kreuzkupplung zu **11b** zum Erliegen kommt. Da Phenothiazin-Sulfoxide bekannte Strukturelemente in organischen Leuchtdioden sind ^[160, 161] und die durch das elektronenziehende Sauerstoffatom herabgesetzte Donorstärke möglicherweise einen hypsochromen Shift in den blauen Emissionsbereich verursachen könnte, wurde die Synthese des Sulfoxid-Chromophors **12** ausgehend von **11a** untersucht. Hierzu wurde der Chromophor **11a** mit Kupfer(II)nitrat oxidiert. ^[162] Die Synthese lieferte den einfach oxidierten Sulfoxid-Chromophor **12** in 78 % Ausbeute (Schema 17).



Schema 17. Buchwald-Hartwig-Aminierung von **9a** zu **11a** und Oxidation von **11a** zu **12**. ^[3]

Darüber hinaus wurde eine Donor-Substitution am Phenothiazin in 3- und 7-Position untersucht, um durch die zusätzlichen Donoren weiter bathochrom verschoben emittierende Chromophore zu adressieren. Die Disubstitution in der 3- und 7-Position sollte aus Symmetriegründen sowohl die Synthese als auch die Berechnung der möglichen Eigenschaften erleichtern. Die Synthese sollte ausgehend von dibromiertem Phenothiazin **13a** erfolgen und mittels einer Suzuki-Kupplung ^[163] mit dem Katalysator-System $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{HPtBu}_3\text{BF}_4$, Cäsiumfluorid als Base und 2,6-Dimethoxyphenylboronsäure zum Chromophor **13b** und mittels einer Buchwald-Hartwig-Aminierung ^[3] mit dem gleichen Katalysator-Liganden-System, Natrium-*tert*-butoxid als Base und Diphenylamin zum Chromophor **13c** erfolgen. Zu diesem Zwecke musste zuvor eine Dibromierung von **11a** zu **13a** entwickelt werden. Bromierungen von Phenothiazinen sind sowohl mit elementarem

Brom als auch mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) bekannt und an **11a** vergleichend getestet. [3, 164, 165] Da die Ausbeuten beider Reaktionen mit 80 % identisch waren und die Handhabung von NBS einfacher und sicherer ist, wurde die Bromierung mit NBS bevorzugt. Die Bromierung von **11a** konnte dabei entweder mit isoliertem **11a** oder im Anschluss an die Buchwald-Hartwig-Aminierung in einer konsekutiven Ein-Topf-Reaktion erfolgen. Diese Buchwald-Hartwig-Kupplungs-Bromierungs-Sequenz lieferte mit der zweistufigen Sequenz vergleichbare gute Ausbeuten von etwa 80 %. Ausgehend vom **13a** wurde die Suzuki-Kupplung mit 2,6-Dimethoxyphenylboronsäure zu **13b** getestet. Die Synthese verlief nicht vollständig, sodass ein Gemisch aus Produkt und einfach substituiertem Nebenprodukt mit 52 % Ausbeute isoliert werden konnte. Auch die Buchwald-Hartwig-Aminierung ausgehend von **13a** mit zwei Äquivalenten Diphenylamin führte nicht selektiv zu **13c**, sondern zu einer Mischung des einfach und zweifach substituierten Produkts mit einer Ausbeute von 89 % bezogen auf das Hauptprodukt (Schema 18). Beide Produktgemische waren weder mittels Säulenchromatographie noch durch Umkristallisation oder Umfällung in der gewünschten Reinheit zu erhalten und wurden daraufhin nicht spektroskopisch untersucht.



Schema 18. Bromierung von **11a** zu **13a** und Suzuki-Kupplung von **13a** zu **13b** sowie die Buchwald-Hartwig-Aminierung von **13a** zu **13c**.

3.3.3.1.1.2 Strukturaufklärung

Die bereits bekannten Verbindungen **9a**, **9b**, **11a**, **13b** und **13c** wurden NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert und anhand eines Literaturvergleiches identifiziert. Zusätzlich wurden die Verbindungen **9a**, **9b**, **11a**, **12** und **13a** mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Mit einer Kombination aus Massenspektrometrie und Elementaranalyse wurde die jeweilige Summenformel ermittelt. Nachfolgend soll die Strukturaufklärung von **11a** anhand von NMR-Spektren exemplarisch diskutiert werden. Zur Unterscheidung der möglichen beiden Phenothiazin-Isomere wurden darüber hinaus die NMR-Spektren der *extra*- und *intra*-Form quantenchemisch berechnet (B3LYP/6-31++G**, PCM DMSO, GIAO-Methode) [111-115] und für einen Vergleich herangezogen.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **11a** (Abbildung 59) wurde in DMSO- d_6 aufgenommen und weist aufgrund der internen Spiegelebene durch die *S-N*-Achse des Phenothiazins neun Signale im Bereich von δ 6.59 – 8.24 auf. Die vier Signale der elektronenreichen Phenothiazin-Einheit 1 – 4 und 1' – 4' sind erwartungsgemäß hochfeldverschoben. Bei δ 6.59 kann ein Dublett von Dublett mit Kopplungskonstanten von 8.2 Hz und 1.2 Hz und einem Integral von 2 identifiziert und den stickstoffnahen und chemisch äquivalenten Protonen 1 und 1' zugeordnet werden. Die beiden chemisch äquivalenten Protonen 2 und 2' ergeben ein Signal, welches bei δ 7.01 als Triplet eines Dubletts mit einem Integral von 2 erscheint und Kopplungskonstanten von 7.5 Hz und 1.3 Hz aufweist. Die beiden chemisch äquivalenten Protonen 3 und 3' spalten zu einem Multiplett bei δ 7.09 – 7.12 mit einem Integral von 2 auf. Den restlichen zwei chemisch äquivalenten Phenothiazin-Protonen 4 und 4' können dem Dublett eines Dubletts bei δ 7.24 zugeordnet werden. Das Signal hat ein Integral von 2 und weist Kopplungskonstanten von 7.7 Hz und 1.6 Hz auf. Die chemisch äquivalenten Protonen 5 und 5' des Phenyllinkers erscheinen im Vergleich zu den Protonen 6 und 6' hochfeldverschoben, da 6 und 6' durch den Acceptor stärker entschirmt und somit ins Tieffeld verschoben werden. 5 und 5' ergeben ein Dublett bei δ 7.48 mit einer Kopplungskonstante von 8.7 Hz und einem Integral von 2. Das Dublett der Protonen 6 und 6' bei δ 7.83 weist analog eine Kopplungskonstante von 8.7 Hz auf und hat ein Integral von 2. Die Protonen der Acceptoreinheit sind aufgrund der relativ starken Abschirmung durch die Nitrilgruppen tieffeldverschoben. Das Proton 9 erscheint als Dublett von Dublett bei δ 8.08 mit Kopplungskonstanten von 8.0 Hz und 1.6 Hz, da das Proton sowohl mit dem Proton 8 in direkter Nachbarschaft über 3 Bindungen als auch mit dem weiter entfernten Proton 9 über vier Bindungen koppelt. Das Integral des Signals beträgt 1. Das Proton 8 erscheint bei δ 8.21 (Integral 1) und koppelt nur mit Proton 7, sodass dem Signal eine 3J -Kopplungskonstante von 8.1 Hz zugeordnet werden kann. Stark tieffeldverschoben erscheint das Signal des Protons 9 bei δ 8.24. Auch dieses Signal hat ein Integral von 1 und erscheint als Dublett mit

einer sehr viel kleinen Kopplungskonstante von 1.1 Hz, da das Proton 9 einzig über vier Bindungen mit dem entfernten Proton 7 koppelt.

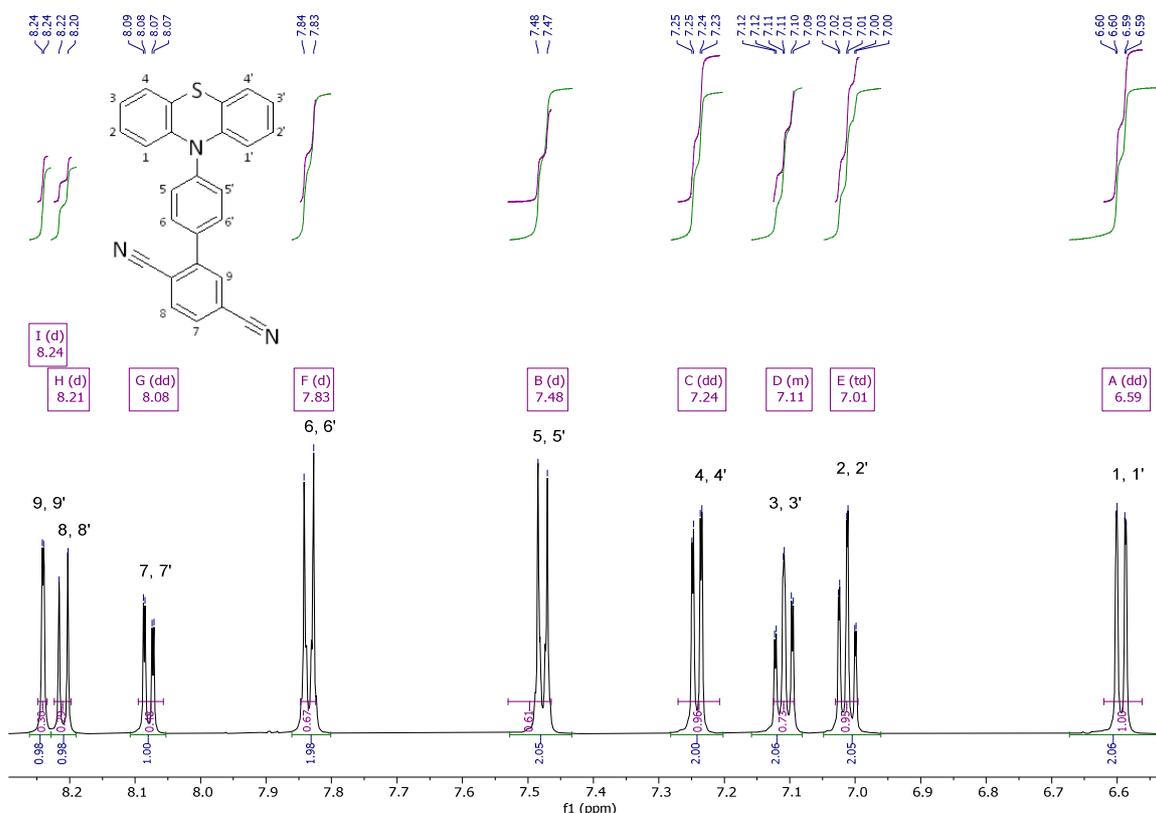


Abbildung 59. ^1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 , 300 MHz, $T = 298$ K) und Lokantensatz von **11a**.

Da im NMR-Spektrum nur ein Konformer sichtbar ist, kann angenommen werden, dass mindestens 95 % eines Konformers vorliegen oder die Umwandlung der *extra*- und *intra*-Konformere so schnell ist, dass sie auf NMR-Zeitskalen nicht mehr aufgelöst wird. Quantenchemische Berechnungen deuten eine gleichzeitige Existenz von beiden Konformeren in Lösung und eine schnelle Umwandlung hin. Die berechneten NMR-Signale der Nitrilprotonen des *extra*- und *intra*-Konformers von **11a** in DMSO sind in Tabelle 13 aufgelistet. Anhand eines Vergleichs der experimentellen und berechneten Spektren liegt experimentell hauptsächlich das *extra*-Konformer in DMSO vor.

Tabelle 13. Experimentelle sowie für die *extra*- und *intra*-Konformere berechnete (B3LYP/6-311++G**, PCM DMSO, GIAO-Methode) NMR-Signale der Acceptorprotonen 7, 8 und 9 von **11a** in DMSO- d_6 bei $T = 298$ K.

	exp.	<i>intra</i>	<i>extra</i>
δ Proton 7	8.08	8.40	8.10
δ Proton 8	8.21	8.63	8.33
δ Proton 9	8.24	8.46	8.24

Allgemeiner Teil – *N*-Acceptor-substituierte Phenothiazine

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **11a** können 16 Signale in einem Bereich von δ 114.5 – 144.5 zugeordnet werden (Abbildung 60). Aufgrund der internen Spiegelebene halbiert sich auch im ^{13}C -NMR-Spektrum der Signalsatz der Kohlenstoffkerne des Phenothiazins und des Linkers.

Die Phenothiazin-Kohlenstoffkerne 1 und 1', 2 und 2', 3 und 3' und 4 und 4' erscheinen bei δ 119.2, δ 127.5, δ 126.3 und δ 127.4. Unter Zuhilfenahme eines 135-DEPT-Spektrums von **11a** erfolgte die Zuordnung der quartären Phenothiazine-Kohlenstoffkerne 6 und 6' sowie 5 und 5' zu den Signalen bei δ 142.8 und δ 123.4. Die quartären Kohlenstoffkerne 7 und 10 des Phenyl-Linkers von **11a** können den Signalen δ 144.5 und δ 133.9 zugeordnet werden. Die Kohlenstoffkerne 8 und 8' sowie 9 und 9' ergeben die Signale δ 123.8 und δ 131.2. Die fünf quartären Kohlenstoffkerne des Nitril-Acceptors 11, 13, 14, 17 und 18 ergeben vier Signale bei δ 142.9, δ 116.0, δ 117.5, δ 114.5 und δ 116.0, da die Signale von 13 und 18 zusammenfallen. Die Signale bei δ 131.6, δ 133.7 und δ 134.9 können den Kohlenstoffkernen 12, 15 und 16 zugeordnet werden.

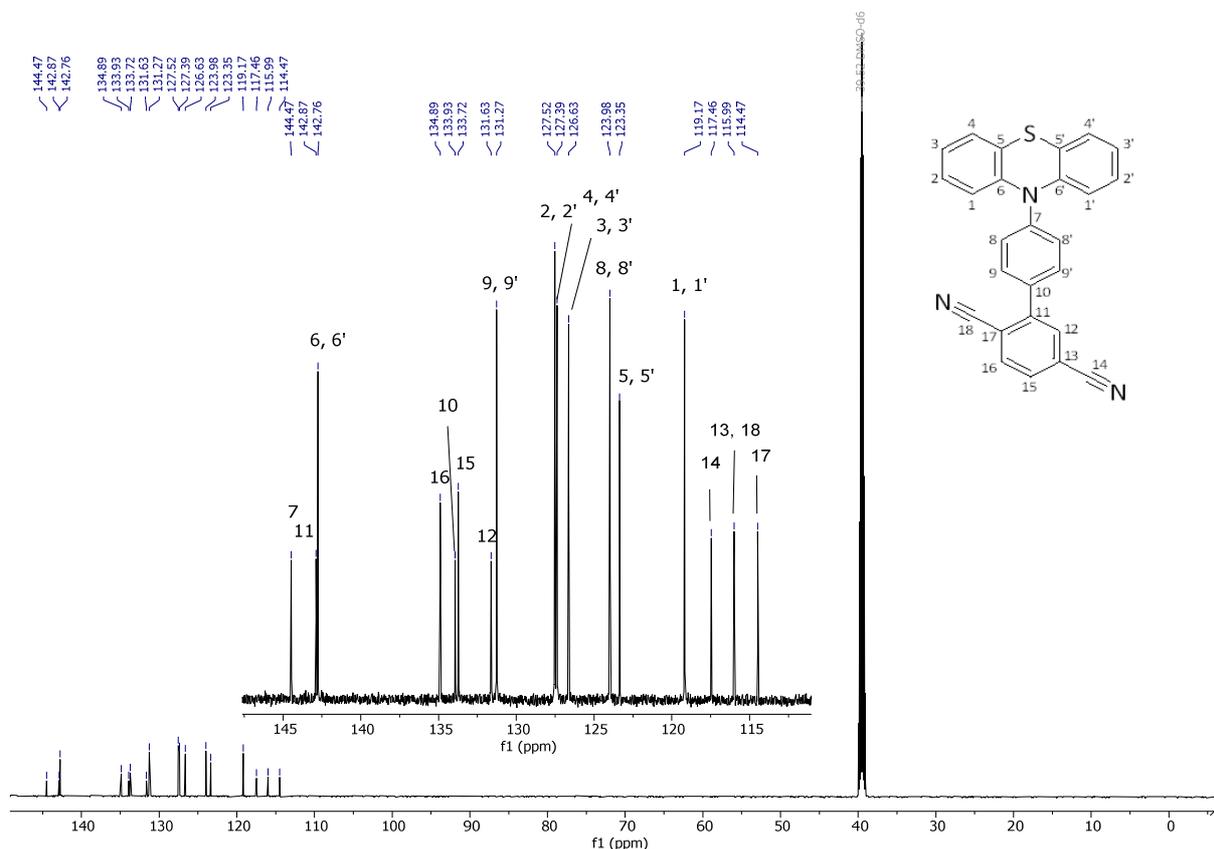


Abbildung 60. ^{13}C -NMR-Spektrum (DMSO-d_6 , 75 MHz, $T = 298$ K) und Lokantensatz von **11a**.

3.3.3.2 Photophysikalische Untersuchung von 11a in Lösung

11a wurde bereits im Rahmen einer Masterarbeit im Arbeitskreis Müller synthetisiert und teilweise photophysikalisch untersucht. ^[3] Diese Untersuchungen wurden in der vorliegenden Arbeit fortgesetzt. Um den möglichen CT-Charakter der Emission des push-pull-Systems einschätzen zu können, wurden die Absorption und Emission von **11a** in Dichlormethan und in Toluol gemessen (Abbildung 61). Die Absorptionsspektren in Toluol und Dichlormethan unterscheiden sich kaum und weisen jeweils Absorptionsmaxima bei 310 nm und 365 nm auf (Tabelle 14).

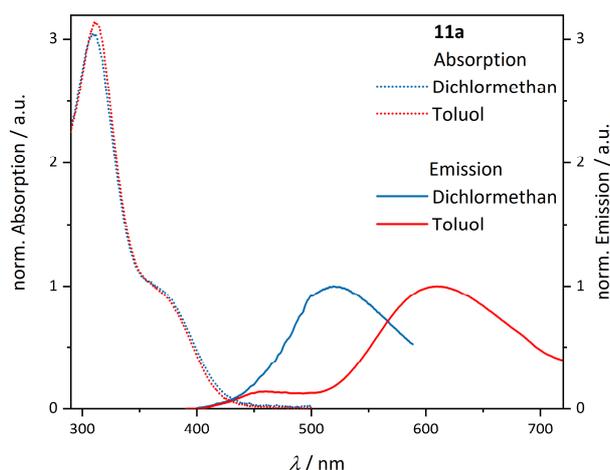


Abbildung 61. Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von **11a** in Toluol und Dichlormethan ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, λ_{exc} (Dichlormethan) = 310 nm, λ_{exc} (Toluol) = 370 nm).

Tabelle 14. Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die daraus berechneten Stokes-Verschiebungen von **11a** in Toluol und Dichlormethan ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, λ_{exc} (Dichlormethan) = 310 nm, λ_{exc} (Toluol) = 370 nm).

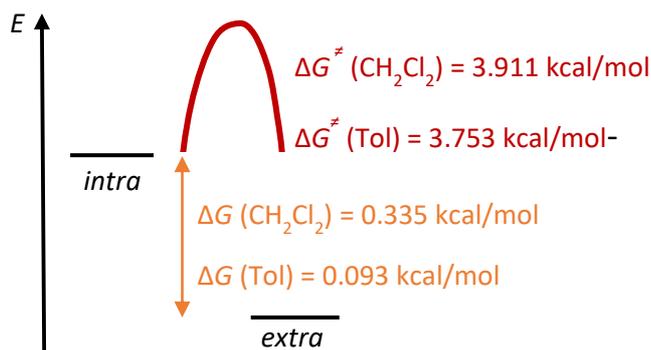
	$\lambda_{abs} / \text{nm}$	λ_{em} / nm	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$
Toluol	310, 365	458, 610	5600, 11000
Dichlormethan	310, 365	520	8200

Ein großer CT-Charakter drückt sich typischerweise in einer starken positiven Emissions-Solvatochromie, sprich in einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums in polaren Lösungsmitteln aus. **11a** zeigt auf den ersten Blick negative Emissions-solvatochromie, da sich das Emissionsmaximum im unpolaren Medium stark bathochrom von 520 nm in Dichlormethan zu 610 nm in Toluol verschoben hat. Auffällig ist jedoch, dass in Toluol eine zweite weniger intensive hypsochrome Emissionsbande mit einem Emissionsmaximum von 458 nm auftritt. Da Phenothiazine in zwei möglichen Konformationen auftreten können, der *extra*- und der *intra*-Konformation, ^[121] ist es denkbar, dass die weniger intensive hypsochrome Emissionsbande in Toluol und die Emissionsbande in Dichlormethan vom selben Konformer ausgehen, während die bathochrome

Emissionsbande in Toluol vom anderen Konformer hervorgerufen wird. Dass *N*-Acceptor-Phenothiazine aufgrund eines Konformerengleichgewichts in Lösung duale Emission aufweisen, ist bereits bekannt und wurde intensiv von Adachi et al. an einem ähnlichen Phenothiazin untersucht.^[5] NMR-Spektroskopische Untersuchungen zeigen jedoch, dass bis zur NMR-Sensitivitätsgrenze von 95 % nur ein Konformer in dem polaren Lösungsmittel DMSO vorliegt (Kapitel 3.3.3.1.1.2). Eine Umwandlung der beiden Konformationen in Lösung bei Raumtemperatur durch die vorhandene thermische Energie ist theoretisch denkbar wie quantenchemische Berechnungen nahelegen. Da die Konformationsänderung ähnlich wie bei einem Ammoniakmolekül durch das Durchschwingen des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms hervorgerufen werden kann, wurden die beiden Konformere und die Energiebarriere für den Übergang von einem Konformer ins Andere in Lösung berechnet (B3LYP/6-311G**, PCM Toluol oder Dichlormethan). Zusätzlich wurde die freie Aktivierungsenergie des Konformationswechsels ΔG^\ddagger in Dichlormethan und Toluol berechnet (Schema 19). Die Rechnungen zeigen, dass die beiden Konformere energetisch nahe beieinander liegen und dass die *extra*-Konformation im Grundzustand in beiden Lösungsmitteln energetisch etwas günstiger als die *intra*-Konformation ist. In Dichlormethan unterscheiden sich *extra* und *intra* um 0.335 kcal/mol, wohingegen der energetische Unterschied in Toluol noch geringer ist und nur 0.093 kcal/mol beträgt. Sowohl in Dichlormethan als auch in Toluol sind die Inversionsbarrieren ΔG^\ddagger mit 3.911 kcal/mol für Dichlormethan und 3.753 kcal/mol für Toluol sehr gering, sodass bei Raumtemperatur theoretisch eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen beiden Konformeren besteht. Unter Zuhilfenahme der van't Hoff-Gleichung (Gleichung 19) wurde die Gleichgewichtskonstante *K* berechnet.

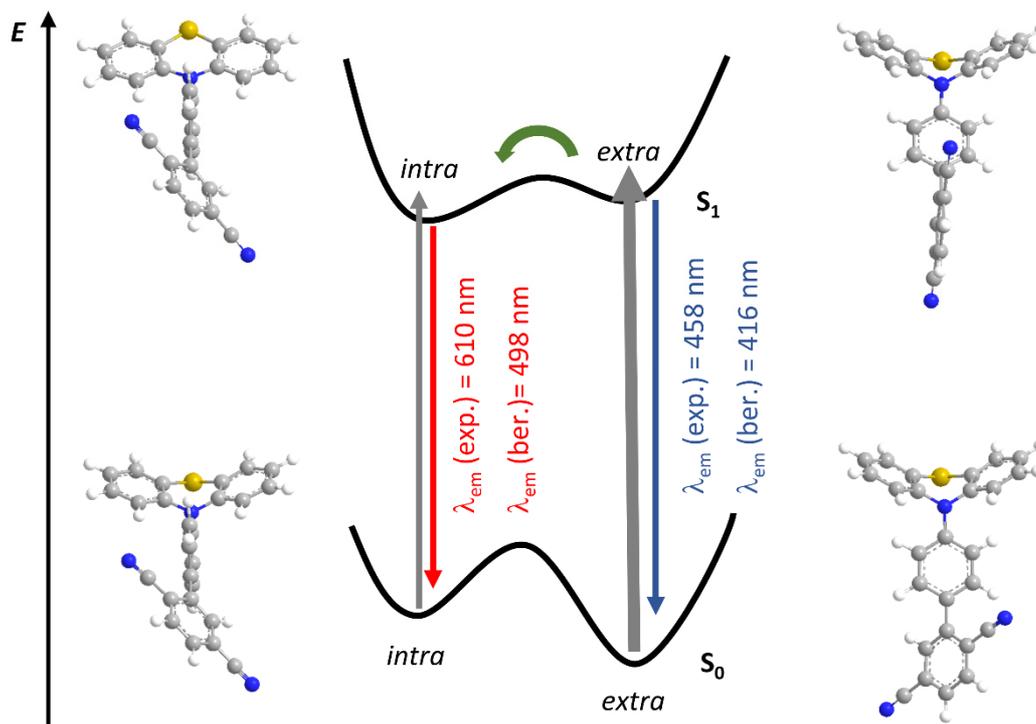
$$\Delta G = - R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (19)$$

Sie entspricht nach dem Massenwirkungsgesetz dem Verhältnis von *intra*-Konformer zu *extra*-Konformer. In Dichlormethan beträgt das berechnete Verhältnis *intra* zu *extra* genähert 1:2 wohingegen in Toluol ein *intra*-/*extra*-Verhältnis von genähert 1:1.2 vorliegt. Daher sollten beide Konformere in Lösung in nennenswerten Konzentrationen vorliegen.



Schema 19. Schematische Darstellung der berechneten Inversionsbarrieren und Energieunterschiede zwischen der *extra*- und *intra*-Konformation von **11a** in Dichlormethan und Toluol bei $T = 298$ K (B3LYP/6-311G**, PCM Toluol oder Dichlormethan).

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Konformere auf die photophysikalischen Eigenschaften in Toluol, wurden die Emissions- und Absorptionseigenschaften der verschiedenen Konformere quantenchemisch berechnet. Adachis Untersuchungen an einem *N*-Acceptor-Phenothiazin zeigen, dass die bathochrome Bande in Toluol dem *intra*-Konformer zugeordnet werden kann.^[5] Die quantenchemische Berechnungen der Emissionen von *intra*- und *extra*-Konformer an dem System **11a** (PBE0/6-31G**, PCM Toluol oder Dichlormethan) bestätigen, dass analog die bathochrome Bande von **11a** dem *intra*-Konformer zuzuordnen ist (Schema 20). Ähnlich wie die Untersuchungen von Adachi zeigen liegt im Grundzustand von **11a**, wie bereits beschrieben, ein Konformerengleichgewicht zwischen der *extra*- und der *intra*-Form vor. Die Umwandlung der beiden Konformere ineinander erfolgt sehr schnell, sodass bei beide Konformere angeregt werden können. Während im Grundzustand das *extra*-Konformer aufgrund der besseren Konjugation bevorzugt vorliegt, ist im angeregten Zustand das *intra*-Konformer deutlich bevorzugt. Hier kann das Phenothiazin aus dem *intra*-Konformer leichter relaxieren und in die planare Anordnung des angeregten Zustands ausweichen. Dies erklärt die deutliche größere Stokes-Verschiebung beim *intra*-Konformer. Analog zu Adachis Untersuchungen kann darüber hinaus auf Basis der vorliegenden Berechnungen angenommen werden, dass auch bei **11a** im S_1 eine Isomerisierung vom *extra*- ins *intra*-Konformer möglich ist und somit eine intensiviert bathochrome Emission bei 610 nm hervorgerufen wird, wie es zu beobachten ist (Abbildung 61).^[5]



Schema 20. Schematische Darstellung der relativen Energielevel des *extra*- und *intra*-Konformers von **11a** in Toluol. Der die mögliche Isomerisierung im angeregten Zustand ist in grün dargestellt (PBE1 6-31G** PCM Toluol).

Adachi konnte anhand von temperaturabhängigen Messungen zeigen, dass wahrscheinlich nur das *intra*-Konformer TADF-Eigenschaften aufweist.^[5] Um das Verständnis der Photophysik von **11a** in Hinblick auf mögliche TADF-Eigenschaften zu erweitern, wurde zusätzlich die Emission unter sauerstofffreien Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen untersucht (Abbildung 62a, Kapitel 2.3.1). Zunächst fällt auf, dass die Emission der bathochromen Bande in Toluol unter sauerstofffreien Bedingungen um 42 % ansteigt, während die hypsochrome Emissionsbande sich nicht verändert. Diese Beobachtung deckt sich mit den von Adachi beschriebenen TADF-Eigenschaften des *intra*-Konformers.^[5] Da die Fluoreszenzquantenausbeute < 1 % ist, konnte der Einfluss des Singulett-Löschung auf die Emission nicht verlässlich berechnet werden und somit keine eindeutige Aussage zu einer möglichen Triplett-Beteiligung an der Emission getroffen werden. Da sich jedoch nur auf die von Adachi als TADF-Kandidat identifizierte Bande ein Einfluss von Sauerstoff zeigte, könnte die bathochrome Bande, welche dem *intra*-Konformer zugeordnet wurde, möglicherweise ebenfalls auf TADF-Eigenschaften des *intra*-Konformers hinweisen. Dies erscheint vor dem Hintergrund plausibel, dass im *intra*-Konformer einer deutlich stärkere Verdrillung von Donor und Acceptor als im *extra*-Konformer vorliegt, was eine niedrigere Energiedifferenz zwischen S₁ und T₁ und damit TADF begünstigen könnte.

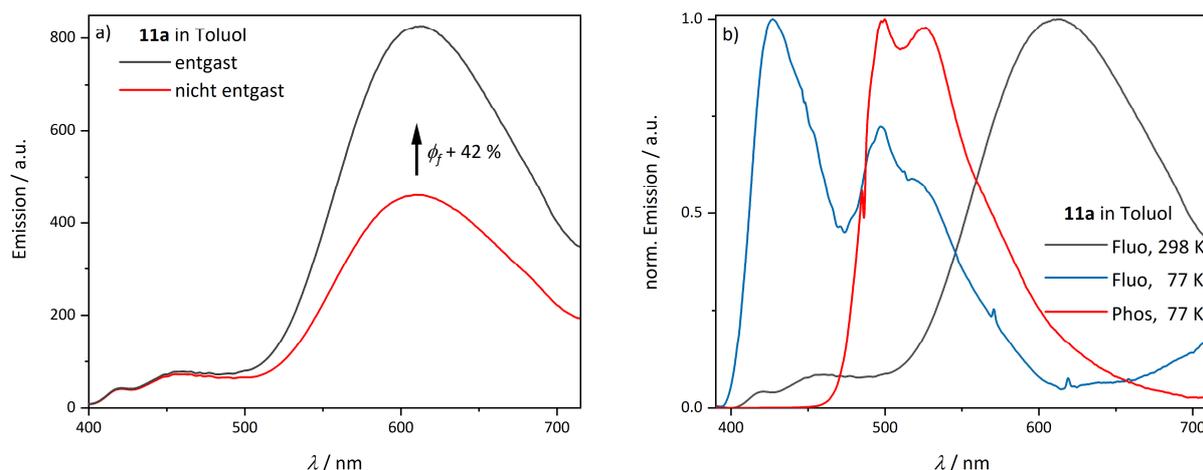


Abbildung 62. a) Emissionsspektrum von **11a** in entgastem Toluol (schwarz) und nicht entgastem Toluol (rot); b) Fluoreszenzspektrum von **11a** in entgastem Toluol bei $T = 298 \text{ K}$ (schwarz), $T = 77 \text{ K}$ (blau) und das Phosphoreszenzspektrum bei $T = 77 \text{ K}$ (rot) ($c = 10^{-7} \text{ mol/L}$, $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$).

Zusätzlich wurde die Fluoreszenz der entgasten Toluol-Lösung von **11a** bei 298 K und 77 K und die Phosphoreszenz bei 77 K näher untersucht (Abbildung 62b). Bereits augenscheinlich kann bei 77 K eine langlebige grüne Emission über mehrere Sekunden beobachtet werden. Ein Blick in die Emissionsspektren verrät, dass sowohl die Fluoreszenzmessung als auch die Phosphoreszenzmessung bei 77 K Spektren mit Emissionsmaxima erzeugt, die im Vergleich zum Emissionsmaximum der Fluoreszenzmessung bei 298 K deutlich hypsochrom verschoben sind. Ursächlich für diese Verschiebung könnte der Verlust von Schwingungsgraden durch das Einfrieren und damit starre Fixieren im Toluol-Glas-Zustand sein. Ist durch den Verlust der Schwingungsgrade die Schwingungsrelaxation in niedrigere Schwingungszustände nicht mehr möglich, wird höherenergetische Strahlung emittiert. Sowohl die Fluoreszenz als auch die Phosphoreszenz bei 77 K erscheinen als breites Signal mit zwei Emissionsmaxima. Die Emissionsmaxima der Fluoreszenz bei 77 K liegen bei 427 nm und 497 nm wohingegen die Phosphoreszenz erwartungsgemäß bathochrom zur Fluoreszenz bei 500 nm und 526 nm zwei Emissionsmaxima aufweist. Auffällig ist, dass im Gegensatz zur Fluoreszenz bei Raumtemperatur bei 77 K die kürzerwellige Fluoreszenzbande eine höhere Intensität als die längerwellige aufweist. Dies unterstützt die Hypothese, dass die Intensität der längerwelligen Fluoreszenzbande bei Raumtemperatur in Folge einer Isomerisierung ansteigt. Bei 77 K wäre die Isomerisierung verlangsamt und das Verhältnis der Fluoreszenzintensität der beiden Banden mehr zur kürzerwelligen verschoben.

Aus den gemessenen Spektren wurden anhand der jeweiligen On-Set-Werte der Fluoreszenz und Phosphoreszenz bei 77 K der experimentelle ΔE_{ST} -Wert bestimmt. Er beträgt 0.480 eV und ist für das Auftreten von TADF bei Raumtemperatur zu groß.^[68] Da jedoch die Bandenform und die duale

Emission der Messung vermuten lassen, dass verschiedene Konformationen auftreten können, weicht der tatsächliche ΔE_{ST} -Wert beider Konformere vermutlich deutlich von dem experimentellen Wert ab.

3.3.3.3 Photophysikalische Untersuchung von **11a** und **13a** im Festkörper

Während die Verbindungen **11a** – **13c** sehr geringe Fluoreszenzquantenausbeuten in Lösung von unter 1 % aufweisen, zeigen **11a** und **13a** eine intensive Emission mit Quantenausbeuten von 30 % (**11a**) und 43 % (**13a**) im Festkörper (Abbildung 63). Beide Spektren sind in ihrer Form breit und weisen Emissionsmaxima im Bereich von 498 – 562 nm auf. Das Emissionsmaximum von **11a** liegt bei 533 nm, während **13a** zwei intensive Emissionsmaxima bei 498 nm und 562 nm aufweist. Da in einer OLED die Emitter-Chromophore in eine feste Matrix eingearbeitet werden, ist eine intensive Festkörperemission für weitere Untersuchungen interessant (Kapitel 2.2).

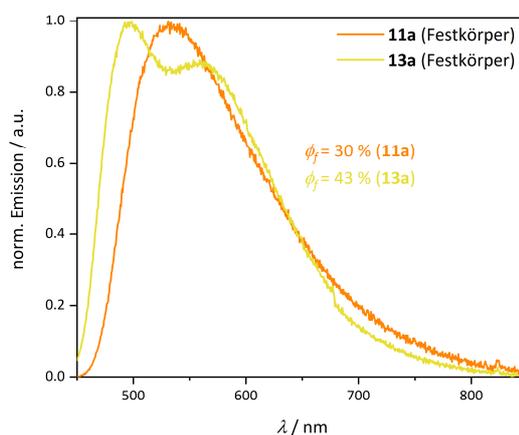


Abbildung 63. Normierte Festkörperemissionen von **11a** und **13a** sowie die dazugehörigen Quantenausbeuten ($T = 298 \text{ K}$, $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$).

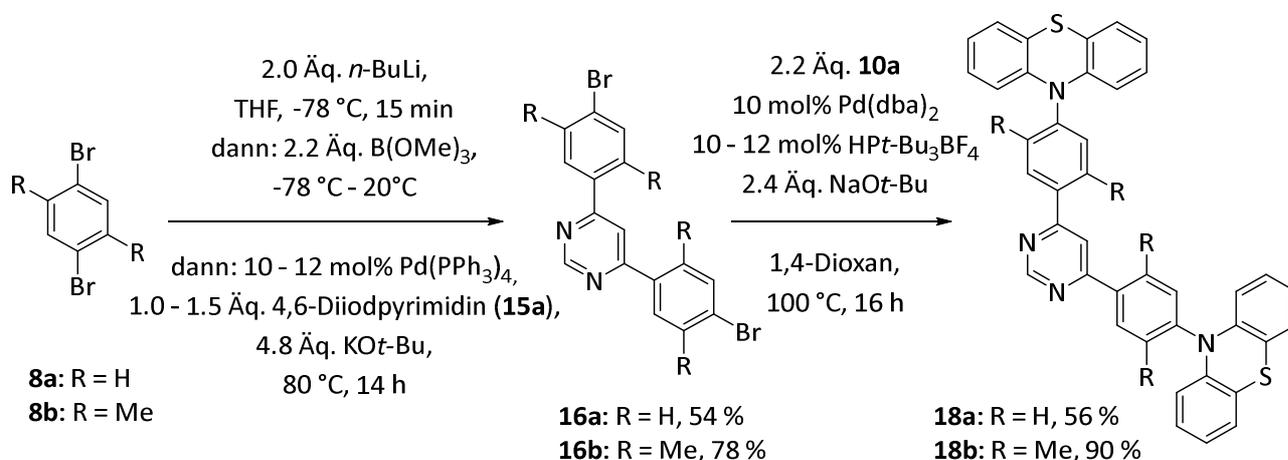
3.3.4 Ergebnisse und Diskussion der Donor-Linker-Acceptor-Linker-Donor Chromophore

Neben den klassischen Donor-Linker-Acceptor-Systemen haben sich auch symmetrische und unsymmetrische mehrfach Donor-substituierte Systeme etabliert. [6, 156-158] Das folgende Kapitel behandelt vier symmetrische Phenothiazin-Donor-Linker-Acceptor-Linker-Donor-Systeme, bei denen zwei verschiedene heterocyclische Acceptoren sowie zwei unterschiedliche Linker eingesetzt wurden. Durch die Wahl der unterschiedlichen Acceptoren Pyrimidin und Pyrazin, sollte der Einfluss der Acceptorstärke induziert durch die Stellung der Stickstoffatome im Heterocyclus auf die Emissionseigenschaften untersucht werden. Mittels eines sterisch anspruchsvollen Xylo-Linkers sollte zwischen Donor und Acceptor eine Verdrillung hervorgerufen werden. Der Einfluss der Verdrillung auf die Eigenschaften der Chromophore sollte durch einen Vergleich mit einem unverdrillten Phenyl-Linker-System genauer untersucht werden. Da **18b** bereits ein bekannter TADF-Emitter ist, [6] wurde die Substanzklasse zudem exemplarisch auf mögliche TADF-Eigenschaften untersucht.

3.3.4.1 Synthese und Strukturaufklärung

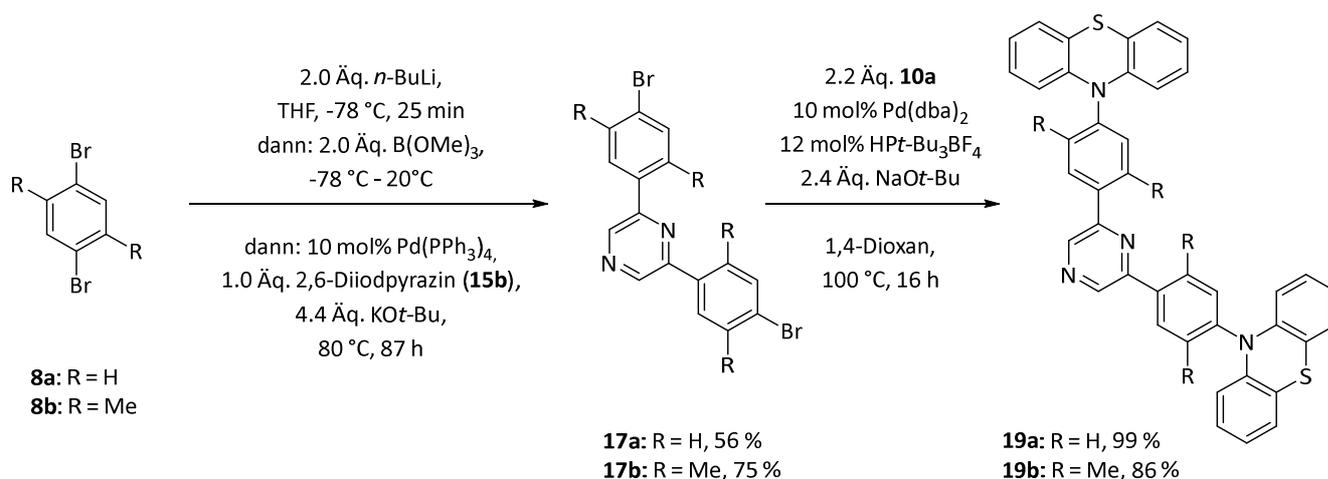
3.3.4.1.1 Synthese

Die Synthese der Phenothiazin-Pyrimidine **18a** und **18b** erfolgte ausgehend von den doppelt bromierten Linker-Pyrimidin-Linker-Bausteinen **16a** und **16b**. Mittels einer Buchwald-Hartwig-Aminierung (Kapitel 3.3.4.1.1) mit Phenothiazin (**10a**) wurden diese anschließend in 56 – 90 % Ausbeute zu den Phenothiazin-Pyrimidinen **18a** und **18b** umgesetzt (Schema 21, Abbildung 64).



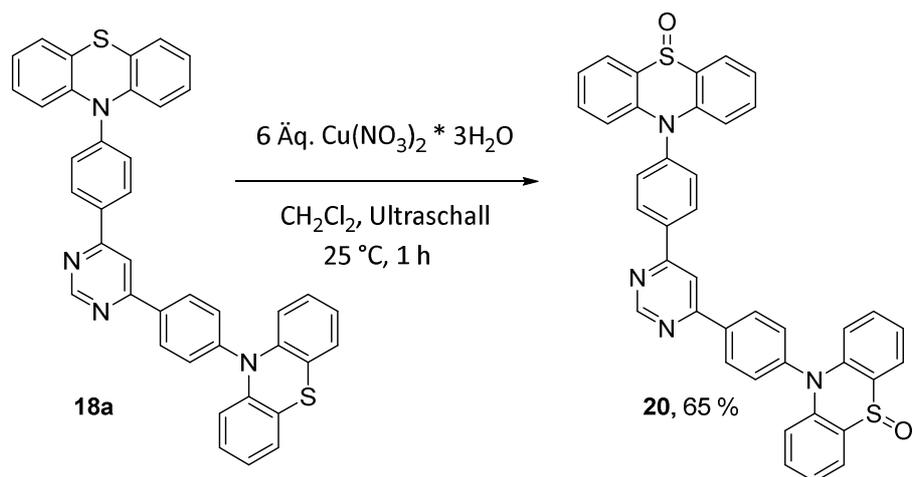
Schema 21. BLEBS-Sequenz zur Darstellung der Linker-Pyrimidin-Linker-Bausteine **16a** – **b** sowie die darauffolgende Buchwald-Hartwig-Aminierung zu den Chromophoren **18a** – **b**.

Die bromierten Edukte **16a** und **16b** mussten zuvor in einer doppelten BLEBS-Sequenz (Kapitel 3.2.1.1) aus den *para*-Dibromarylen hergestellt **8a** oder **8b** werden (Schema 21). Im Unterschied zur einfachen BLEBS-Sequenz wurden für die zweifache BLEBS-Sequenz die Äquivalente aller Syntheseschritte verdoppelt. In der darauffolgenden Suzuki-Kupplung wurde ein Pd(PPh₃)₄-Katalysator-Liganden-System und Kalium-*tert*-butoxid als Base zur Kreuzkupplung verwendet. Das iodierte Pyrimidin **15a** wurde gezielt so ausgewählt, dass mögliche Nebenreaktionen mit nicht umgesetztem Edukt **8a** oder **8b** minimiert werden, da Bromide bekanntermaßen weniger reaktiv in der oxidativen Addition der Suzuki-Kupplung sind als die iodierten Kupplungspartner. Die Synthesesequenz lieferte die Edukte **16a** und **16b** in 54 – 78 % Ausbeute. Analog wurden die bromierten Linker-Pyrazin-Linker-Bausteine in einer doppelten BLEBS-Sequenz ausgehend von **8a** oder **8b** und 2,6-Diiodpyrazin (**15b**) in 56 – 75 % Ausbeute synthetisiert (Schema 22). Auffällig ist, dass die Synthese der bromierten Phenyl-Acceptor-Bausteinen **16a** und **17a** jeweils geringere Ausbeuten liefert als die Synthese der bromierten Xylol-Acceptor-Derivate **16b** und **17b**. Ausgehend von **17a** und **17b** wurden mit Phenothiazin (**10a**) in einer Buchwald-Hartwig-Aminierung die Chromophore **19a** und **19b** synthetisiert (Schema 22, Abbildung 64).



Schema 22. BLEBS-Sequenz zur Darstellung der Linker-Pyrazin-Linker-Bausteine **17a** – **b** sowie die darauffolgende Buchwald-Hartwig-Aminierung zu den Chromophoren **19a** – **b**.

Darüber hinaus wurde der Chromophor **20** in 65 % Ausbeute ausgehend von **18a** durch eine Kupfer(II)-vermittelte Oxidation synthetisiert (Schema 23, Abbildung 64).^[162] Die Oxidation erfolgte selektiv zum Di-Sulfoxid. Mehrfachoxidationen zum Sulfonyl-Phenothiazin konnten nicht beobachtet werden.



Schema 23. Oxidation von **18a** zu **20**.

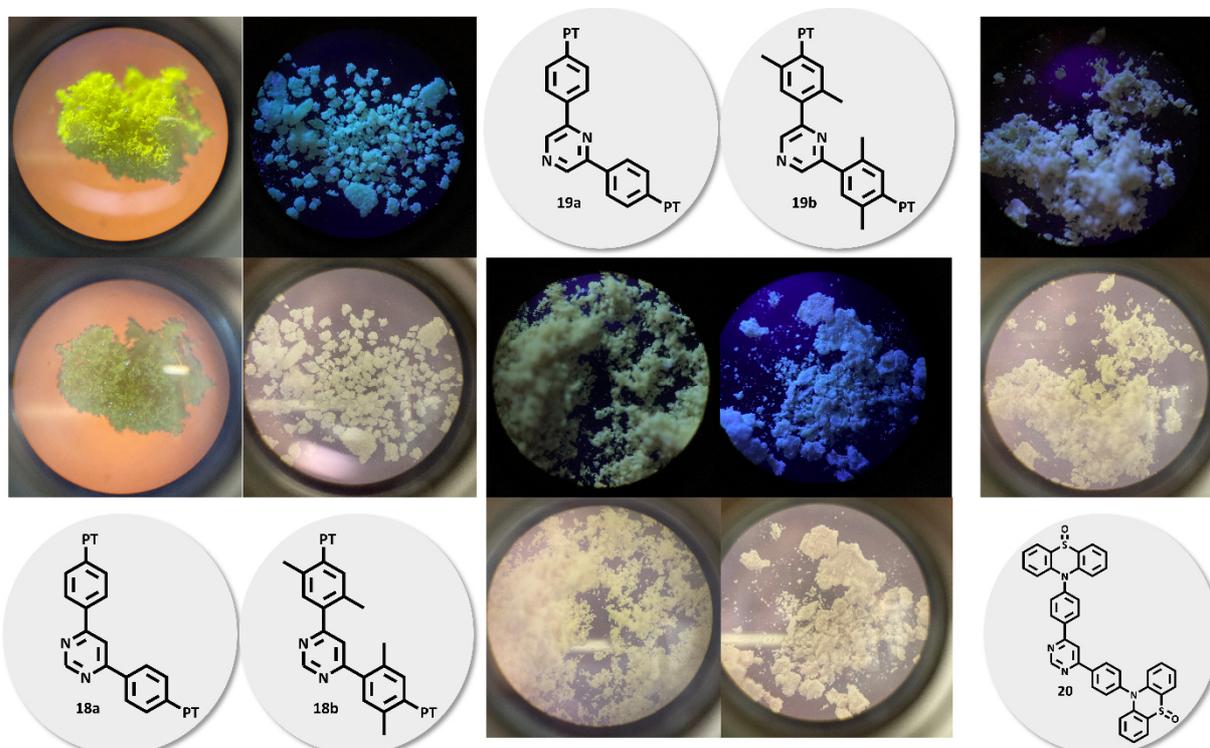


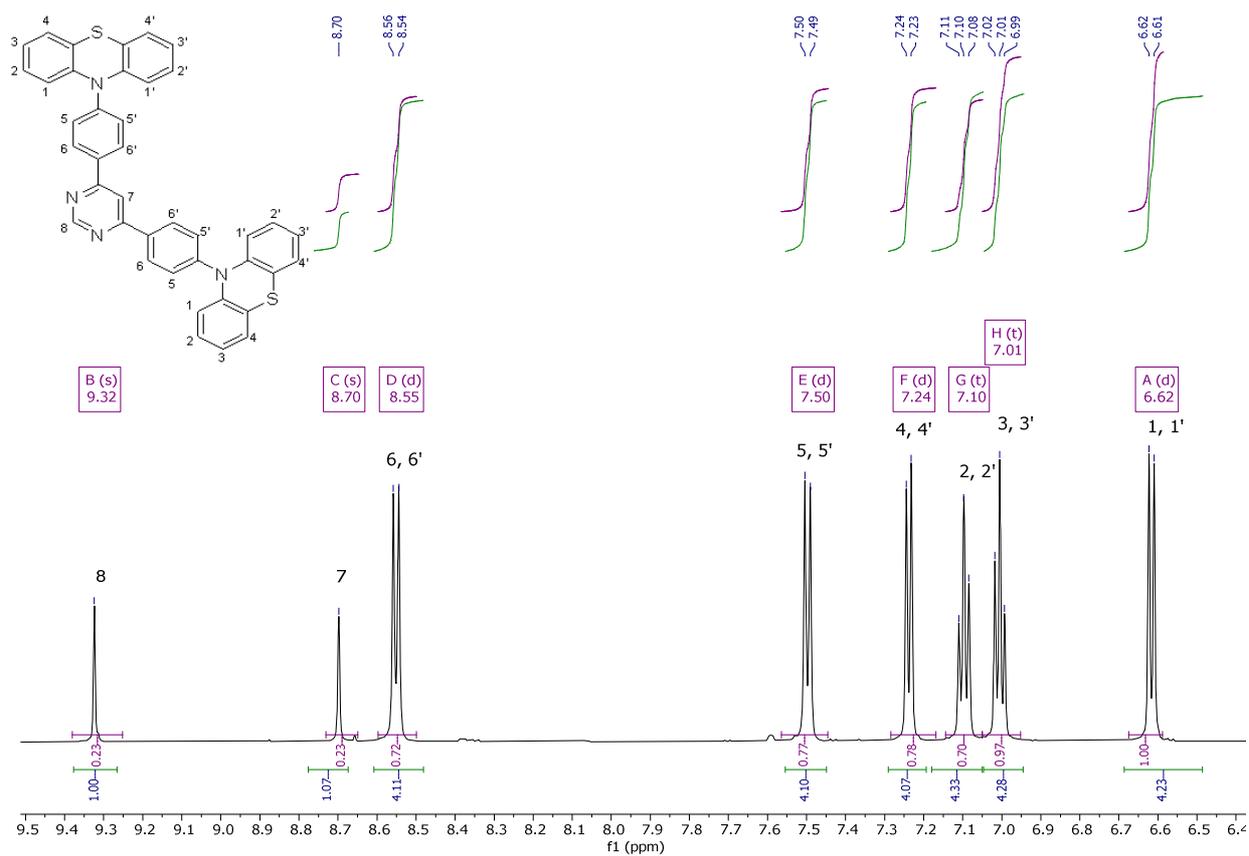
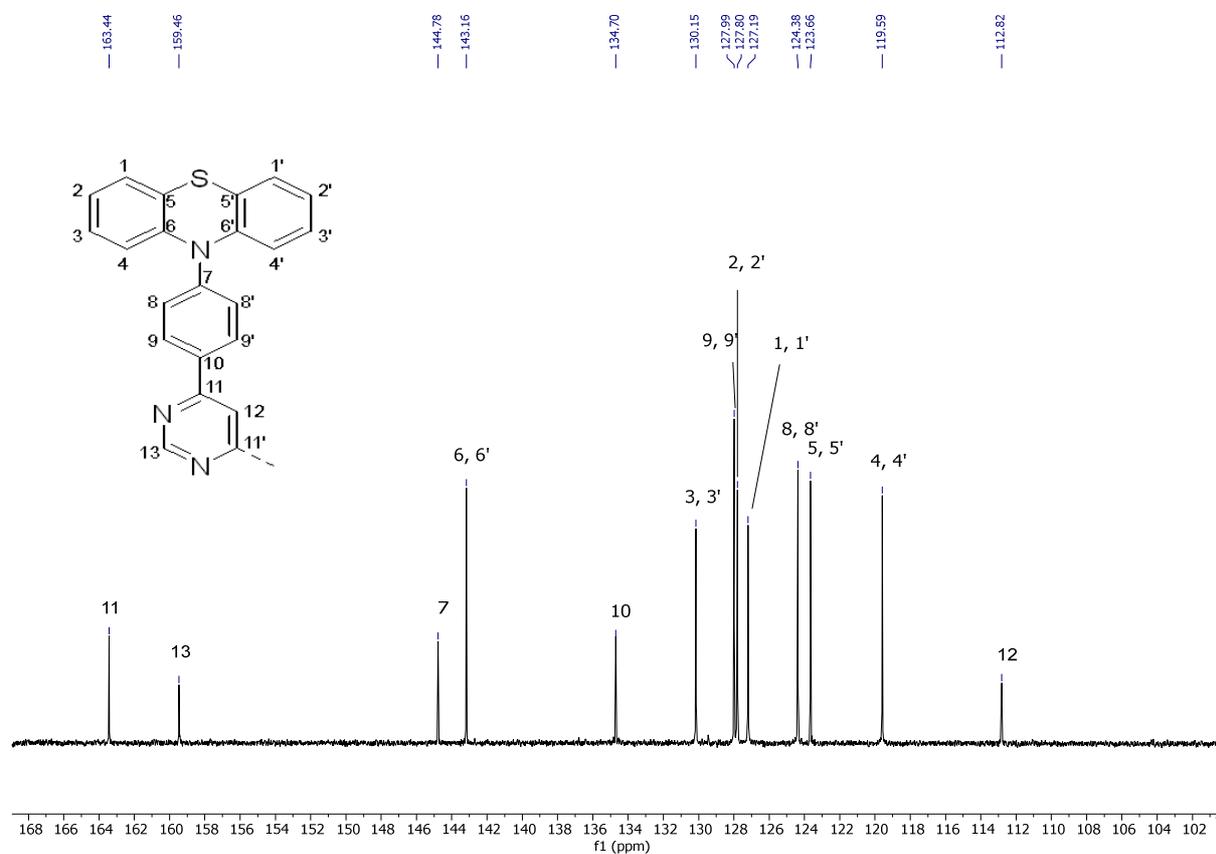
Abbildung 64. Mikroskopische Aufnahme von **18a – b** und **19a – b** im Festkörper unter UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, oben) und unter Mikroskopierlicht (unten) sowie die dazugehörigen Strukturformeln.

3.3.4.1.2 Strukturaufklärung

Die Verbindungen **18a – b** und **19a – b** wurden NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert und die Strukturaufklärung mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse unterstützt. Mit einer Kombination aus Massenspektrometrie und Elementaranalyse wurde die jeweilige Summenformel ermittelt. Nachfolgend soll die Strukturaufklärung der Verbindungen **18a – b** und **19a – b** exemplarisch anhand von NMR-Spektren von **18a** diskutiert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18a** wurde in DMSO-d_6 aufgenommen und weist acht Signale auf (Abbildung 65). Die Phenothiazin-Protonen 1 und 1', 2 und 2', 3 und 3' sowie 4 und 4' liegen im Hochfeld und ergeben die zwei Dubletts bei δ 6.62 und δ 7.24 sowie zwei Triplets bei δ 7.01 und δ 7.10 mit jeweils einem Integral von 4. Dabei kann den Protonen 1 und 1' das Dublett bei δ 6.62 mit einer Kopplungskonstante von 8.2 Hz zugeordnet werden. Die Protonen 2 und 2' ergeben das Triplet bei δ 7.10 mit einer Kopplungskonstante von 7.8 Hz und die Protonen 3 und 3' das Triplet bei δ 7.01 mit einer Kopplungskonstante von 7.5 Hz. Das Dublett bei δ 7.24 mit einer Kopplungskonstante von 7.6 Hz kann den Protonen 4 und 4' zugeordnet werden. Die Linker-Protonen 5 und 5' sowie 6 und 6' ergeben jeweils ein Dublett mit einem Integral von 4. Dabei ist das dem Acceptor nähere Protonenpaar 6 und 6' tieffeld verschoben zu δ 8.55 und weist eine Kopplungskonstante von 8.7 Hz auf. Die Protonen 5 und 5' erscheinen als Dublett bei δ 7.50 mit einer Kopplungskonstante von 8.6 Hz, da sie zu den benachbarten Protonen 6 und 6' koppeln. Im Tieffeld können die beiden Pyrimidin-Protonen 7 und 8 den beiden Singulets bei δ 9.32 und δ 8.70 zugeordnet werden. Da 8 durch die beiden benachbarten Stickstoffatome stärker abgeschirmt wird als 7, wird das Signal bei δ 9.32 dem Proton 8 zugeordnet.

Zur weiteren Strukturaufklärung wurde ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **18a** aufgenommen (Abbildung 66). Die Zuordnung der quartären Kohlenstoffkerne erfolgte unter Zuhilfenahme eines 135-DEPT-Spektrums von **18a**. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **18a** können 13 Signale identifiziert werden. Die tertiären Phenothiazin-Kohlenstoffkerne 1 und 1', 2 und 2', 3 und 3' und 4 und 4' erscheinen bei δ 127.2, δ 127.8, δ 130.2 und δ 119.6. Die schwefelnahen quartären Kohlenstoffkerne 5 und 5' können dem Signal bei δ 123.7 zugeordnet werden. Durch den abschirmenden Effekt des Phenothiazin-Stickstoffatoms erscheinen die quartären Kohlenstoffkerne 6 und 6' tieffeldverschoben bei δ 143.2. Die tertiären Kohlenstoffkerne 8 und 8' sowie 9 und 9' erscheinen bei δ 124.4 und δ 128.0. Den Signalen bei δ 144.8 und δ 134.7 werden die quartären Kohlenstoffkerne des Phenylinkers 7 und 10 zugeordnet. Der quartäre Kohlenstoffkern 11 erscheint aufgrund der starken Abschirmung durch den Pyrimidinacceptor bei δ 163.4. Der tertiäre Pyrimidin-Kohlenstoffkern 13 wird ebenfalls stark zu tiefem Feld zu δ 159.5 verschoben. Dem Signal bei δ 112.8 kann der Kohlenstoffkern 12 zugeordnet werden.

Allgemeiner Teil – N-Acceptor-substituierte Phenothiazine

Abbildung 65. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO- d_6 , 600 MHz, $T = 298$ K) und Lokantensatz von **18a**.Abbildung 66. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (DMSO- d_6 , 150 MHz, $T = 298$ K) und Lokantensatz von **18a**.

3.3.4.2 Elektrochemische Untersuchung

Mittels cyclovoltammetrischer Messungen wurden die Oxidationspotentiale der Verbindungen **18a** – **b** und **19a** – **b** untersucht (Abbildung 67). Hierbei zeigt sich, dass **18b** und **19a** – **b** jeweils einen reversiblen Oxidationsprozess im untersuchten Messfenster in Dichlormethan zeigen (Abbildung 67b). Da der Pyrimidin-Acceptor besser mit dem Donor konjugieren kann als der Pyrazin-Acceptor (Kapitel 3.3.4.3.2) und die Verbindung daraus resultierend einen stärkeren Acceptorcharakter besitzt wurde erwartet, dass das Oxidationspotential von **18b** mV im Vergleich zu **19b** etwas anodisch verschoben ist. Tatsächlich verhält sich das Oxidationspotential jedoch genau umgekehrt. **19b** mit 752 mV ist im Vergleich zu **18b** mit 745 mV etwas anodisch verschoben. Wie erwartet, weist die Xylol-Linker-Verbindung **19b** mit 752 mV ein niedrigeres Oxidationspotential als die Phenyl-Linker-Verbindung **19a** mit 766 mV auf, da der Xylol-Linker die Kommunikation zwischen Donor und Acceptor-Einheit abschwächt und daraus resultierend die Oxidation am Donor erleichtert wird. **18a** weist ein kompliziertes Oxidationsverhalten auf. Sowohl im oxidativen als auch im reduktiven Bereich sind Mehrelektronenprozesse als schwache Strompeaks angedeutet. Ein wirklich reversibler Redoxprozess kann nicht zugeordnet und kein Oxidationspotential bestimmt werden (Abbildung 67a).

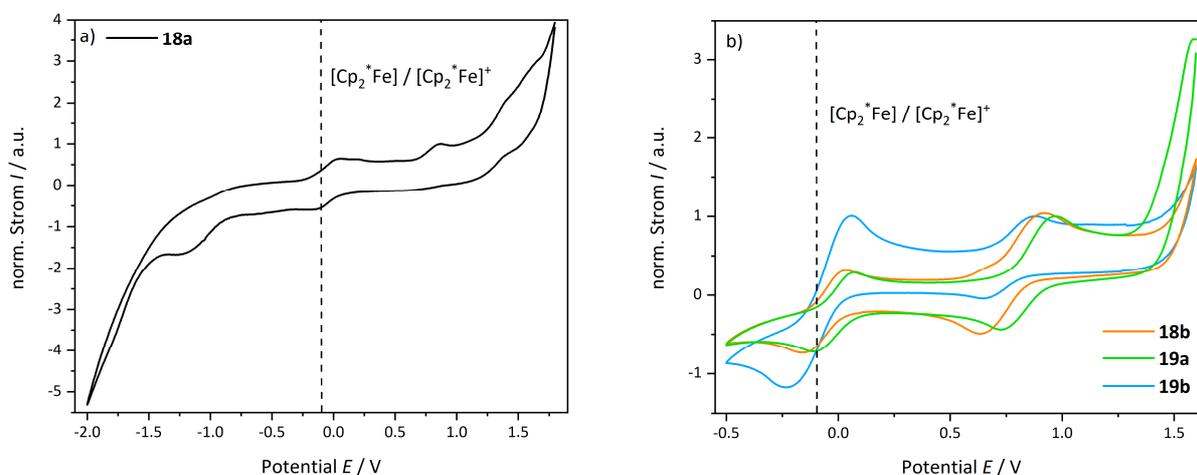


Abbildung 67. a) Cyclovoltammogramm von **18a**; b) Cyclovoltammogramme von **18b** und **19a** – **b** ($E_0^{0/+1} = 745$ mV (**18b**), $E_0^{0/+1} = 766$ mV (**19a**), $E_0^{0/+1} = 752$ mV (**19b**), gemessen in Dichlormethan bei $T = 298$ K mit 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 100$ mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, vs. Decamethylferrocen $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]/[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$ mit $E_0^{0/+1} = 95$ mV).^[102]

3.3.4.3 Photophysikalische Untersuchung

Die Verbindungen **18a – b** und **19a – b** wurden jeweils im Festkörper, eingebettet in Polymerfilmen und in Lösung spektroskopisch untersucht.

3.3.4.3.1 Photophysikalische Untersuchung in Lösung

18a – b und **19a – b** wurden absorptionsspektroskopisch in Cyclohexan, Toluol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Ethylacetat untersucht und weisen mehrere Absorptionsmaxima auf, die nahezu unabhängig von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels sind (Abbildung 68).

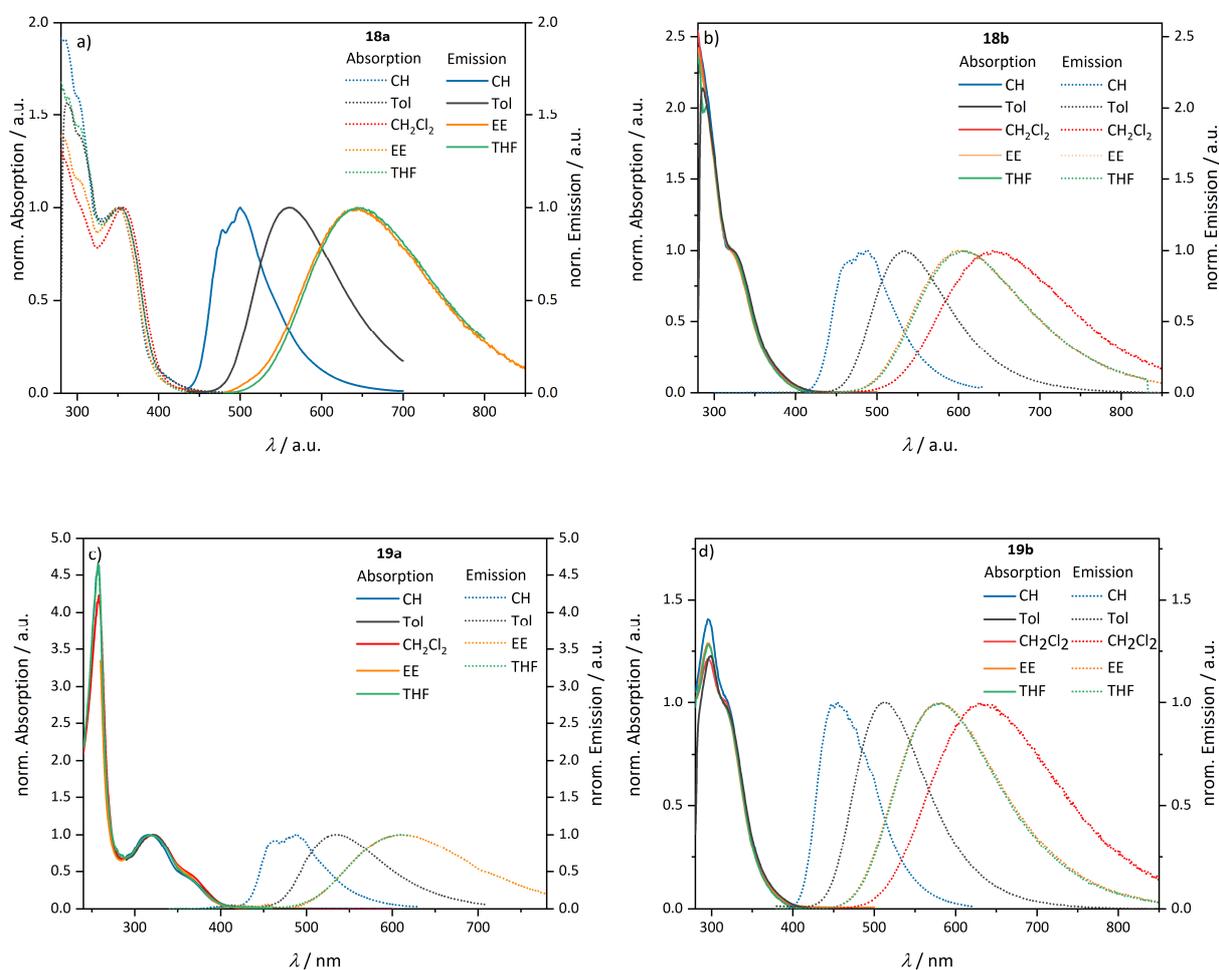


Abbildung 68. Absorptionsspektren (gestrichelte Linien) und Emissionsspektren (durchgezogene Linien) in Lösung ($T = 298\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ mol/L}$, λ_{exc} entspricht jeweils dem bathochromsten Absorptionsmaximum) von **a) 18a; b) 18b; c) 19a; d) 19b**.

Auffällig ist, dass die Verwendung von unterschiedlichen Linkern und Acceptoren nur einen schwachen Einfluss auf die Lage des am stärksten bathochrom verschobenen Absorptionsmaximum hat. Einzig die Verbindung **18a** weist eine erkennbare bathochrome Absorptionsbande mit

Absorptionsmaxima von 351 – 355 nm auf, während die Verbindungen **18b** mit 321 – 324 nm, **19a** mit 317 – 321 nm und **19b** mit 315 – 320 nm jeweils eine sehr ähnliche Schulter im Absorptionsspektrum aufweisen (Tabelle 15). Die Absorptionskoeffizienten variieren je nach Substitutionsmuster und Lösungsmitteln stark mit 12100 – 20300 L·mol⁻¹·cm⁻¹ für **18a**, 7200 – 10000 L·mol⁻¹·cm⁻¹ für **18b**, 4200 – 35900 L·mol⁻¹·cm⁻¹ für **19a** und 15100 – 21500 L·mol⁻¹·cm⁻¹ für **19b**. Zusätzlich wurden die Emissionseigenschaften von **18a – b** und **19a – b** in Cyclohexan, Toluol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Ethylacetat untersucht. Die Phenyl-Linker-Verbindungen **18a** und **19a** emittieren in Dichlormethan kaum (Quantenausbeuten < 1 %). Alle Verbindungen zeigen einen Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Lage des Emissionsmaximums beim Wechsel von unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan und Toluol zu den polaren Lösungsmitteln Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Ethylacetat. Eine starke lineare Korrelation zwischen der Lage des Emissionsmaximums und der Lösungsmittelpolarität besteht allerdings nicht. Die Stokes-Verschiebungen betragen für **18a** 8600 – 13600 cm⁻¹, **18b** 10200 – 15300 cm⁻¹, **19a** 11100 – 16000 cm⁻¹ und für **19b** 4200 – 15600 cm⁻¹. In den polaren Lösungsmitteln Ethylacetat und Tetrahydrofuran zeigen alle Verbindungen ähnliche Emissionsspektren mit Emissionsmaxima von 644 nm für **18a**, 604 nm für **18b**, 611 nm für **19a** und 580 nm für **19b**. In Dichlormethan liegen die Emissionsmaxima stark bathochrom verschoben bei 682 nm für **18a**, 642 nm für **18b**, 656 nm für **19a** und 633 nm für **19b**. Möglicherweise werden in den unterschiedlichen polaren Lösungsmitteln lokal angeregte und CT-Zustände unterschiedlich stark stabilisiert, sodass sich unterschiedlich bathochrom verschobenen Emissionsspektren abbilden. Analog zu dieser Überlegung liegen die Emissionsmaxima in Toluol und Cyclohexan hypsochrom verschoben bei 501 nm und 561 nm (**18a**), 478 nm und 534 nm (**18b**), 489 nm und 535 nm (**19a**) und 454 nm und 514 nm (**19b**). Allen Spektren gemein ist eine hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums bei Verwendung des schwächeren Pyrazin-Acceptors und bei Verwendung des sterisch anspruchsvollen Xylol-Linkers. Ursächlich für den schwächeren Acceptorcharakter der Pyrazine ist eine schwächere Konjugation zwischen Donor und Acceptor die aufgrund der Symmetrie in 1-Position und der abschwächenden 4-Position lokalisiert sein kann (Kapitel 3.3.4.3.2). In den analogen Pyrimidinen kann die Konjugation zwischen Donor und Acceptor in 1-Position und in 3-Position lokalisiert sein. Eine Abschwächung der Konjugation wird auch durch den Einsatz von sterisch anspruchsvollen Linkern hervorgerufen, da durch die Methylsubstituenten Donor und Acceptor gegeneinander verdrillt werden. Ebenfalls durch die Verdrillung hervorgerufen sinken die Quantenausbeuten der Xylol-Linker-Verbindungen **18b** und **19b** von 3 % in Toluol und 6 % in Cyclohexan für **18a** und **19a** auf 2 % in Toluol und Cyclohexan. Auch die Quantenausbeuten in Tetrahydrofuran und Ethylacetat sind mit 1 – 3 % sehr gering.

Allgemeiner Teil – N-Acceptor-substituierte Phenothiazine

Tabelle 15. Absorptions- und Emissionsmaxima, Absorptionskoeffizienten, Quantenausbeuten und Stokes-Verschiebungen von **18a – b** und **19a – b** in Cyclohexan, Toluol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Ethylacetat ($T = 298\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ mol/L}$, λ_{exc} entspricht jeweils dem bathochromsten Absorptionsmaximum).

18a	$\lambda_{abs} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	λ_{em} / nm	$\phi_f / \%$	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$
Cyclohexan	350	12100	501	3	8600
Toluol	351	17300	561	6	10700
Dichlormethan	355	20300	686	< 1	13600
Ethylacetat	351	15800	644	1	13000
Tetrahydrofuran	353	16000	644	1	12800

18b	$\lambda_{abs} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	λ_{em} / nm	$\phi_f / \%$	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$
Cyclohexan	321	7200	478	2	10200
Toluol	323	10000	534	2	12200
Dichlormethan	324	9900	642	1	15300
Ethylacetat	320	10000	604	2	14700
Tetrahydrofuran	323	9500	604	3	14400

19a	$\lambda_{abs} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	λ_{em} / nm	$\phi_f / \%$	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$
Cyclohexan	317	27000	489	3	11100
Toluol	321	35900	535	6	12500
Dichlormethan	321	22200	656	< 1	16000
Ethylacetat	319	4200	611	3	15000
Tetrahydrofuran	321	8100	611	3	14800

19b	$\lambda_{abs} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	λ_{em} / nm	$\phi_f / \%$	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$
Cyclohexan	320	15900	454	2	9200
Toluol	315	15500	514	2	12300
Dichlormethan	318	21500	633	1	15600
Ethylacetat	315	17600	580	2	14500
Tetrahydrofuran	315	15100	580	3	14500

3.3.4.3.2 Protonierungsexperimente

18a – b und **19a – b** können gelöst in Dichlormethan mit Trifluoressigsäure protoniert werden. Durch die Zugabe der Base Triethylamin ist die Protonierung reversibel. In ihrer protonierten Form zeigen **18a – b** und **19a – b** veränderte Absorptions- und Emissionseigenschaften (Abbildung 69).

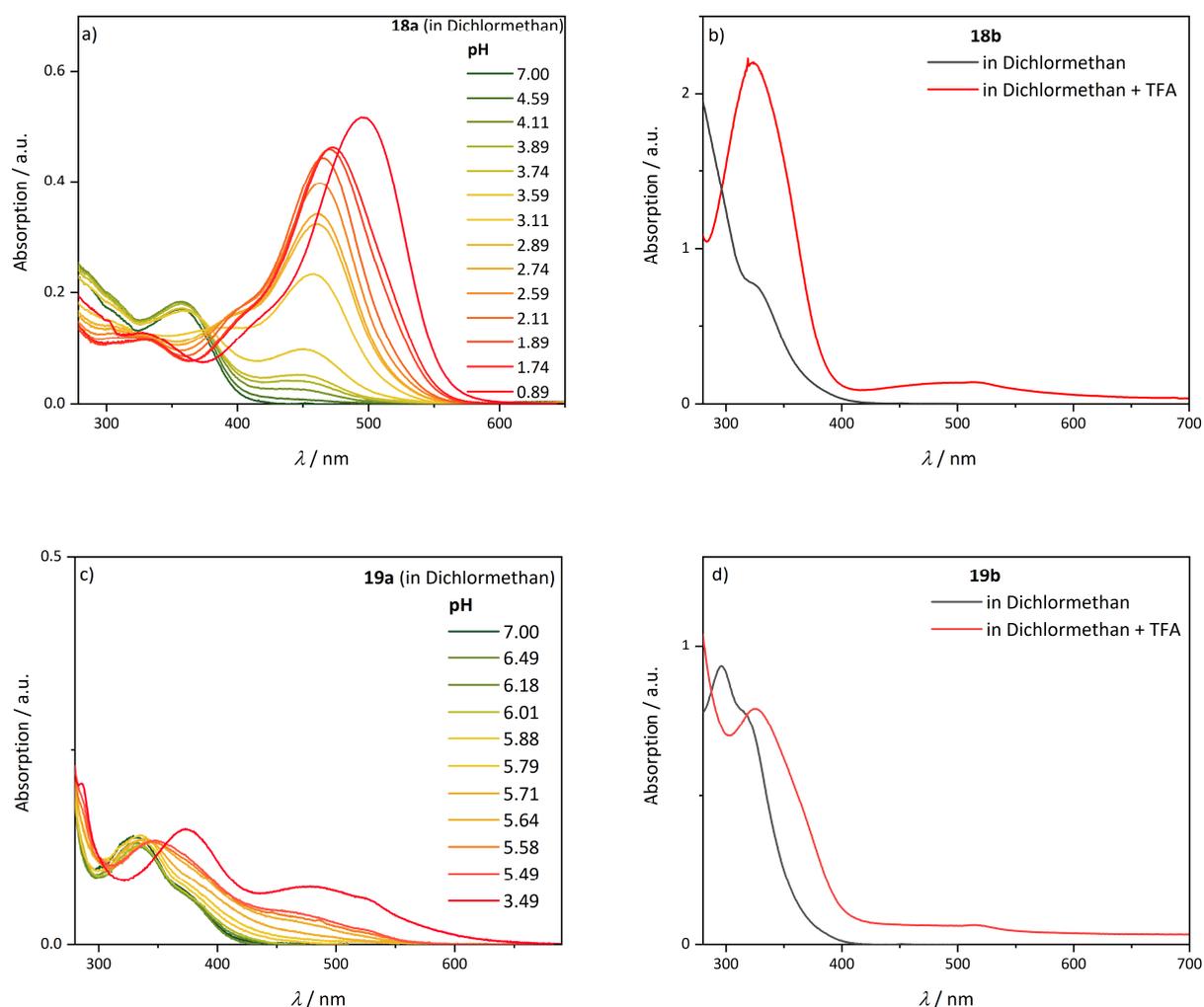
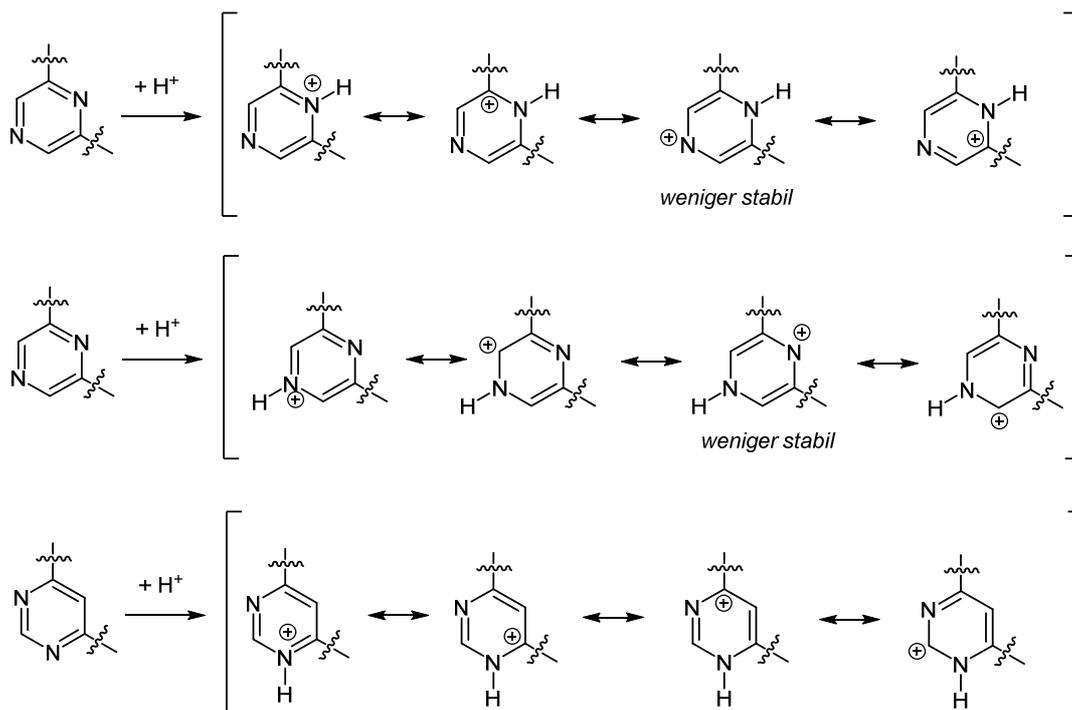


Abbildung 69. Absorptionsspektren der unprotonierten und mit TFA protonierten Dichlormethanolösungen von **a) 18a; b) 18b; c) 19a; d) 19d** ($T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ mol/L}$) bei verschiedenen pH-Werten (**a** und **c**) sowie bei Zugabe von konzentrierter TFA-Lösung (**b** und **d**).

Die Absorption verschiebt sich durch die Protonierung bathochrom in den sichtbaren Spektralbereich und unterstützt damit die Vermutung, dass eine Protonierung am Acceptor-Stickstoff und nicht am Phenothiazin-Stickstoff wahrscheinlich ist. Durch die Protonierung des Acceptors wird dieser elektronenärmer, sodass dessen Acceptorstärke steigt. Infolgedessen wird die Absorption bathochrom verschoben. Dabei zeigen die beiden Phenyl-Linker-Verbindungen **18a** und **19a** nach der Protonierung zusätzlich eine Steigerung der Absorptionsintensität. Die Absorption von **18a** verschiebt sich um 8000 cm^{-1} von 357 nm für die unprotonierte Form zu 496 nm der protonierten Form. Die

Pyrazin-Acceptor-Verbindung **19a** zeigt eine Verschiebung um 10300 cm^{-1} von 321 nm zu 480 nm . Die stärkere spektrale Verschiebung durch die Protonierung am Pyrazin würde aufgrund der schwächeren Resonanzstabilisierung der positiven Ladung im Vergleich zur Resonanzstabilisierung am Pyrimidin-Acceptor erwartungsgemäß weniger stark bathochrom ausfallen als die Verschiebung der protonierten Pyrimidine (Schema 24). Möglicherweise überlagern im Absorptionsspektren verschiedene Übergänge, sodass die richtige Bande zur Bestimmung der Stokes-Verschiebung nicht eindeutig zugeordnet werden kann.



Schema 24. Resonanzstabilisierung der positiven Ladung nach Protonierung an Pyrazin (oben, mittig) und Pyrimidin (unten).

Die Xylol-verlinkten Verbindungen **18b** und **19b** zeigen nach der Protonierung ebenfalls eine bathochrome Verschiebung der Absorption in den sichtbaren Spektralbereich. Auffällig ist, dass die bathochrome Absorptionsbande der Xylol-Verbindungen zwar stärker bathochrom verschoben wird, die Intensität der neuen Bande jedoch sehr viel geringer ist als die Absorptionsbande der unprotonierten Form. Dabei wird die Absorption von **18b** von 324 nm zu 514 nm der protonierten Form um 11400 cm^{-1} verschoben. Noch stärker um 12100 cm^{-1} verschoben wird die Absorption von **19b**. Sie verschiebt sich von 316 nm zu 517 nm der protonierten Form.

3.3.4.3.3 Photophysikalische Untersuchung im Festkörper und Polymerfilm

Zusätzlich wurde der Einfluss der verschiedenen Acceptoren und Linker auf die Festkörperemission untersucht. Augenscheinlich fällt auf, dass die unverdrillten Chromophore **18a** und **19a** gelb emittieren. Zudem wird die Emission im Festkörper durch den schwächeren Pyrazin-Acceptor augenscheinlich hypsochrom in den blau-grünen Bereich verschoben. Zur näheren Untersuchung wurden die Chromophore **18a – b** und **19b** im Festkörper, eingebettet in Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polystyrol (PS) sowie **18a** in Polymethylmethacrylat und saurer Umgebung untersucht (Abbildung 70, Tabelle 16).

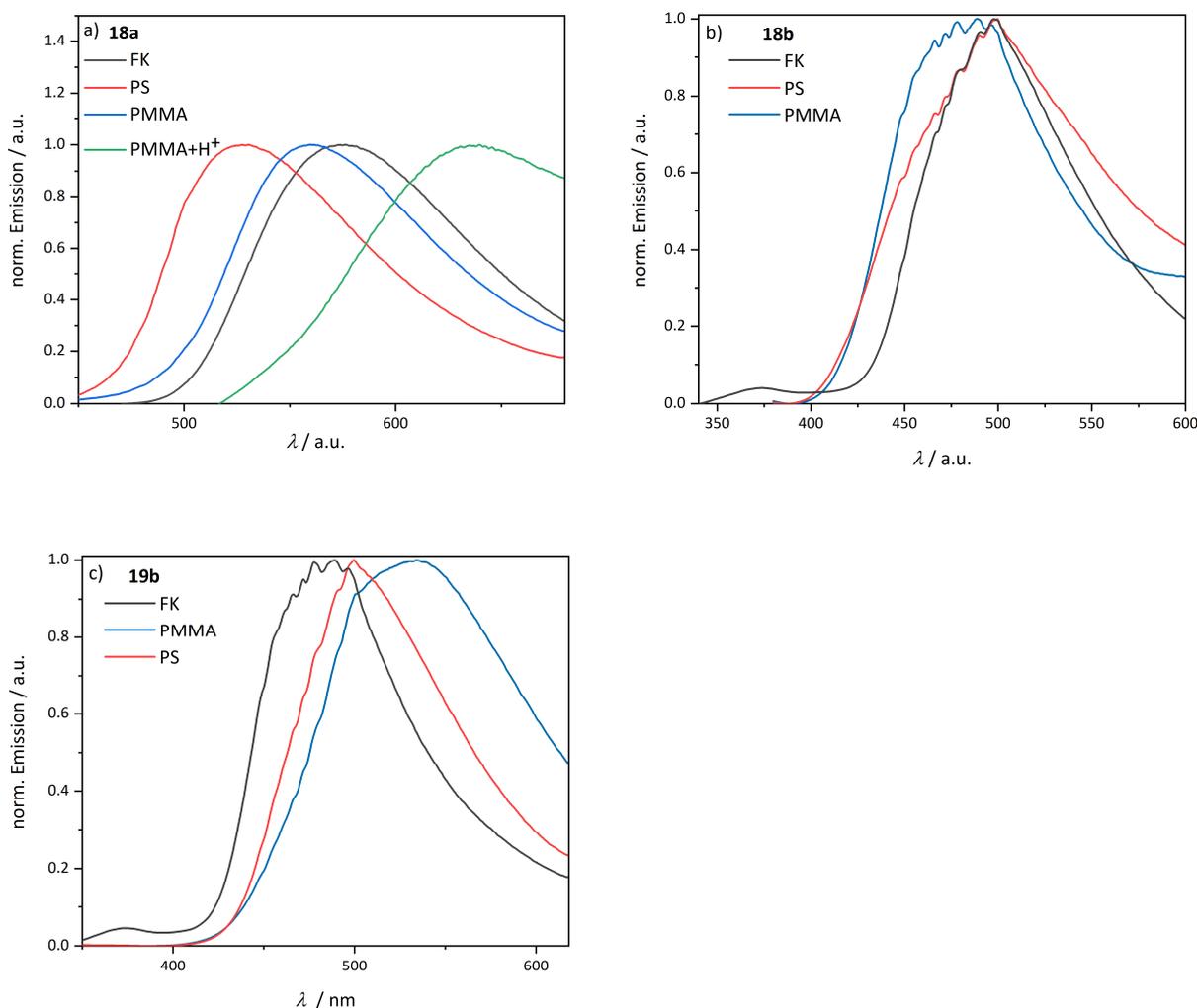


Abbildung 70. Emission im Festkörper, PMMA und PS (1 – 10 Gewichtsprozent, $T = 298 \text{ K}$, λ_{exc} entspricht jeweils dem bathochromsten Absorptionsmaximum in Toluol) a) **18a**; b) **18b** und c) **19b**.

Die spektroskopische Untersuchung der Festkörper-Emission von **18a – b** und **19b** zeigt, dass die Xylol-Linker-Verbindungen **18b** und **19b** zwei Emissionsbanden aufweisen. Die schwach intensive hypsochrome Emissionsbande hat ein Emissionsmaximum von 374 nm. Die intensive bathochrome Emissionsbande von **18b** und **19b** ist deutlich schmaler als die breite Emissionsbande der Phenyl-

Linker-Verbindung **18a**. Das Emissionsmaximum bei 575 nm von **18a** ist gegenüber **18b** und **19b** bathochrom verschoben, da die Emissionsmaxima von **18b** bei 498 nm und von **19b** bei 489 nm auftreten. Durch Einbettung von 1 – 10 Gewichtsprozent der Verbindungen in eine Polymermatrix konnten die Emissionseigenschaften von **18a – b** und **19b** verschoben werden. In Polystyrol verschiebt sich das Emissionsmaximum von **18b** und **19b** bathochrom zu 500 nm, wohingegen die Einbettung in eine Polymethylmethacrylat-Matrix die Emissionsmaxima unterschiedlich verschiebt. **18b** wird hypsochrom zu 488 nm verschoben und **19b** zeigt ein Emissionsmaximum in PMMA von 535 nm und wird somit bathochrom verschoben. Die Verbindung **18a** zeigt nach Einbettung in die beiden Polymere eine bathochrome Verschiebung der Emission auf 560 nm in PMMA und eine hypsochrome Verschiebung der Emission auf 528 nm in PS. Durch Zugabe einer Trifluoressig-Dichlormethan-Lösung bei der Filmherstellung konnte die Verbindung **18a** in einer protonenreichen PMMA-Umgebung eingebettet werden. Hierbei verschiebt sich die Emission bathochrom zu 640 nm. Die Protonierung im Polymerfilm kann durch kurzzeitiges Einlegen des Films in eine basische Triethylamin-Wasser-Lösung rückgängig gemacht werden. Zusätzlich wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten von **18a – b** und **19b** im Festkörper, in Polystyrol und in Polymethylmethacrylat bestimmt. Die beiden Xylol-Linker-Verbindungen **18b** und **19b** weisen sehr geringe Quantenausbeuten im Festkörper und Polymer von 1 – 4 % auf. **18a** zeigt intensivere Quantenausbeuten von 11 % im Festkörper und 7 % und 12 % in PMMA und PS. Durch Protonierung des PMMA-Films sinkt die Quantenausbeute deutlich auf 2 %. Vermutlich stammt die beobachtete Restemission von nicht protonierten Molekülen (Tabelle 16).

Tabelle 16. Emissionsmaxima und Quantenausbeuten von **18a – b** und **19b** im Festkörper, Polystyrol und Polymethylmethacrylat.

	$\lambda_{em}(\text{FK}) / \text{nm}$ ($\phi_f / \%$)	$\lambda_{em}(\text{PS}) / \text{nm}$ ($\phi_f / \%$)	$\lambda_{em}(\text{PMMA}) / \text{nm}$ ($\phi_f / \%$)	$\lambda_{em}(\text{PMMA+H}^+) / \text{nm}$ ($\phi_f / \%$)
18a	575 (11)	528 (12)	560 (7)	640 (2)
18b	374, 498 (2)	500 (2)	488 (2)	-
19b	374, 489 (1)	500 (4)	535 (4)	-

3.3.4.3.4 TADF-Untersuchung

Verbindung **18b** ist bereits literaturbekannt ^[6] und weist TADF-Eigenschaften auf. Da die Verbindung mit ihren zwei Phenothiazin-Einheiten vier verschiedene Konformere ausbilden kann, wurden von der Arbeitsgruppe Tumkevičius die Energien der verschiedenen Konformere quantenchemisch berechnet. Durch die Sterik des Xylol-Linkers induziert liegt die Verbindung hauptsächlich als *extra-extra*-Konformer vor. Da die Arbeitsgruppe sehr geringe Energien für den Konformationswechsel berechnen konnte, liegt die Vermutung nahe, dass bei Raumtemperatur eine Mischung aus verschiedenen Konformeren vorliegt. Darüber hinaus konnte die Arbeitsgruppe Tumkevičius zeigen, dass die Verdrillung des Donors durch die Xylol-Linker vernachlässigbar kleine rISC-Raten und somit sehr geringe TADF zur Folge hat, obwohl die ΔE_{ST} -Werte mit 0.151 eV in PMMA klein sind. ^[6] Ursächlich hierfür ist, dass die für den TADF-Prozess benötigte Kopplung zwischen den beteiligten 3CT- und 3LE-Zuständen durch die Verdrillung sehr klein wird. Da die Verbindungen **18a** und **19a – b** strukturell verwandt mit **18b** sind, wurden exemplarisch anhand der Verbindung **18a** erste spektroskopische TADF-Untersuchungen durchgeführt (Abbildung 71). Hierbei zeigt sich, dass die Emission in Toluol durch Entgasung des Lösungsmittels steigt. Obwohl auch prinzipiell eine Singulett-Löschung durch Sauerstoff die Emissionsintensität bei Anwesenheit von Luftsauerstoff verringern kann, (Kapitel 2.3.1) ist aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen **18a** und **18b** die Beteiligung eines Triplett-Zustandes an der Emission sehr wahrscheinlich. Anhand von Tieftemperaturmessungen konnte mittels der On-Set-Werte der Fluoreszenz und Phosphoreszenz bei 77 K ein experimenteller ΔE_{ST} -Wert von 0.040 eV für **18a** in Toluol bestimmt werden.

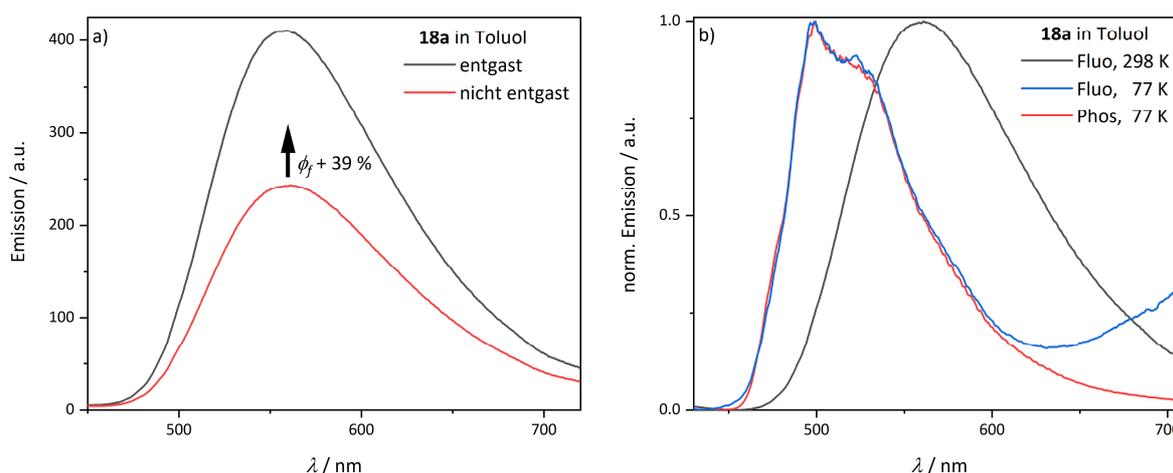


Abbildung 71. a) Emissionsspektrum von **18a** in entgastem Toluol (schwarz) und nicht entgastem Toluol (rot); **b)** Fluoreszenzspektrum von **18a** in entgastem Toluol bei $T = 298 \text{ K}$ (schwarz), $T = 77 \text{ K}$ (blau) und das Phosphoreszenzspektrum bei $T = 77 \text{ K}$ (rot) ($c = 10^{-7} \text{ mol/L}$, $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$).

3.3.4.3.5 Fazit zu den N-Acceptor-Phenothiazinen

Die Emissionsspektren von **11a** wurden in Toluol und Dichlormethan gemessen. In Toluol konnte das Auftreten von zwei Emissionsbanden beobachtet werden. Die intensive bathochrome Bande wird durch einen Literaturvergleich sowie durch quantenchemische Berechnungen dem *intra*-Konformer zugeordnet. ^[5] Möglichweise ist nur diese Form TADF. Diese Vermutung wird durch Entgasungsmessungen unterstützt, da nur die bathochrome Emissionsbande sensitiv gegenüber Sauerstofflöschung ist. NMR-Spektroskopische Untersuchungen und quantenchemische Berechnungen deuten darauf hin, dass ein schnelles Gleichgewicht zwischen beiden Phenothiazin-Konformeren bei Raumtemperatur möglich ist, sodass dieses Gleichgewicht die mögliche TADF-Effizienz erheblich stören könnte.

Tieftemperaturmessungen zur Ermittlung des experimentellen ΔE_{ST} -Werts ergeben keine verlässlichen Werte, da die Fluoreszenz und Phosphoreszenz mehrere Emissionsmaxima aufweisen und bei tiefen Temperaturen sehr stark hypsochrom verschoben werden.

11a und **13** wurden zusätzlich im Festkörper näher spektroskopisch untersucht und zeigen hohe Fluoreszenzquantenausbeuten von 30 – 43 %. Die Verbindungen sind zudem mechanochrom und wechseln beim Verreiben ihre Farbe von gelb zu orange.

Die Untersuchungen der photophysikalischen Eigenschaften von **18a – b** und **19a – b** lassen eine erste Abschätzung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen dieser Stoffklasse zu. Alle Verbindungen sind emissiv in Lösung. Pyrimidin-Acceptor-Verbindungen zeigen gegenüber den Pyrazin-Acceptor-Verbindungen eine stärkere Solvatochromie der Emissionsmaxima und besitzen demnach einen stärkeren Acceptorcharakter. Verbindungen mit Xylol-Linkern weisen hypsochrom verschobene Emissionsmaxima auf, da durch die Xylol-Linker die Kommunikation zwischen Acceptor und Donor geschwächt wird. Dies drückt sich auch in den niedrigeren Fluoreszenzquantenausbeuten aus. Obwohl alle Verbindungen reversibel protoniert werden können, zeigen Verbindungen mit Xylol-Linker überdies eine sehr schwache Absorptionsbande in der protonierten Form.

Alle Verbindungen sind im Festkörper und in Polystyrol- und Polymethylmethacrylat-Filmen emissiv, weisen jedoch verhältnismäßig geringe Quantenausbeuten auf und eignen sich demnach nicht gut als effiziente Emitter.

Da die Eigenschaften der Verbindungen alle den erwartbaren Struktur-Eigenschaftsbeziehungen folgen, sind vermutlich alle Verbindungen TADF-aktiv. Da **18b** bereits als TADF-Emitter in der Literatur bekannt ist, ^[6] wurden die Eigenschaften der Phenyl-Linker-Verbindungen exemplarisch anhand von Tieftemperaturmessungen von **18a** in Toluol diskutiert. Zwar kann ein niedriger ΔE_{ST} -Wert von 0.04 eV ermittelt werden, dennoch ist der mittels der Tieftemperaturspektren ermittelte Wert nicht verlässlich, da die Fluoreszenz (und vermutlich auch die Phosphoreszenz) bei tiefen

Temperaturen sehr stark hypsochrom verschoben vorliegt. Eine unterschiedlich starke hypsochrome Verschiebung beider Banden kann nicht ausgeschlossen werden, sodass noch andere Bestimmungsmethoden des ΔE_{ST} -Werts durchgeführt werden sollten.

Allgemein zeigen vermutlich alle Verbindungen TADF. Aufgrund der geringen Fluoreszenzgesamtquantenausbeuten sind die Verbindungen jedoch vermutlich keine besonders effizienten OLED-Emitter. Auch treten vermutlich analog zu **11a** verschiedene Konformere auf, welche unterschiedlich (stark) TADF-aktiv sein können.

Wert nicht verlässlich, da die Fluoreszenz (und vermutlich auch die Phosphoreszenz) bei tiefen Temperaturen sehr stark hypsochrom verschoben vorliegt. Eine unterschiedlich starke hypsochrome Verschiebung beider Banden kann nicht ausgeschlossen werden, sodass noch andere Bestimmungsmethoden des ΔE_{ST} -Werts durchgeführt werden sollten.

Allgemein zeigen vermutlich alle Verbindungen TADF. Aufgrund der geringen Fluoreszenzgesamtquantenausbeuten sind die Verbindungen jedoch vermutlich keine besonders effizienten OLED-Emitter. Auch treten vermutlich analog zu **11a** verschiedene Konformere auf, welche unterschiedlich (stark) TADF-aktiv sein können.

3.4 Kapitel 3: 3-Acceptor-Phenothiazine

3.4.1 *N*-Anisyl-Phenothiazine – eine Übersicht

3.4.1.1 Synthese

N-Arylphenothiazine können mittels übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen aus Halogenarylen und 10*H*-Phenothiazin hergestellt werden. ^[163] Sowohl die palladiumkatalysierte Buchwald-Hartwig-Kupplung als auch die kupferkatalysierte Ullmann-Kupplung eignen sich zur Knüpfung der neuen *N*-Arylkohlenstoffbindung (Abbildung 72). ^[166-168]

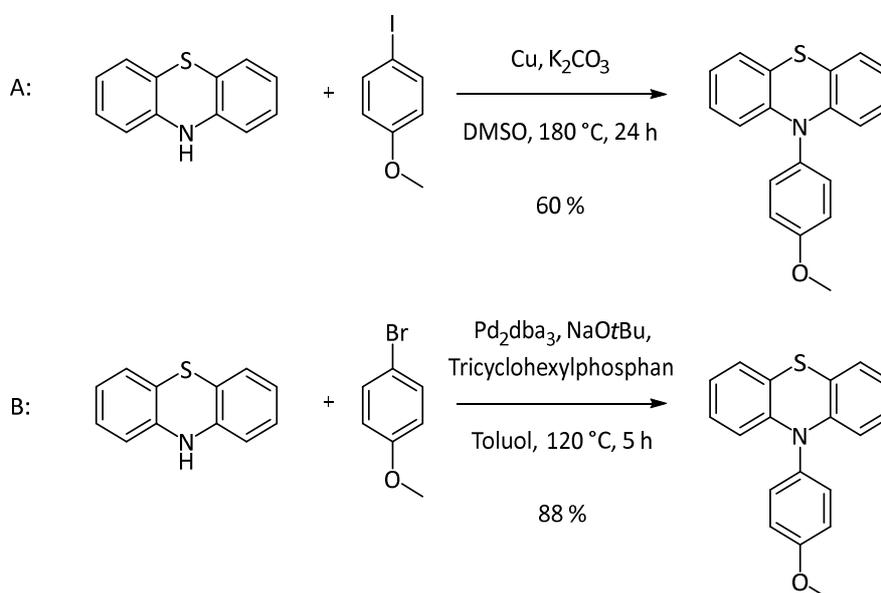


Abbildung 72. Übergangsmetallkatalysierte *N*-Anisylphenothiazin-Synthesen. A: Ullmann-Kupplung nach Salunke et al.; ^[168] B: Buchwald-Hartwig-Kupplung nach Seo et al.. ^[166]

Darüber hinaus kann über eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung nach Jørgensen aus 1-Brom-2-iodbenzol, 2-Bromthiophenol und *para*-Methoxyanilin in einer Ein-Topf-Reaktion *N*-Anisylphenothiazin hergestellt werden (Abbildung 73). ^[167]

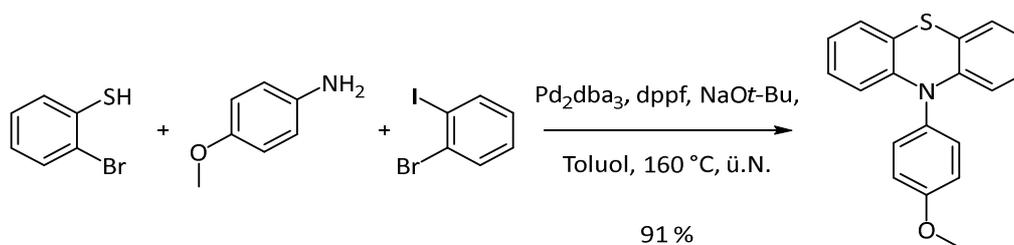


Abbildung 73. Palladiumkatalysierte *N*-Anisylphenothiazin-Ein-Topf-Synthese nach Jørgensen et al.. ^[167]

Einen metallfreien Zugang bietet die Synthese von Yoshida et al. (Abbildung 74).^[169] In dieser wird *ortho*-Sulfanylanilin mit KO*t*-Bu umgesetzt. Mechanistisch verläuft die Reaktion vermutlich analog zur bereits bekannten Phenothiazin-Synthese ausgehend von Diphenylsulfan über eine Smiles-Umlagerung.^[169]

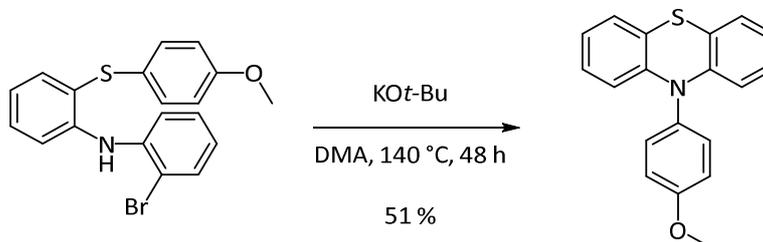


Abbildung 74. Metallfreie *N*-Anisylphenothiazin-Synthese nach Yoshida et al..^[169]

3.4.1.2 Photo(-redox)-Katalyse

N-Arylphenothiazine oxidieren leicht mit verschiedenen Oxidationsmitteln zu *N*-Arylphenothiazin-Radikal-Kationen. Radikal und Kation sind in diesen jeweils auf dem Stickstoffatom lokalisiert (Kapitel 3.3.1.1). Schon lange bekannt ist die Oxidation mit AlCl₃ oder H₂SO₄ zur Erzeugung stabiler Phenothiazin-Radikal-Kationen.^[170] Auch durch die Bestrahlung mit UV-Licht können sehr leicht stabile Radikal-Kationen erzeugt werden. Nach der Bestrahlung mit UV-Licht können *N*-Anisylphenothiazine eine Vielzahl an Reaktionen katalysieren.^[171] Bekannt ist beispielsweise eine selektive direkte Arylierungsreaktion verschiedener Arylhalogenide mit Heterocyclen oder substituierten Arylen in wässrig/organischen Emulsionen, die nach Bestrahlung von *N*-Anisylphenothiazinen sowohl im Batch an der Laborluft als auch in einem Continuous-Flow-Photoreaktor katalysiert werden können (Abbildung 75).^[172] Die Reaktion toleriert sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Substrate. Während der Reaktion wird der Photoredoxkatalysator in der organischen Phase bestrahlt und katalysiert anschließend die Bildung von Arylradikalen aus den verwendeten Arylhalogeniden. Das dabei gebildete Phenothiazin-Radikal-Kation migriert darauffolgend in die Grenzphase und wird dort von einer Base reduziert. Das Arylradikal verbleibt in der organischen Phase und kann entweder mit dem eingesetzten Heterocyclen weiter reagieren oder durch die oxidierte Base an der Grenzphase protoniert werden. Diese Dehalogenierung kann durch die Wahl der eingesetzten Base unterbunden werden. Lipophile Basen verbleiben in der wässrig-organischen Grenzphase und können dort die Dehalogenierung ermöglichen. Hydrophile Basen wie Triethanolamin oder anorganische Basen hingegen verbleiben in der wässrigen Phase und können dort an der Grenzphase ausschließlich die Katalysator-Radikale reduzieren.^[172]

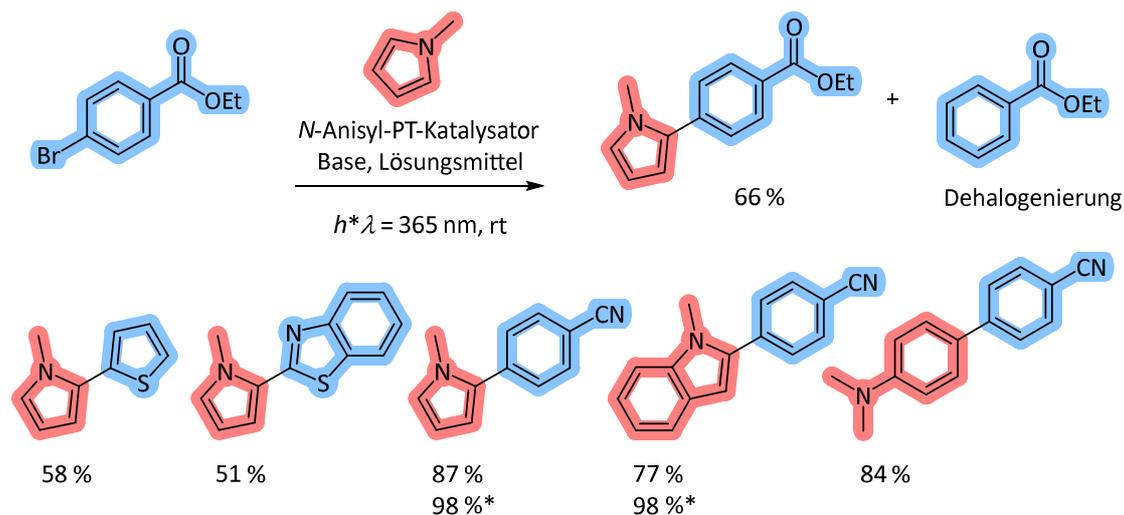


Abbildung 75. Beispiel einer *N*-Anisylphenothiazin-katalysierten direkte Arylierung von 1-Methylpyrrol und Ethyl-4-brombenzoate sowie das Substratspektrum der Reaktion mit den jeweiligen Ausbeuten im Batch und der Ausbeute im Continuous-Flow-Photoreaktor (*) (Abbildung angelehnt an Scheme 1 und Scheme 2 der Originalliteratur).

N-Arylphenothiazin-Radikale können darüber hinaus als Katalysator in der metallfreien Atom-Transfer-Radical-Polymerisation (ATRP) zur Synthese von Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyacrylnitril (PAN) mit vorhersagbaren Molekulargewichten und niedrigen Dispersitäten eingesetzt werden. (Abbildung 76).^[173, 174] Da diese Polymere häufig in der Organischen Elektronik verwendet werden, ist ein metallfreier Zugang, der eine Kontamination des Polymers mit möglichen Metallresten im Polymer ausschließt, besonders interessant.^[173-175]

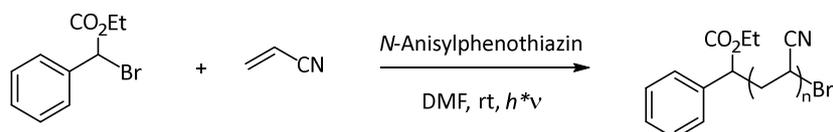


Abbildung 76. *N*-Anisylphenothiazin-katalysierte ATRP von *n* Acrylnitril (Abbildung angelehnt an Table 1 der Originalliteratur).^[173]

Eine effiziente kontrollierte radikalische Polymerisation benötigt eine schnelle Initiierung sowie eine effiziente Deaktivierung der Polymerisation. *N*-Anisylphenothiazin (Kat) kann nach Bestrahlung mit UV-Licht im angeregten Zustand (Kat*) aus Aryl- und Alkylbromiden Aryl- bzw. Alkylradikale R^* bilden und somit eine Polymerisation aktivieren (Abbildung 77).^[174] Die entstandenen Radikale R^* initiieren den Kettenstart und das Kettenwachstum der entstehenden Polymerkette P_n durch Addition des Monomers *M*. Im Unterschied zur nicht-kontrollierten radikalischen Polymerisation befindet sich sowohl das Arylradikal als auch die entstehenden Radikale der Polymerketten ständig im Gleichgewicht mit der bromierten Form (schlafende Form). *N*-Anisylphenothiazin kann die Polymerisation effektiv deaktivieren und dabei zurückgewonnen werden. Die entstehenden Polymere haben niedrige Dispersitäten und einstellbare Molekulargewichte.^[174]

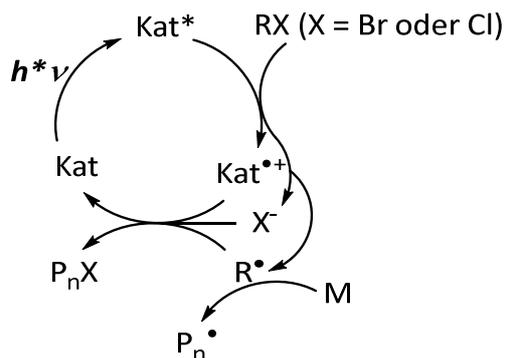


Abbildung 77. Vereinfachter Aktivierungs-/Deaktivierungs-Mechanismus der photoredox-katalysierten ATRP nach Matyjaszewski et al. (Abbildung angelehnt an Scheme 2 der Originalliteratur).^[174]

Die dabei gemessenen Ratenkonstanten für den Aktivierungsprozess übertreffen sogar die Ratenkonstanten klassischer Kupferbasierter ATRP-Katalysatoren. Da jedoch die Lebenszeit des angeregten Zustandes verhältnismäßig kurz ist, ist die Aktivierung von RX relativ langsam, sodass für eine effiziente Aktivierung eine große Menge Katalysator benötigt wird. Allgemein ist festzuhalten, dass effiziente Photoredoxkatalysatoren langlebige angeregte Zustände, sowie hohe Quanteneffizienten und stabile Radikal-Kationen mit einer langen Lebenszeit benötigen und dass *N*-Arylphenothiazine das Potential bieten diese Eigenschaften durch geschicktes Strukturdesign zugänglich zu machen.^[174]

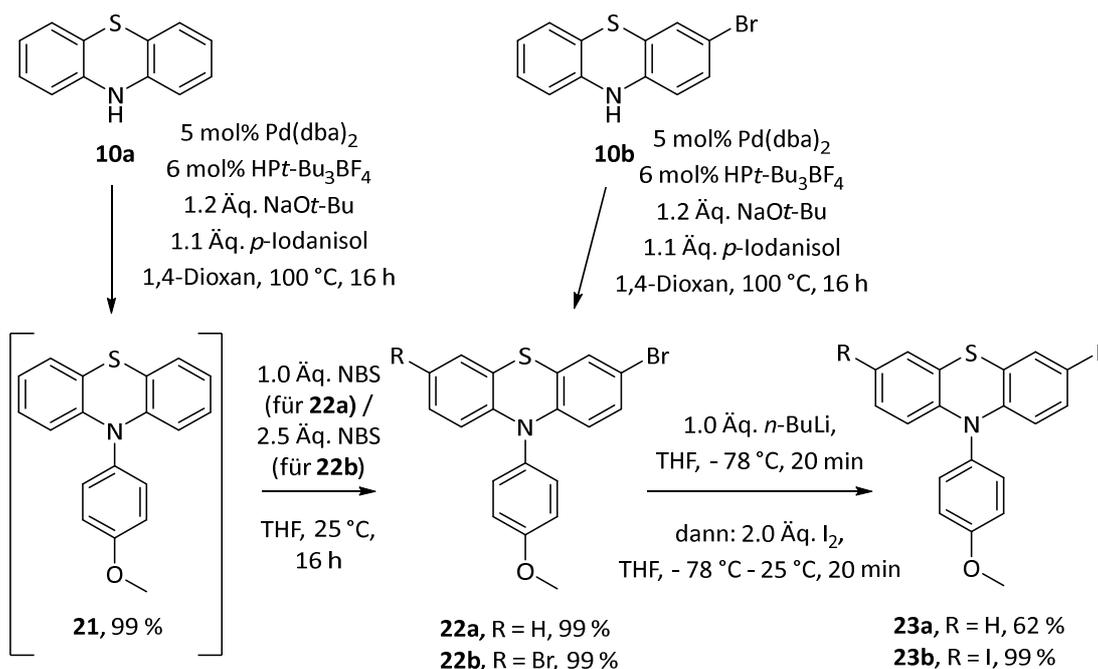
3.4.2 Ergebnisse und Diskussion der 3-Acceptor-substituierten Phenothiazine

3.4.2.1 3-Dinitril-Acceptor-Phenothiazine

3.4.2.1.1 Synthese und Strukturaufklärung

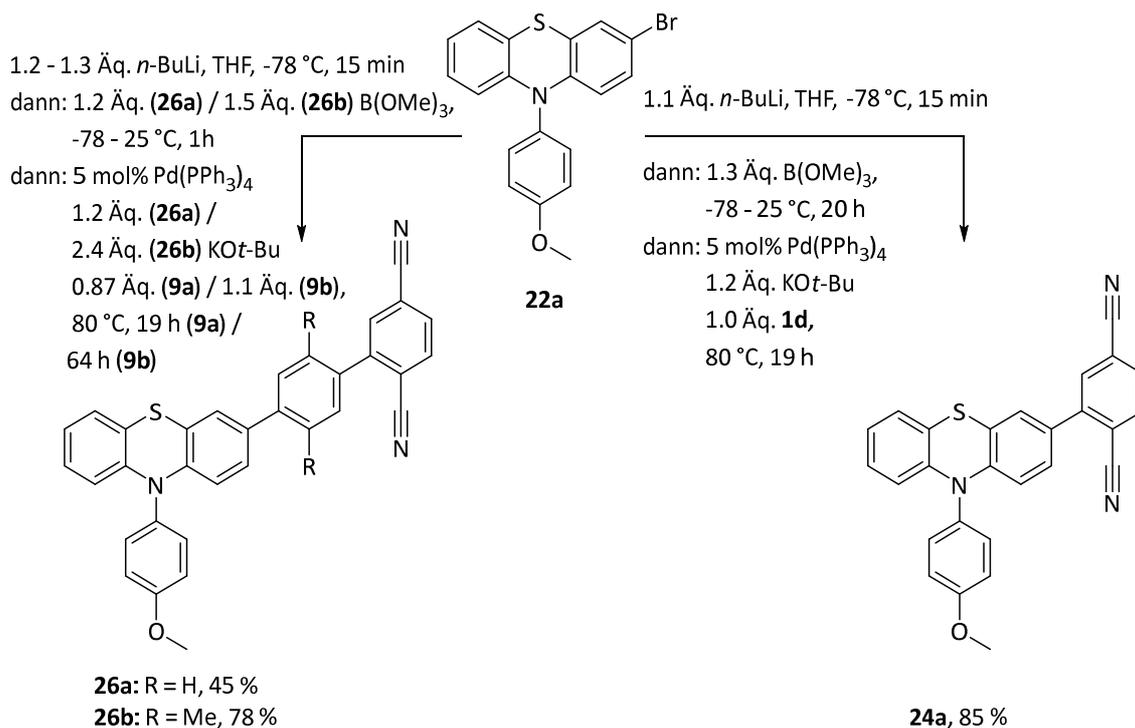
3.4.2.1.1.1 Synthese

Die Synthesen aller gezeigter 3-Acceptor-substituierter *N*-Anisylphenothiazine **22** – **38** fußen auf der effizienten Synthese 3-bromierter und 3,7-dibromierter *N*-Anisylphenothiazine **22a** – **b** (Schema 25). Diese wurden durch eine Buchwald-Hartwig-Aminierung mit Phenothiazin (**10a**) und *para*-Iodanisol in 99 % Ausbeute zu *N*-Anisylphenothiazin (**21**) und anschließend in einer Bromierung mit NBS zu **22a** – **b** umgesetzt (Kapitel 3.3.4.1.1). Die Synthese konnte dabei sowohl konsekutiv oder im Eintopf-Verfahren in direktem Anschluss an die Buchwald-Hartwig-Aminierung mit Ausbeuten von 99 % geführt werden. Über die Äquivalente von NBS konnte die Selektivität der Bromierung gesteuert werden. Mit genau einem Äquivalent NBS pro Phenothiazin waren die einfach bromierten Phenothiazine zugänglich, wohingegen eine Erhöhung auf über zwei Äquivalente disubstituierte Phenothiazine hervorbrachte. Da mit NBS auch Phenylsubstituenten in *para*-Position bromiert werden können, wurde zuvor der *N*-Substituent so gewählt, dass die ausgewählte Methoxygruppe eine Bromierung des *N*-Substituenten blockiert und somit mögliche Nebenreaktionen unterdrückt. Alternativ konnten **22a** – **b** durch eine Buchwald-Hartwig-Aminierung zwischen 3-Bromphenothiazin (**10b**) mit *para*-Iodanisol respektive 3,7-Bromphenothiazin (**10c**) mit *para*-Iodanisol synthetisiert werden. Die direkte Buchwald-Hartwig-Aminierung mit dem einfach bromierten Phenothiazin (**10b**) lieferte dabei niedrigere Ausbeuten von 57 %. Weiterführend können aus dem bromierten Derivat **22a**, respektive dem dibromierten **22b**, mit *n*-BuLi die lithiierten Spezies erzeugt werden. Diese konnten dann wiederum selektiv durch die Zugabe von elementarem Iod zu den in Kreuzkupplungsreaktionen reaktiveren 3-Iod- und 3,7-Diod-*N*-Anisyl-Phenothiazine **23a** und **23b** in Ausbeuten von 62 – 99 % umgesetzt werden. Da die zuvor gezeigten BLEBS-Reaktionen (Kapitel 3.2.1.1) bereits gute bis sehr gute Ausbeuten mit den bromierten Derivaten **22a** und **22b** lieferte, wurden die reaktiveren Iod-Spezies ausschließlich in Reaktionen getestet, die nicht zu den gewünschten Produkten führten und nicht Bestandteil dieser Arbeit sind.



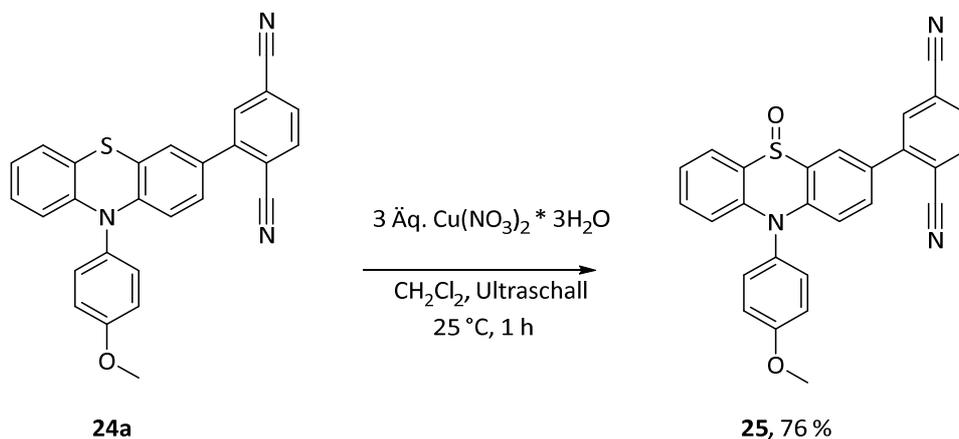
Schema 25. Syntheseroute zu den einfach und zweifach halogenierten *N*-Anisyl-Phenothiazinen **22a – b** und **23a – b**.

Ausgehend von **22a** konnten mittels der BLEBS-Sequenz durch Variation der Acceptor-Komponente im Ein-Topf-Verfahren mehrere 3-Dinitril-Phenothiazine synthetisiert werden. Mit **1d** wurde der Chromophor **24a** und mit **9a – b** wurden die Chromophore **26a – b** in einer weiteren BLEBS-Sequenz dargestellt. **24a** und **26a – b** können unter Verwendung der Reaktionssequenz in Ausbeuten von 45 – 85 % synthetisiert werden (Schema 26, Abbildung 78).



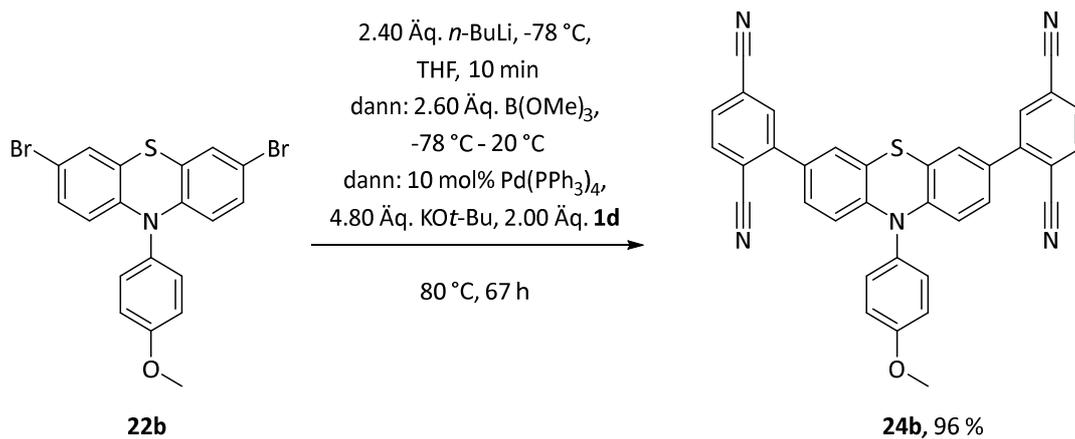
Schema 26. Synthesen der einfach 3-Dinitrilacceptor-substituierten *N*-Anisyl-Phenothiazine **24a** und **26a – b**.

Ausgehend von **24a** konnte der Chromophor **25** durch eine Cu(II)-katalysierte Oxidation in 76 % synthetisiert werden (Kapitel 3.3.4.1.1). Durch die elektronenziehende Sulfoxidgruppe sollten die Emissionseigenschaften gezielt in den blauen Bereich verschoben werden (Schema 27, Abbildung 78).



Schema 27. Kupferkatalysierte Oxidation von **24a** zu **25**.

Analog zur Synthese der 3-Acceptorsubstituierten Chromophore **24a** und **26a – b** konnten durch Verdopplung der Äquivalente die Chromophore **24b** und **27a – b** in 96 – 98 % Ausbeute ausgehend von **22b** hergestellt werden (Schema 28, Schema 29, Abbildung 78).



Schema 28. Synthese von **24b** ausgehend von **22b**.

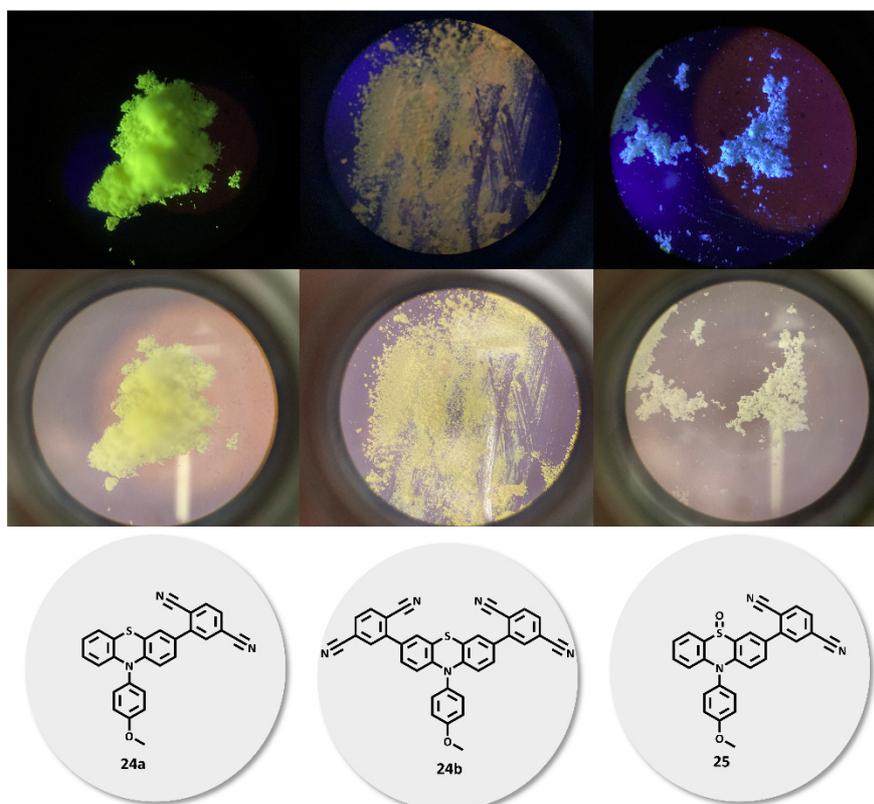
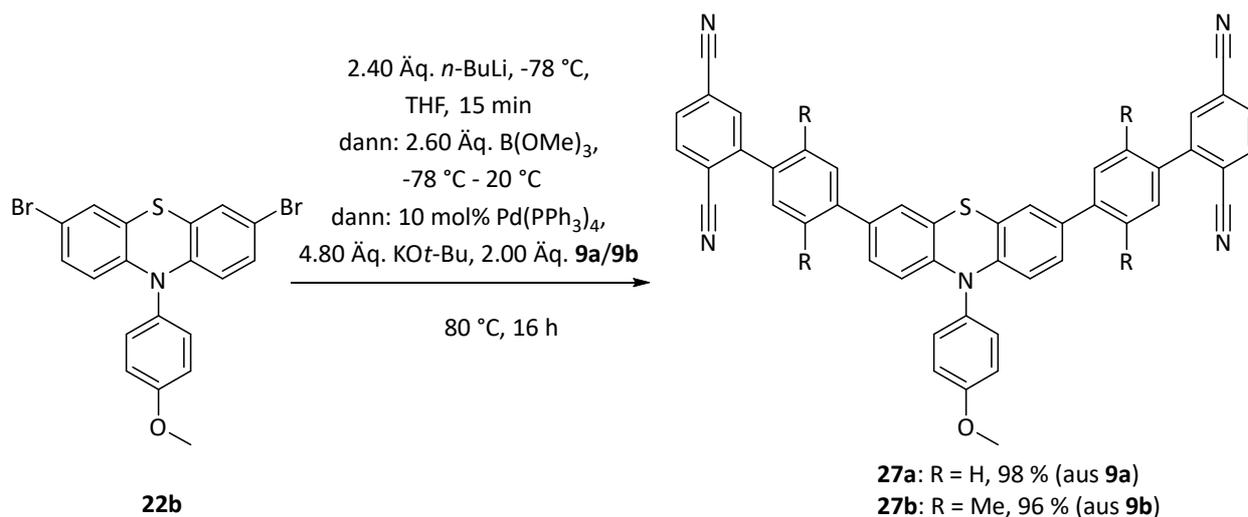
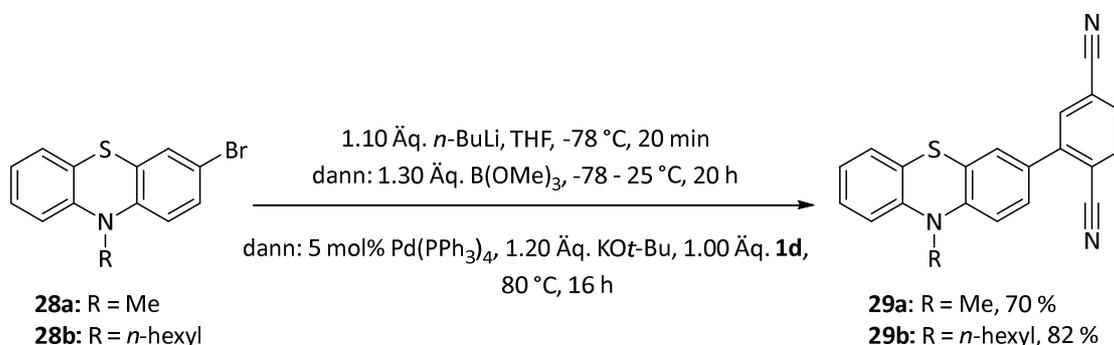


Abbildung 78. Mikroskopische Aufnahme von **24a** – **b** und **25** im Festkörper unter UV-Licht (oben) und unter Mikroskopierlicht (unten) sowie die dazugehörigen Strukturformeln.



Schema 29. Synthese der zweifach 3,7-Dinitrilacceptor-substituierten *N*-Anisyl-Phenothiazinen **27a – b**.

Darüber hinaus sollte der Einfluss verschiedener *N*-Substituenten an 3- und 3,7-acceptorsubstituierten Phenothiazinen untersucht werden. Hierzu wurden mit dem Methyl- und dem *n*-Hexylsubstituenten zwei aliphatische Substituenten gewählt. Die Synthese der einfach acceptorsubstituierten Systeme **29a – b** erfolgte in 70 – 82 % Ausbeute ausgehend von den 3-Brom-*N*-alkyl-Phenothiazinen **28a – b** (Schema 30, Abbildung 79).



Schema 30. Synthese der einfach 3-Dinitrilacceptorsubstituierten *N*-Alkyl-Phenothiazine **29a** und **29b**.

Die doppelt substituierten Systeme **31a – b** wurden analog in 70 – 85 % Ausbeute aus den 3,7-Dibrom-*N*-alkyl-Phenothiazinen **30a – b** hergestellt (Schema 31). **31b** konnte in zwei verschiedenen farbigen Modifikationen gewonnen werden (Abbildung 80). Durch Mörsern lässt sich die gelbe Form in die orange Form überführen. Alle 3-Acceptor-Phenothiazine wurden mittels der oben beschriebenen BLEBS-Sequenz synthetisiert (Kapitel 3.2.1.1). Die bromierten Phenothiazin-Edukte **28a – b** und **30a – b** wurden teilweise zuvor nach einer literaturbekannten Vorschrift synthetisiert oder waren bereits im Arbeitskreis verfügbar. ^[176]

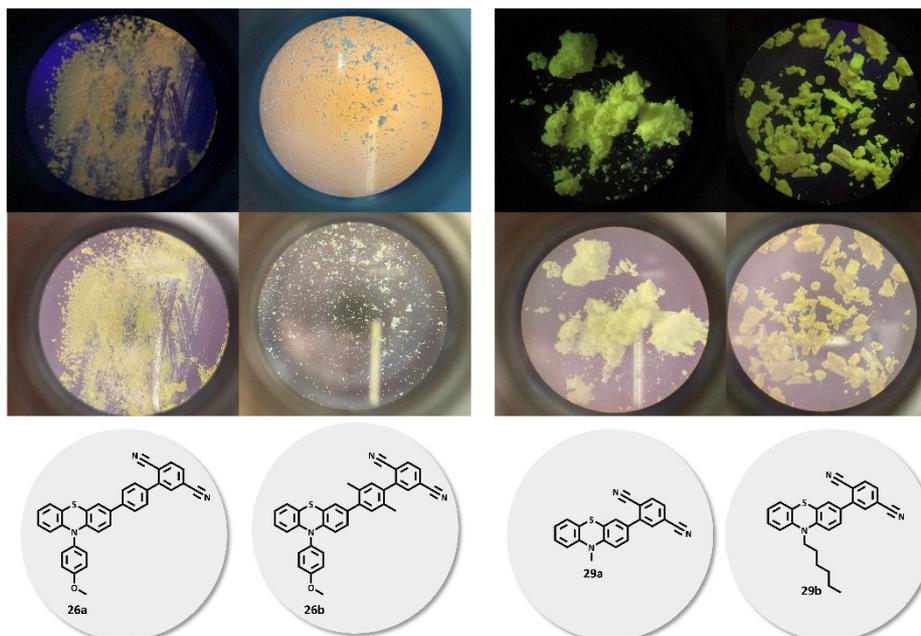
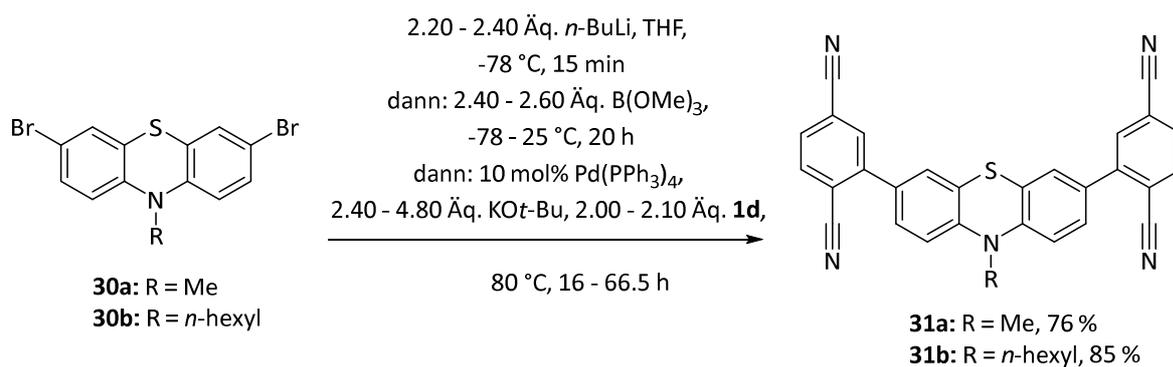


Abbildung 79. Mikroskopische Aufnahme von **26a – b** und **29a – b** im Festkörper unter UV-Licht (oben) und unter Mikroskopierlicht (unten) sowie die dazugehörigen Strukturformeln.



Schema 31. Synthese der zweifach 3,7-Dinitrilacceptor-substituierten *N*-Alkyl-Phenothiazinen **31a** und **31b**.

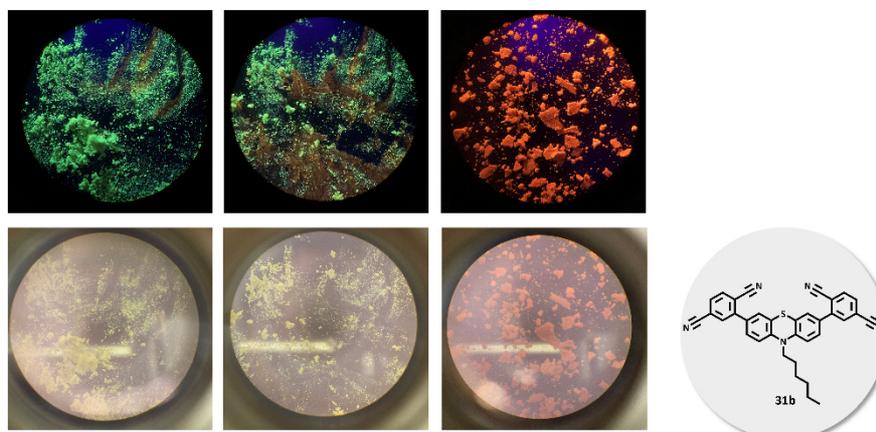


Abbildung 80. Mikroskopische Aufnahme der gelben (rechts) und orangen (links) Festkörpermodifikationen von **31b** sowie der gemörserten gelben Form (mitte) unter UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, oben) und unter Mikroskopierlicht (unten) sowie die dazugehörige Strukturformel von **31b**.

3.4.2.1.1.2 Strukturaufklärung

Die bereits bekannten Ausgangsverbindungen **21**, **22a**, **22b**, **28a**, **28b**, **30a** und **30b** wurden NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert und zusätzlich anhand eines Literaturvergleiches identifiziert. ^[176-178] Zur Strukturaufklärung der neuartigen Verbindungen **23a**, **23b**, **24a**, **24b**, **25**, **26a**, **26b**, **27a**, **27b**, **31a** und **31b** wurden zusätzlich zur NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchung eine Charakterisierung mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse durchgeführt. Nachfolgend soll die Strukturaufklärung von **24a** anhand von NMR-Spektren exemplarisch diskutiert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum von **24a** können 13 Signale im Bereich von δ 3.87 – 8.12 identifiziert werden (Abbildung 81). Die drei Methylprotonen 1 sind chemisch äquivalent und ergeben ein Singulett bei δ 3.87 mit einem Integral von 3. Ausgehend von den Methylprotonen wächst die chemische Verschiebung der Signale mit der Nähe zum Acceptor an. Die Phenylprotonen 2 und 2' sowie 3 und 3' sind aufgrund einer internen Spiegelebene durch den Anisylring ebenfalls chemisch äquivalent und ergeben jeweils ein Dublett mit dem Integral von zwei für die Protonen 2 und 2' bei δ 7.24 sowie 3 und 3' bei δ 7.41. Das Signal der Protonen 3 und 3' ist im Vergleich zum Signal der Protonen 2 und 2' aufgrund der Entschirmung durch den benachbarten Stickstoff tieffeld verschoben. Die Kopplungskonstanten beider Signale betragen 8.9 Hz und weisen somit auf die Nachbarschaft der Protonen 2 bzw. 2' und 3 bzw. 3' hin. Die sieben Protonen des Phenothiazins ergeben jeweils ein Signal mit einem Integral von eins im Bereich von δ 6.15 – 7.36. Die drei Phenothiazin-Protonen 8, 9 und 10 in unmittelbarer Nachbarschaft zum Acceptor können den Dubletts bei δ 7.36, δ 7.20 und δ 6.21 zugeordnet werden. Das Proton 8 besitzt keine direkt benachbarten Protonen und koppelt über vier Bindungen mit dem weiter entfernten Proton 10, sodass dem Proton 8 das schmale Dublett bei δ 7.36 mit der kleinen Kopplungskonstante von 2.2 Hz zugeordnet wird. Das Proton 10 koppelt überdies über drei Bindungen mit dem benachbarten Proton 9 und erscheint infolgedessen als Dublett von Dublett bei δ 7.20 mit den Kopplungskonstanten 8.6 Hz und 2.2 Hz. Anhand der Kopplungskonstante von 8.6 Hz kann das Dublett bei δ 6.21 dem Proton 9 zugeordnet werden. Die weiteren Phenothiazin-Protonen 4, 5, 6 und 7 ergeben die Signale bei δ 7.07, δ 6.94, δ 6.87 und δ 6.15. Das Dublett bei δ 6.15 kann dem Proton 7 in direkter Nachbarschaft des Schwefelatoms zugeordnet werden. Proton 7 koppelt sowohl mit dem direkt benachbarten Proton 6 als auch über vier Bindungen mit dem Proton 5 und das Signal zeigt infolgedessen zwei Kopplungskonstanten (8.3 Hz und 1.3 Hz). Anhand der Kopplungskonstanten von 7.4 Hz und 1.3 Hz kann das Triplett eines Dubletts bei δ 6.87 dem Proton 5 zugeordnet werden. Das Proton 6 ergibt ein Dublett von Dublett von Dublett bei δ 6.94 mit Kopplungskonstanten von 8.4 Hz, 7.3 Hz und 1.6 Hz, da das Proton 6 über drei Bindungen sowohl mit den Protonen 7 und 5 als auch mit über vier Bindungen mit dem Proton 4 koppelt. Die Kopplungskonstanten von 7.5 Hz und 1.7 Hz weisen das Dublett von Dublett bei δ 7.07 dem Proton 4 zu. Die drei Protonen 11, 12 und 13 des Acceptors

können den drei Dubletts im Tieffeld zugeordnet werden. Jedes Signal weist ein Integral von eins auf. Anhand der Kopplungskonstanten erfolgt die Zuweisung der Protonen und Signale. Das Proton 11 koppelt über drei Bindungen mit dem Proton 12 und erscheint somit als Dublett bei δ 8.12 mit einer Kopplungskonstante von 8.1 Hz. Das schmale Dublett mit einer 4J -Kopplungskonstante von 1.7 Hz bei δ 8.10 kann dem Proton 13 zugeordnet werden. Da das Proton 12 mit den Protonen 11 und 13 koppelt, wird das Dublett von Dublett bei δ 7.99 mit den Kopplungskonstanten von 8.0 Hz und 1.6 Hz dem Proton 12 zugeordnet.

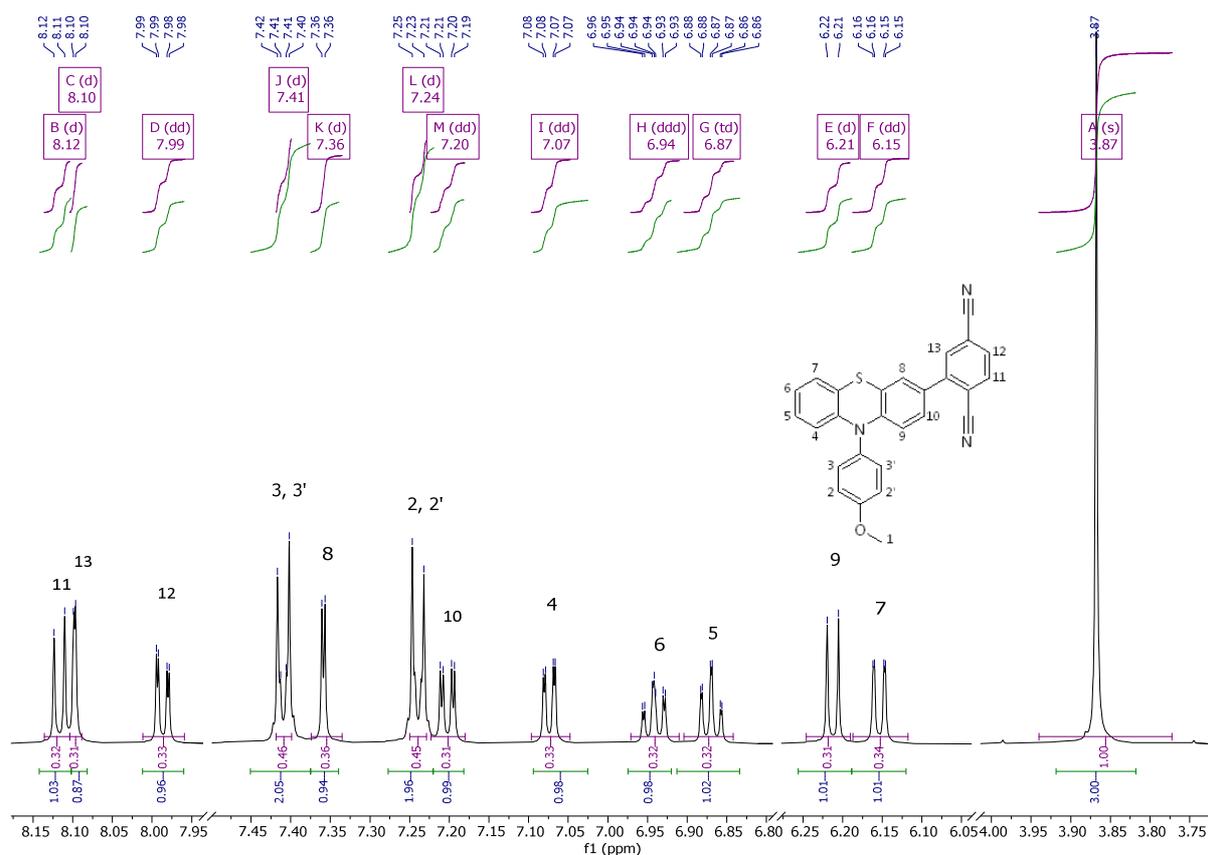


Abbildung 81. ^1H -NMR-Spektrum von **24a** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 600 MHz).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **24a** können 25 Signale in einem Bereich von δ 55.5 – 159.1 gefunden werden (Abbildung 82). Aufgrund der Rotation um die Bindung des Anisylrings halbiert sich ebenfalls im ^{13}C -NMR-Spektrum der Signalsatz der CH-Kohlenstoffkerne des Anisyl-Substituenten. Der Kohlenstoffkern der Methylgruppe 1 erscheint bei δ 55.5. Unter Zuhilfenahme eines ^{13}C -DEPT-Spektrums von **24a** sowie dem Inkrementsystem erfolgte die Zuordnung der quartären Kohlenstoffkerne 2, 5, 6, 11, 12, 13, 16, 18, 20, 21, 24 und 25. Mit Hilfe des Inkrementsystems wurde das Signale bei δ 159.1 dem quartären Kohlenstoffkern 2 in der Nähe der entschirmenden Methoxygruppe zugeordnet. Die stickstoffnahen Kohlenstoffkerne 6 und 13 können den Signalen bei δ 144.9 und δ 143.3 zugeordnet werden. Das Signal des Kohlenstoffkerns 18 erscheint ebenfalls

tieffeldverschoben bei δ 143.9. Bei δ 132.0 und δ 129.9 erscheinen die Signale der quartären Kohlenstoffkerne 5 und 16. Die schwefelnahen quartären Kohlenstoffkerne 12 und 11 ergeben die Signale bei δ 119.3 und δ 118.1, wohingegen die quartären Kohlenstoffkerne 20, 21, 24 und 25 des Acceptors bei δ 114.0, δ 115.8, δ 117.5 und δ 117.4 erscheinen. Die tertiären Arylkohlenstoffkerne 3 bzw. 3' und 4 bzw. 4' des Anisylrings können den Signalen bei δ 116.4 und δ 131.6 zugeordnet werden. Die tertiären Arylkohlenstoffkerne 7, 8, 9, 10, 14, 15 und 17 des Phenothiazins ergeben die Signale bei δ 115.3, δ 128.0, δ 127.5, δ 126.8, δ 115.8, δ 123.0 und δ 126.6.

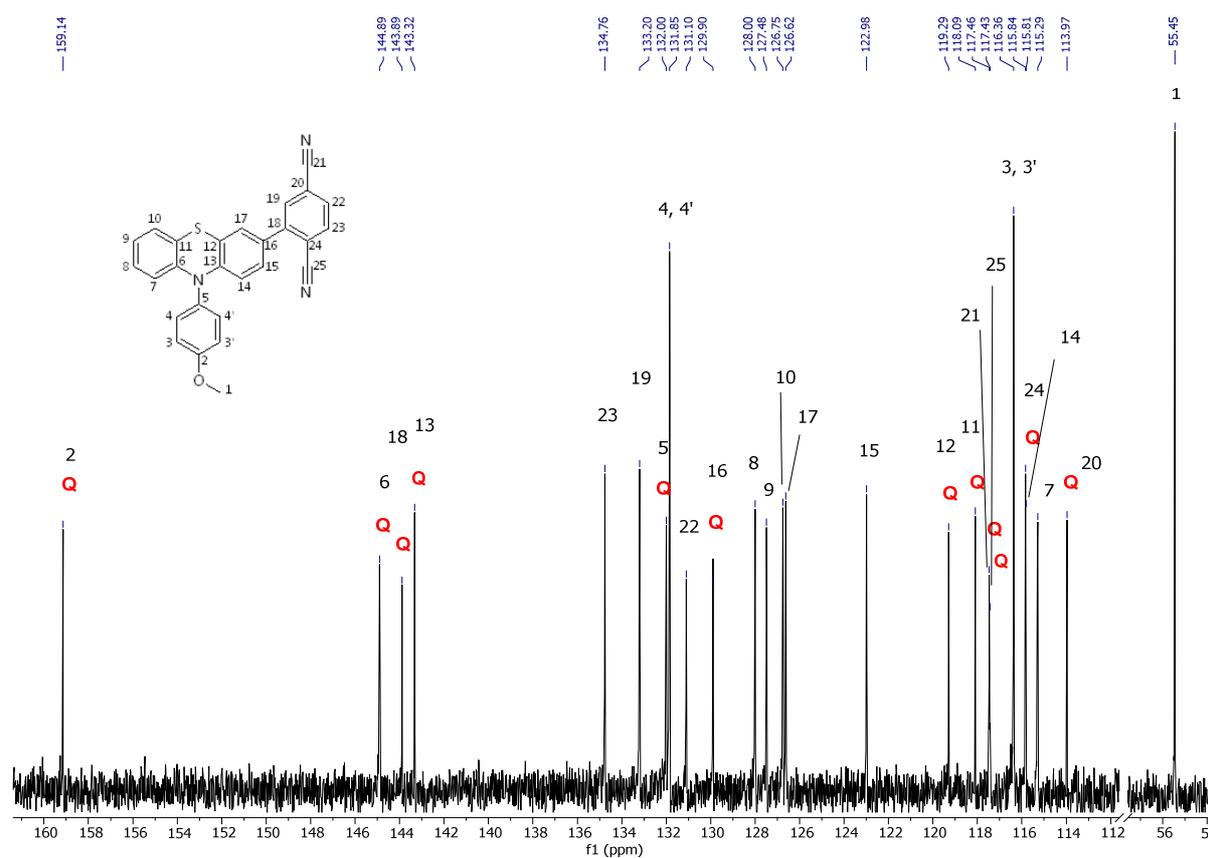


Abbildung 82. ^{13}C -NMR-Spektrum von **24a** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 150 MHz). Anmerkung: Zur Veranschaulichung der quartären Kohlenstoffkerne wurden diese in der Abbildung mit einem roten Q abgekürzt.

3.4.2.1.2 Elektrochemische Untersuchung ausgewählter Dinitril-Phenothiazine

Mittels cyclovoltammetrischer Messungen wurden die Redoxpotentiale der Verbindungen **24a**, **24b**, **26a**, **26b**, **27a**, **27b**, **29a** und **29b** bestimmt (Abbildung 83).

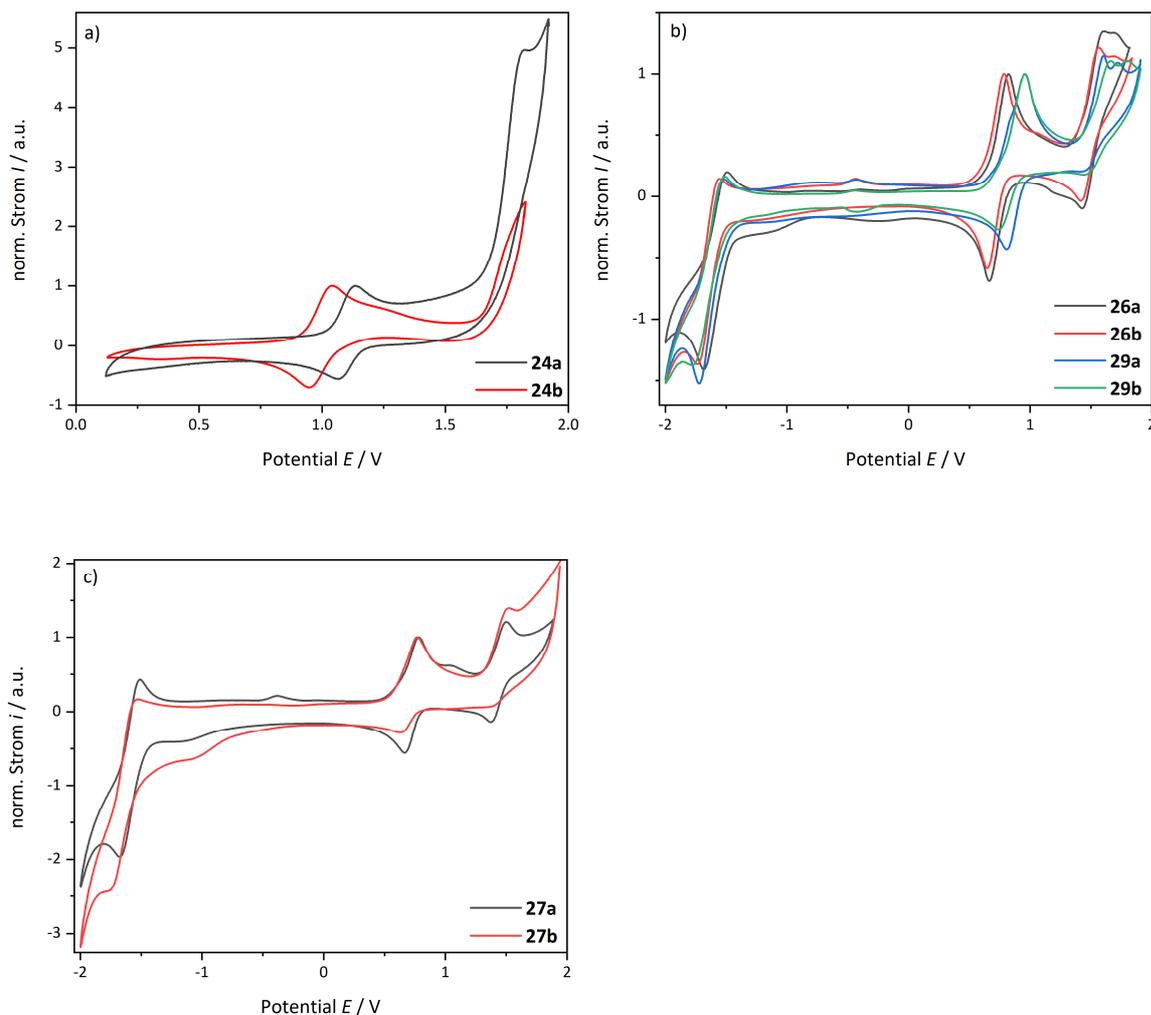


Abbildung 83. Cyclovoltammogramme von a) **24a** (schwarz) und **24b** (rot) ($E_0^{0/+1} = 998$ mV (**24a**), $E_0^{0/+1} = 1079$ mV (**24b**)); b) **26a** (schwarz), **26b** (rot), **29a** (blau) und **29b** (grün) ($E_0^{-1/0} = -1586$ mV (**26a**), $E_0^{0/+1} = 750$ mV (**26a**), $E_0^{+1/+2} = 1521$ mV (**26a**), $E_0^{-1/0} = -1702$ mV (**26b**), $E_0^{0/+1} = 716$ mV (**26b**), $E_0^{+1/+2} = 1447$ mV (**26b**), $E_0^{-1/0} = -1630$ mV (**29a**), $E_0^{0/+1} = 879$ mV (**29a**), $E_0^{+1/+2} = 1463$ mV (**29a**), $E_0^{-1/0} = -1649$ mV (**29b**), $E_0^{0/+1} = 845$ mV (**29b**), $E_0^{+1/+2} = 1534$ mV (**29b**)); c) **27a** (schwarz) **27b** (rot), $E_0^{-1/0} = -1595$ mV (**27a**), $E_0^{0/+1} = 722$ mV (**27a**), $E_0^{+1/+2} = 1428$ mV (**27a**) gemessen in Dichlormethan bei $T = 298$ K mit 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 100$ mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, vs. Decamethylferrocen $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]/[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$ mit $E_0^{0/+1} = 95$ mV).^[102]

24a und **24b** können jeweils einfach reversibel oxidiert werden. Die Oxidationspotentiale betragen 998 mV (**24a**) und 1079 mV (**24b**) und zeigen, dass die doppelte acceptorsubstituierte Verbindung **24b** wie erwartet weniger leicht oxidiert werden kann. **26a**, **26b**, **27a**, **27b**, **29a** und **29b** weisen

jeweils noch eine zweite reversible Oxidation im Bereich zwischen 1428 – 1521 mV auf. **24a**, **29a** und **29b** unterscheiden sich jeweils durch den Substituenten in *N*-Position des Phenothiazins. Die Anbindung von Alkylsubstituenten in *N*-Position bewirkt eine Absenkung des ersten Oxidationspotentials auf 879 mV (**29a**) und 845 mV (**29b**). Die niedrigsten ersten Oxidationspotentiale zeigen die Verbindungen **26a** (750 mV), **26b** (716 mV) und **27a** (722 mV). Vermutlich bewirkt der Linker in den Verbindungen **26** und **27**, dass der destabilisierende elektronenziehende Einfluss des Acceptors vermindert wird und andererseits die Stabilisierung der in Folge der Oxidation gebildeten Radikalkationen durch die Erweiterung des π -Systems gesteigert wird. Die Verdrillung zwischen Acceptor und Donor bewirkt eine schwächere Konjugation zwischen diesen, sodass infolgedessen das Oxidationspotential abgesenkt wird. Dieser Effekt wird auch an dem niedrigeren Oxidationspotential von **26b** sichtbar, da der Xylol-Linker in **26b** eine deutlich stärkere Verdrillung hervorruft. Im Vergleich hierzu, kann für **27a** das erste Oxidationspotential von 722 mV bestimmt werden. Anders als erwartet ist die doppelt substituierte Verbindung **27a** im Vergleich zur einfach substituierten Verbindung **26a** leichter zu oxidieren. Während der cyclovoltammetrischen Messungen von **26a**, **26b**, **27a**, **27b**, **29a** und **29b** können im reduktiven Bereich reversible Redoxvorgänge beobachtet werden. Die Potentiale der Redoxvorgänge liegen im Bereich zwischen -1586 bis -1702 mV (Tabelle 17). Zusätzlich kann mittels der ersten Oxidations- und Reduktionspotentiale von **26a** – **29b** die experimentelle Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO abgeschätzt werden (Tabelle 17). Die $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ -Werte liegen in einem ähnlichen Bereich zwischen 2.32 eV und 2.51 eV. Die $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ -Werte von **24a**, **24b** und **25** wurden aus den Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen ermittelt (Tabelle 18). Die $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ -Werte von **24a** und **25b** sind mit 2.54 eV und 2.58 eV ähnlich groß wie die Werte von **26a** – **29b**. Der $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ -Wert des Sulfoxids **25** ist mit 3.06 deutlich größer.

Tabelle 17. Oxidationspotentiale von **24a**, **24b**, **26a**, **26b**, **27a**, **27b**, **29a** und **29b** in Dichlormethan ($T = 298 \text{ K}$ mit 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $v = 100 \text{ mV/s}$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, vs. Decamethylferrocen $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]/[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$).

	24a	24b	26a	26b	27a	29a	29b
$E_0^{-1/0} / \text{mV}$	-	-	-1586	-1702	-1595	-1630	-1649
$E_0^{0/+1} / \text{mV}$	998	1079	750	716	722	879	845
$E_0^{+1/+2} / \text{mV}$	-	-	1521	1447	1428	1463	1534
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} / \text{eV}$	-	-	2.34	2.42	2.32	2.51	2.49

3.4.2.1.3 Photophysikalische Untersuchung der 3-Dinitril-Phenothiazine

3.4.2.1.3.1 Photophysikalische Charakterisierung von 24a, 24b und 25

3.4.2.1.3.1.1 Charakterisierung von 24a, 24b und 25 in Lösung

Zur photophysikalischen Charakterisierung von **24a**, **24b** und **25** in Lösung wurden die Absorptions- und Emissionseigenschaften in Cyclohexan, Toluol und Dichlormethan näher untersucht. **24b** und **25** zeigen in Cyclohexan nur eine sehr schwache Absorption und sind infolgedessen nicht abgebildet (Abbildung 84, Tabelle 18). Zur Anregung der Emission von **24b** und **25** in Cyclohexan wurde deshalb jeweils das längstwellige Absorptionsmaximum in Toluol gewählt.

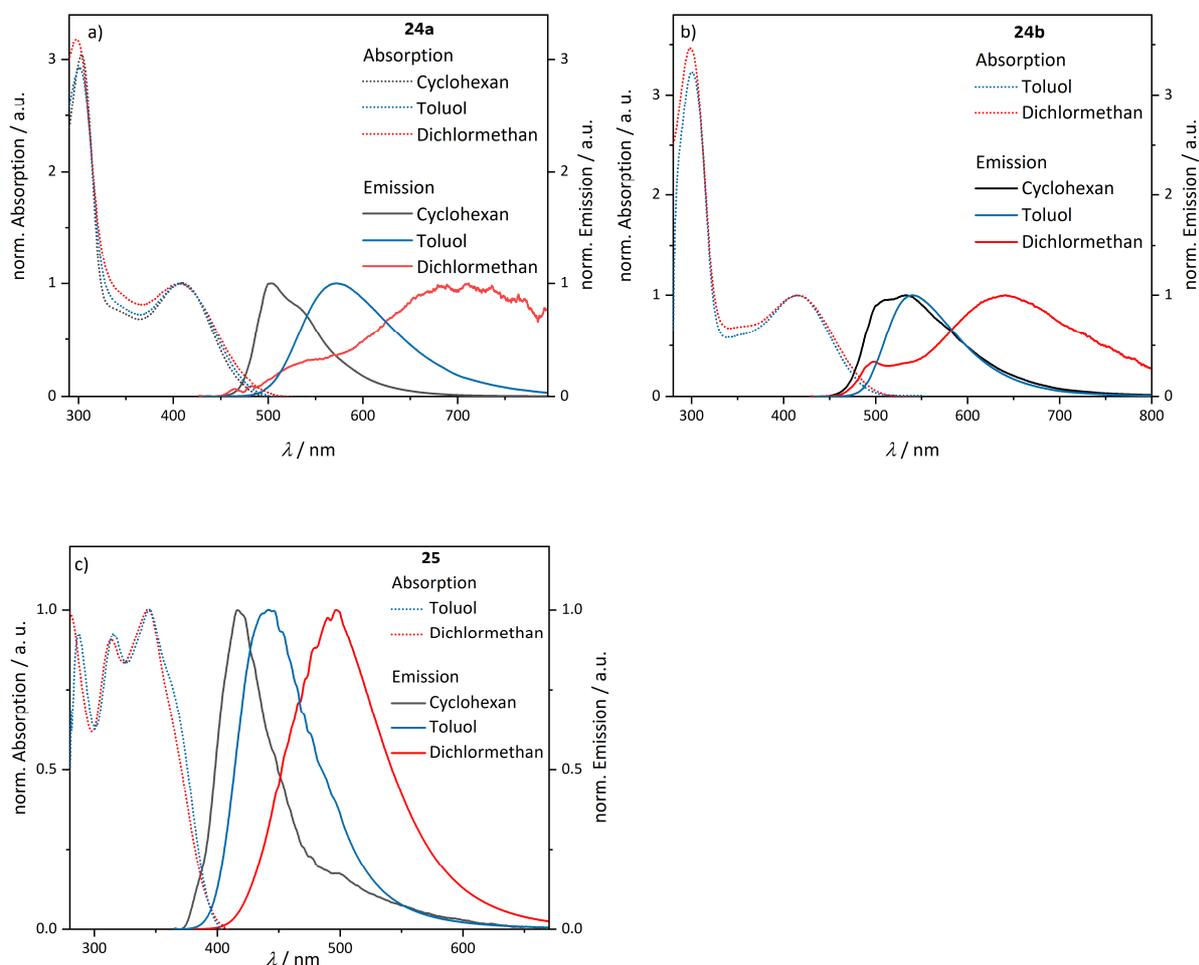


Abbildung 84. Absorptions- und Emissionsspektren von **a) 24a**; **b) 24b** und **c) 25** in Cyclohexan, Toluol und Dichlormethan ($T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ mol/L}$, λ_{exc} entspricht jeweils dem am stärksten bathochrom verschobenen Absorptionsmaximum).

Die Absorptionsspektren von **24a**, **24b** und **25** zeigen jeweils in den verschiedenen Lösungsmitteln nahezu deckungsgleiche Absorptionsspektren. Die Absorptionsspektren von **24a** mit Absorptionsmaxima von 410 nm in Toluol und 407 nm in Dichlormethan sind in ihrer Lage und Form sehr ähnlich zu den Absorptionsspektren der doppelt substituierten Verbindung **24b** mit Absorptionsmaxima von 408 nm in Cyclohexan und 415 nm in Toluol und Dichlormethan. Das Sulfoxid **25** zeigt aufgrund der verminderten Donorstärke des Sulfoxid-Phenothiazins ein hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum von 345 nm in allen untersuchten Lösungsmitteln. Die Absorptionskoeffizienten der beobachteten Übergänge von **24a** und **24b** steigen mit zunehmender Polarität des verwendeten Lösungsmittels an. Dabei sind die Absorptionskoeffizienten von **24a** mit $2300 - 5700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ geringer als die Absorptionskoeffizienten von **24b** mit $5300 - 15400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Deutlich größer sind die Absorptionskoeffizienten der Verbindung **25** mit $15800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ in Toluol und $14700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ in Dichlormethan. Die Untersuchung der Emissionseigenschaften von **24a**, **24b** und **25** zeigt, dass die Emissionsmaxima aller drei Verbindungen mit steigender Polarität des verwendeten Lösungsmittels zunehmend bathochrom verschoben sind. Vermutlich stammt die positive Emissionssolvatochromie von einem ausgeprägten Charge-Transfer-Übergang. Die am stärksten ausgeprägte Stokes-Verschiebung weist erwartungsgemäß die unsymmetrisch substituierte Verbindung **24a** auf mit $4500 - 10500 \text{ cm}^{-1}$ (Emissionsmaxima von 503 – 710 nm). Analog ist die Stokes-Verschiebung von **24b** mit $5700 - 8500 \text{ cm}^{-1}$ (Emissionsmaxima von 532 – 640 nm) geringer. Wie erwartet, ist das Emissionsmaximum von **24b** in Cyclohexan mit 532 nm längerwellig als das Emissionsmaximum von **24a** in Cyclohexan, da die Verbindung **24b** ein größeres konjugiertes π -System aufweist. Das Emissionsmaximum von **25** ist im Vergleich zu **24a** hypsochrom verschoben, da die Verbindung durch den schwächeren Sulfoxid-Phenothiazin-Donor ein schwächeres Push-Pull-System ist. Die Emissionssolvatochromie ist bei **25** aufgrund des CT-Charakters, hervorgerufen durch das unsymmetrische Substitutionsmuster, jedoch noch vorhanden und wird durch die Stokes-Verschiebungen von $5000 - 8900 \text{ cm}^{-1}$ widerspiegelt. Zusätzlich wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten von **24a**, **24b** und **25** in Toluol untersucht. **24a** und **24b** weisen sehr geringe Quantenausbeuten in Toluol von 3 und 6 % auf. **25** zeigt hingegen eine höhere Quantenausbeute von 16 %.

Tabelle 18. Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die Absorptionskoeffizienten, Stokes-Verschiebungen und Fluoreszenzquantenausbeuten von **24a**, **24b** und **25** in Cyclohexan, Toluol und Dichlormethan ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, λ_{exc} entspricht jeweils dem bathochromsten Absorptionsmaximum).

24a	$\lambda_{exc} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	λ_{em} / nm	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	$\Delta E_{0-0} / \text{eV}$	$\phi_f / \%$
Cyclohexan	410	2300	503	4500	-	-
Toluol	410	4600	572	6900	-	3
Dichlormethan	407	5700	710	10500	2.54	-
24b	$\lambda_{exc} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	λ_{em} / nm	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	$\Delta E_{0-0} / \text{eV}$	$\phi_f / \%$
Cyclohexan	408	5300	532	5700	-	-
Toluol	415	9400	540	5600	-	6
Dichlormethan	415	15400	640	8500	2.58	-
25	$\lambda_{exc} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	λ_{em} / nm	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	$\Delta E_{0-0} / \text{eV}$	$\phi_f / \%$
Cyclohexan	345	-	416	5000	-	-
Toluol	345	15800	442	6400	-	16
Dichlormethan	345	14700	497	8900	3.06	-

Zur Untersuchung möglicher TADF-Eigenschaften von **24a**, **24b** und **25** in Toluol wurde zunächst die Emission in Toluol unter Luftatmosphäre und entgastem Toluol unter Stickstoffatmosphäre verglichen (Abbildung 85). Hierbei kann, wie bereits in Kapitel 2.3.1 beschrieben, ein Rückgang der Fluoreszenzintensität in Folge von Triplett-Löschung durch Singulett-Sauerstoff auf die Beteiligung des Triplett-Zustands an der Fluoreszenz hinweisen. Alle drei Verbindungen zeigen nach Entgasung einen deutlichen Anstieg der Emissionsintensität von 42 % (**24a**), 23 % (**24b**) und 21 % (**25**). Sofern die Intensitätsverringerung nicht auf Singulett-Löschung durch Singulett-Sauerstoff zurückzuführen ist, kann der Entgasungstest bereits als erster Hinweis auf mögliche TADF-Beteiligung an der Emission gewertet werden.

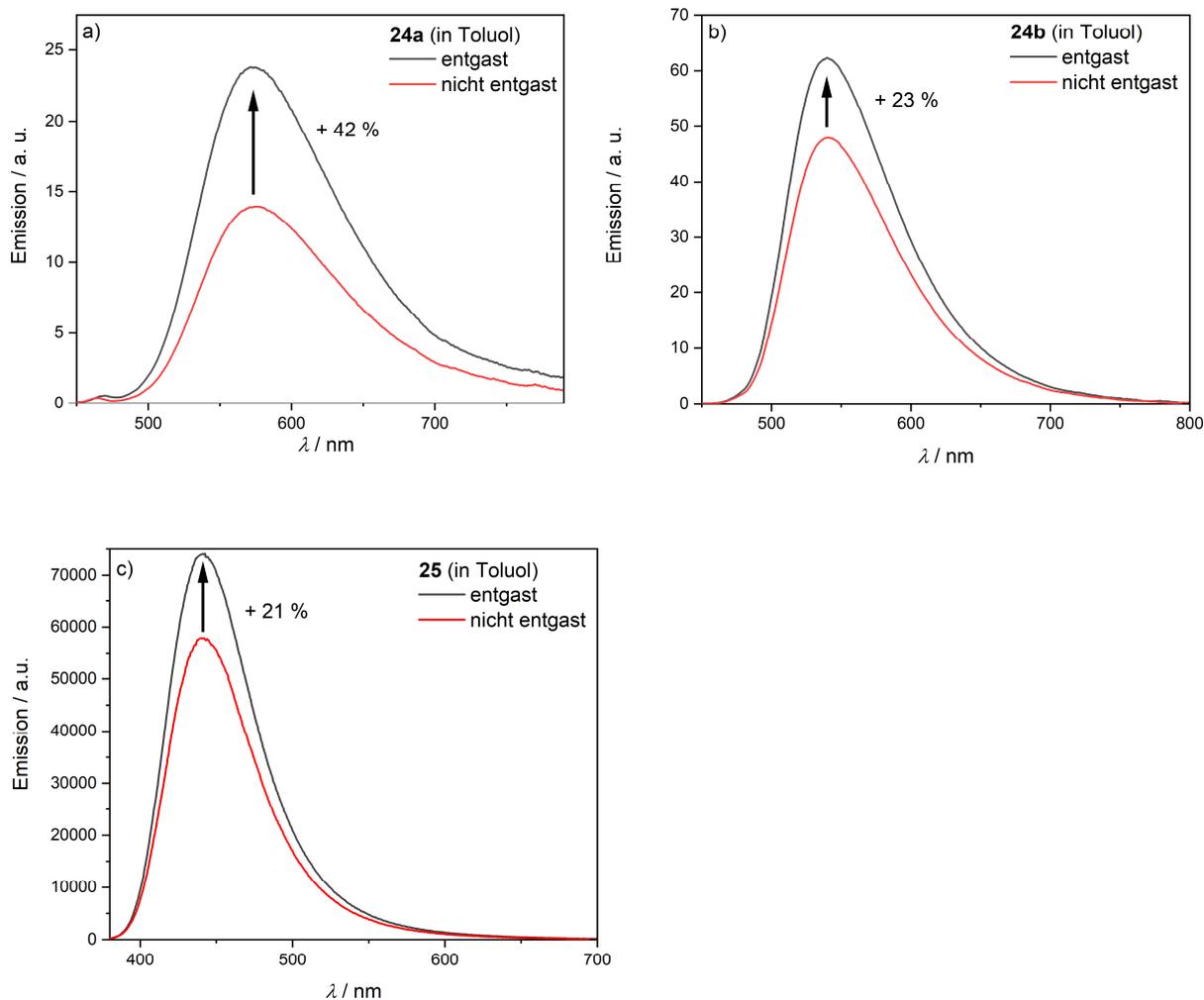


Abbildung 85. Emission von **a) 24a**; **b) 24b**; **c) 25** in Toluol vor und nach halbstündiger Stickstoffeinleitung ($T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ mol/L}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{24a}) = 410 \text{ nm}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{24b}) = 415 \text{ nm}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{25}) = 407 \text{ nm}$).

Mittels Tieftemperaturmessungen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz bei 77 K sowie der Fluoreszenzmessung bei 298 K können weitere Informationen über die Emissionseigenschaften von **24a**, **24b** und **25** gewonnen werden. Wie in Kapitel 3.2.3.2 beschrieben, kann aus den On-Set-Werten der Fluoreszenz bei 298 K und der Phosphoreszenz bei 77 K der experimentelle ΔE_{ST} -Wert bestimmt werden (Abbildung 86).

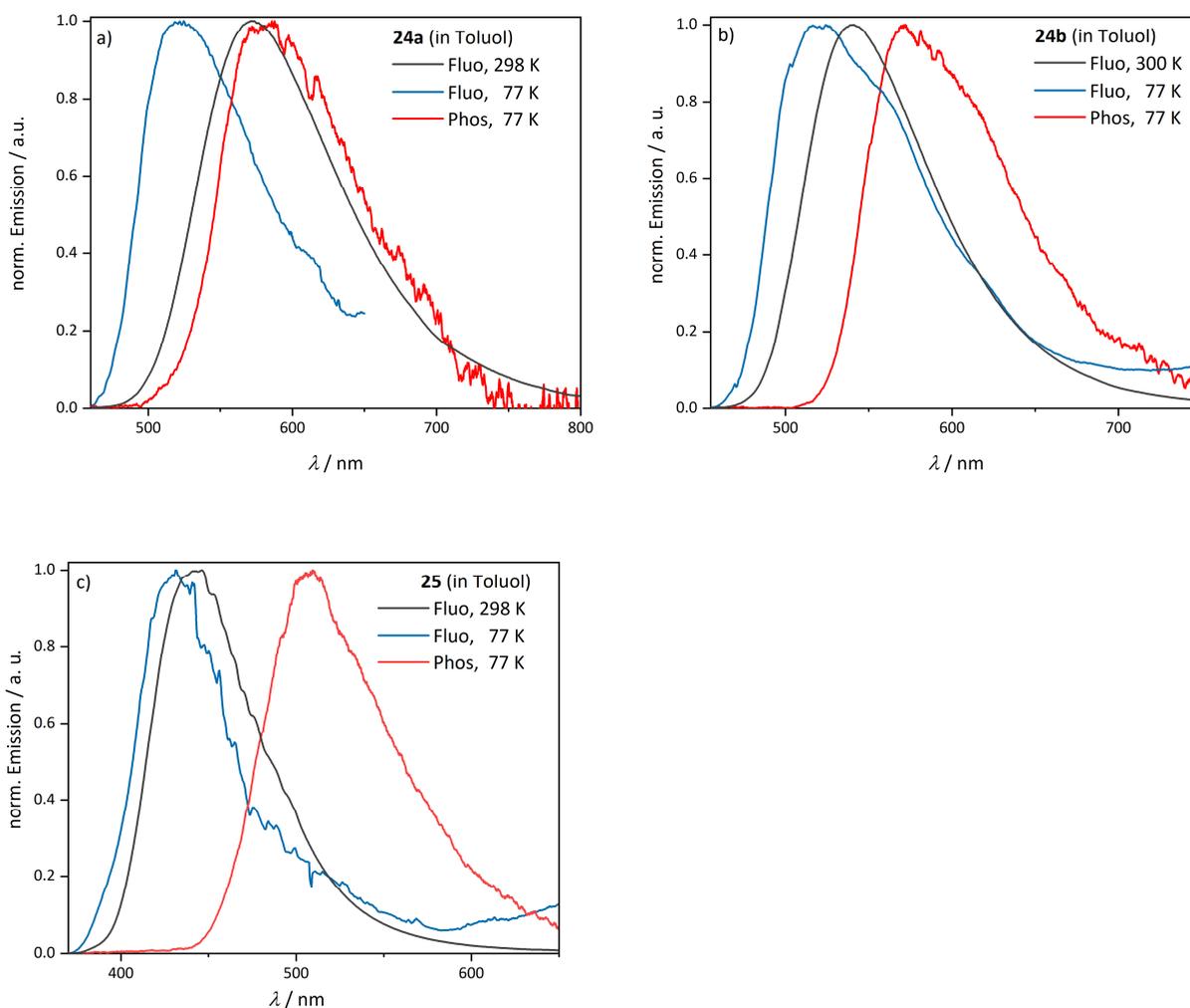


Abbildung 86. Fluoreszenz (Fluo) und Phosphoreszenz (Phos) bei 77 K und Fluoreszenz bei 298 K von **a) 24a; b) 24b; c) 25** in Toluol ($c=10^{-7}$ mol/L, λ_{exc} (**24a**) = 410 nm, λ_{exc} (**24b**) = 415 nm, λ_{exc} (**25**) = 345 nm).

Auffällig ist zunächst, dass in allen drei Messungen die jeweilige Fluoreszenzbande bei 77 K hypsochrom gegenüber der Fluoreszenzbande bei 298 K verschoben erscheint. Ursächlich für diese hypsochrome Verschiebung ist vermutlich die gehinderte Planarisierung des Phenothiazins im angeregten Zustand bei 77 K aufgrund der stärkeren Fixierung der Moleküle im gefrorenen Glaszustand. Für die auftretende Phosphoreszenz wird eine ähnlich ausgeprägte hypsochrome Verschiebung bei tiefen Temperaturen angenommen. Das Fluoreszenzspektrum bei 298 K überlappt weitestgehend mit dem Phosphoreszenzspektrum bei 77 K. Da vermutlich auch die Phosphoreszenzbande durch die Fixierung im Glas hypsochrom verschoben wird, ist der Überlapp der beiden Spektren kein aussagekräftiges Kriterium, mit dem eine Raumtemperaturphosphoreszenz begründet werden kann. Die Fluoreszenzspektren bei 298 K von **24b** und **25** überlappen größtenteils mit den Fluoreszenzspektren bei 77 K. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die Geometrie bei der Anregung von **24b** und **25** weniger stark ändert als die Geometrie von **24a**. Aus der

experimentellen Bestimmung der ΔE_{ST} -Werte von **24a**, **24b** und **25** in Toluol ergeben sich ΔE_{ST} -Energilücken von 0.24 eV für **24a** und 0.27 eV für **24b**. Zusätzlich zur experimentellen Bestimmung der ΔE_{ST} -Werte in Toluol wurden die ΔE_{ST} -Werte quantenchemisch durch die Berechnung der S_1 - und T_1 -Energien bestimmt. Hierbei liegen die ermittelten Werte für **24a** mit 0.22 eV und **24b** mit 0.31 eV nahe an den experimentellen Werten (Tabelle 19). Üblicherweise liegen die ΔE_{ST} -Werte effizienter TADF-Emitter in einem Größenbereich < 0.1 eV, sodass angenommen werden kann, dass die untersuchten Verbindungen in Toluol keine effiziente TADF aufweisen. Da jedoch mehrfach gezeigt werden konnte, dass auch bei relativ großen ΔE_{ST} -Werten ein effizientes rISC, und infolgedessen effiziente TADF, auch von anderen Faktoren wie einer starken vibronischen Kopplung hervorgerufen werden kann, wurden die Verbindungen weiter untersucht.^[179] Darüber hinaus liegen die Moleküle in der Anwendung im Device nicht in Lösung, sondern zumeist eingebunden in einer Polymermatrix vor.^[180] Diese beeinflusst die Eigenschaften der Moleküle zusätzlich. Die Untersuchungen der Eigenschaften der Moleküle in einer PMMA-Matrix findet sich in Kapitel 3.4.2.1.3.1.3.

Tabelle 19. Experimentell bestimmte ΔE_{ST} -Werte und die berechneten ΔE_{ST} -Werte (PBE0 6-31G**, PCM Toluol) von **24a**, **24b** und **25**.

	$S_1/T_1(\text{exp.}) / \text{eV}$	$\Delta E_{ST}(\text{exp.}) / \text{eV}$	$\Delta E_{ST}(\text{ber.}) / \text{eV}$
24a	2.64/2.40	0.24	0.22
24b	2.63/2.36	0.27	0.31
25	3.29/2.71	0.58	0.49

Der berechnete ΔE_{ST} -Wert für **25** beträgt 0.49 eV und weicht somit stärker vom experimentell bestimmten ΔE_{ST} -Wert von 0.58 eV ab. Prinzipiell kann die Verbindung **25** in vier verschiedenen Konformationen auftreten. Unterschieden werden das *N-intra-S-intra*-Konformer, das *N-intra-S-extra*-Konformer, das *N-extra-S-intra*-Konformer und das *N-extra-S-extra*-Konformer. Quantenchemische Berechnungen der vier möglichen Konformere zeigen, dass ähnlich zu den in Kapitel 3.3.3.2 beschriebenen *N*-Phenothiazin-Konformeren die beiden *N-extra*-Konformere energetisch deutlich ungünstiger sind. Sie werden aus diesem Grund in der nachfolgenden Diskussion nicht behandelt, da sie vermutlich phänomenologisch keine Rolle spielen. Die beiden deutlich günstigeren Konformere von **25** sind das *N-intra-S-intra*- und das *N-intra-S-extra*-Konformer (Abbildung 87). Der S_0 des *S-extra*-Konformers ist um 0.073 eV günstiger als der S_0 des *S-intra*-Konformers. Der energetische Unterschied beider Konformere ist so gering, dass sich vermutlich bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen beiden Konformeren einstellt. Daraus resultierend können beide Konformere aus dem Grundzustand angeregt werden. Auch im angeregten Zustand kann den Berechnungen zufolge zwischen einem *S-intra*- und einem *S-extra*-Konformer unterschieden werden. Im Unterschied zum Grundzustand ist das angeregte *S-intra*-Konformer

energetisch günstiger als das angeregte *S-extra*-Konformer. Bezogen auf den S_0 liegen die Energien des *S-extra*-Konformers 2.936 eV höher und des *S-intra*-Konformers 2.726 eV höher als der Grundzustand. Auch im Triplett-Zustand (T_1) unterscheiden sich die beiden Konformere energetisch. Das angeregte *S-extra*-Konformer des T_1 liegt bezogen auf den S_0 energetisch 2.343 eV höher als der S_0 . Der energetische Unterschied zwischen dem angeregten *S-intra*-Konformer und dem *S-extra*-Konformer im T_1 beträgt 0.032 eV. Somit ist sowohl im T_1 als auch im S_1 das jeweilige *S-intra*-Konformer energetisch günstiger. Aus den berechneten Singulett- und Triplett-Energien ergeben sich ΔE_{ST} -Werte von 0.487 eV für das *N-intra-S-intra*-Konformer und von 0.592 eV für das *N-intra-S-extra*-Konformer. Somit liegt der experimentell bestimmte ΔE_{ST} -Wert von 0.580 eV zwischen den beiden berechneten ΔE_{ST} -Werten der möglichen Konformere und kann vermutlich dem *S-extra*-Konformer zugeordnet werden (Tabelle 20). Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass unter der zur Bestimmung genutzten Emissionsbande eine bathochrom verschobene Flanke des *S-intra*-Konformers liegt.

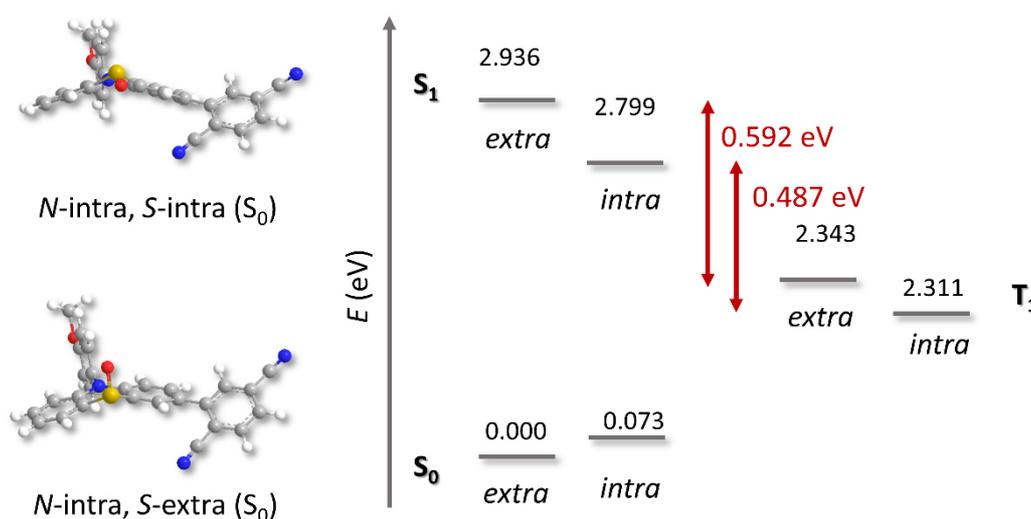


Abbildung 87. Berechnete S_0 -, S_1 - und T_1 -Energien der *N-intra, S-intra*- und der *N-intra, S-extra*-Konformere sowie die optimierten Grundzustandsgeometrien beider Konformere (PBE0 6-31G**, PCM Toluol, Isoflächenwert von 0.04).

Tabelle 20. Experimentell bestimmte und berechnete ΔE_{ST} -Werte von **25** (PBE0 6-31G**, PCM Toluol).

	$\Delta E_{ST} / \text{eV}$
<i>N-intra, S-intra</i>	0.487
<i>N-intra, S-extra</i>	0.592
experimentell	0.580

Zusätzliche Informationen über die strukturellen Eigenschaften der Verbindungen **24a**, **24b** und **25** wurden mittels weiterer quantenchemischer Berechnungen gewonnen. Da alle drei Strukturen eine

gefaltete Phenothiazin-Donor-Einheit beinhalten, wurde der Einfluss der Derivatisierung auf den *S,N*-Faltwinkel sowie den Winkeln zwischen Linker und Acceptor untersucht, indem die geometrieoptimierten Strukturen mittels DFT-Berechnungen ermittelt wurden. Beide Winkel beeinflussen die Konjugation und infolgedessen auch den Orbitalüberlapp im System, sodass auch die Emissionseigenschaften von den beiden Größen beeinflusst werden. Zur Veranschaulichung wurden die HOMO- und LUMO-Energien, die HOMO-LUMO-Überlappungsintegrale und die Ladungsdichterverschiebung zwischen den Grenzorbitalen HOMO und LUMO (dFMO) ebenfalls aus den quantenchemischen Berechnungen extrahiert. Die Ladungsdichterverschiebung wurde hierbei aus der Schwerpunktverschiebung der Koeffizientendichte von HOMO und LUMO (dFMO) erhalten. Zunächst fällt auf, dass die unsymmetrisch substituierte Verbindung **24a** mit 45.1° einen unwesentlich kleineren Phenothiazin-Acceptor-Winkel aufweist als die symmetrisch substituierte Verbindung **24b** mit 45.7° , da die Konjugation der π -Elektronen ähnlich ist und eine gleiche sterische Situation vorliegt. Der *S,N*-Faltwinkel von **24a** ist mit 150.0° kleiner als der *S,N*-Faltwinkel von **24b** mit 152.5° . Dies bedingt, dass die Geometrieänderung bei Anregung von **24b** geringer ist als in **24a**. Zudem ist die Ladungsdichterverschiebung von **24b** mit 1.866 \AA im Vergleich zur Ladungsdichterverschiebung von **24a** mit 6.305 \AA deutlich geringer, was im Einklang mit der beobachteten Solvatochromie ist. Auch das größere HOMO-LUMO-Überlappungsintegral von 0.326 von **24b** im Vergleich zum Überlappungsintegral von 0.248 von **24a** zeigt, dass der CT-Charakter vermutlich die Emissionseigenschaften über den Orbitalüberlapp beeinflusst. Da der Falteinkel wiederum durch die symmetrische Doppelsubstitution des Phenothiazins beeinflusst wird kann auch über die Sterik des Substitutionsmusters direkt Einfluss auf die Emissionseigenschaften der Verbindung genommen werden. Betrachtet man die berechneten Größen für Verbindung **24a**, dann fällt auf, dass die Verbindung **24a** vermutlich die größte Geometrieänderung bei der Anregung erfährt. Sowohl das HOMO-LUMO-Überlappungsintegral ist mit 0.248 kleiner als die Überlappungsintegrale von **24b** und **25** und auch die Ladungsdichterverschiebung ist für **24a** mit 6.305 \AA am größten. Diese Berechnungen entsprechen auch der großen Stokes-Verschiebung von **24a**, da diese als ein Maß für den CT-Charakter der Verbindung und damit als ein Maß für die Ladungsdichterverschiebung während der Anregung betrachtet werden kann. Die Winkel der Sulfoxid-Verbindung **25** sind aufgrund der veränderten elektronischen Struktur durch das elektronenziehende Sauerstoffatom deutlich verändert. Der Linker-Acceptor-Winkel vergrößert sich auf 49.8° . Noch stärker beeinflusst wird der *S,N*-Faltwinkel. Er verkleinert sich deutlich und beträgt 143.2° . Durch den kleinen Falteinkel ergibt sich eine noch größere Geometrieänderung während der Planarisierung im angeregten Zustand von **25** als in **24a**. Diese starke Geometrieänderung kann als Ursache für die verhältnismäßig große Stokes-Verschiebung von **25** angesehen werden, da die Verbindung aufgrund der durch das Sulfoxid verringerten Donorstärke erwartungsgemäß eine

kleinere Stokes-Verschiebung aufweisen müsste. Die verringerte Donorstärke drückt sich jedoch in der geringeren Ladungsdichterverschiebung von 6.198 Å von **25** im Vergleich zu **24a** aus. Dies veranschaulicht, dass **24a** durch den stärkeren Phenothiazin-Donor einen stärkeren CT-Charakter als **25** aufweist. Das HOMO-LUMO-Überlappungsintegral von **25** ist mit 0.273 größer als das Überlappungsintegral von **24a** und erklärt, warum die Fluoreszenzquantenausbeute von **25** größer ist als von **24a**. Da jedoch **24b** ein noch größeren HOMO-LUMO-Orbitalüberlapp jedoch verhältnismäßig geringe Fluoreszenzquantenausbeuten aufweist, kann das Überlappungsintegral allein nicht die unterschiedlichen Quantenausbeuten der Verbindungen **24a**, **24b** und **25** erklären. Da **25** prinzipiell als vier verschiedene Konformere auftreten kann, ist es denkbar, dass mehrere Konformere mit unterschiedlichen Emissionseigenschaften nebeneinander vorliegen. Auch das Vorliegen von Subchromophoren in einem Konformer ist prinzipiell möglich (Tabelle 21).

Tabelle 21. Berechnete Verdrillungswinkel zwischen Acceptor und Phenothiazin Faltwinkel um die *S,N*-Achse, HOMO-LUMO-Überlappungsintegral, Ladungsdichterverschiebung in Å (Schwerpunkt-verschiebung der Koeffizientendichte von HOMO und LUMO, dFMO bestimmt mit Mulfiwfm) sowie die HOMO- und LUMO-Energien in eV (PBE0 6-31G**, PCM Toluol).

	PT-Acc / °	<i>S,N</i> -Faltwinkel / °	<HOMO LUMO>	dFMO / Å	<i>E</i> (HOMO) / eV	<i>E</i> (LUMO) / eV
24a	45.1	150.1	0.248	6.305	-5.155	-2.292
24b	45.7	152.5	0.326	1.866	-5.391	-2.401
25	49.8	143.2	0.273	6.198	-5.692	-2.318

3.4.2.1.3.1.2 Charakterisierung von **24a**, **24b** und **25** im Festkörper

24a, **24b** und **25** emittieren bei Bestrahlung mit UV-Licht ebenfalls deutlich erkennbar im Festkörper (Abbildung 88). Hierbei weisen **24a** und **24b** ähnliche Emissionsspektren mit Emissionsmaxima von 540 nm (**24a**) und 560 nm (**24b**) auf. Das Emissionsspektrum der Sulfoxid-Verbindung **25** zeigt zwei Emissionsmaxima jeweils bei 423 nm und bei 523 nm (Tabelle 22). Auffällig ist, dass bei mehrmaliger Aufnahme von Festkörperemissionsspektren der Verbindungen **24a**, **24b** und **25** unterschiedliche Emissionsmaxima ermittelt werden können. Bei Temperatureinwirkung oder durch mechanische Einwirkung wechseln die Verbindungen bereits augenscheinlich ihre Farbe. **24a** und **24b** wechseln von einer intensiven Gelbfärbung nach mechanischer oder thermischer Einwirkung zu einer tieforangenen Farbe, während **25** von einer hellblauen Farbe nach mechanischer oder thermischer Einwirkung grünlich erscheint.

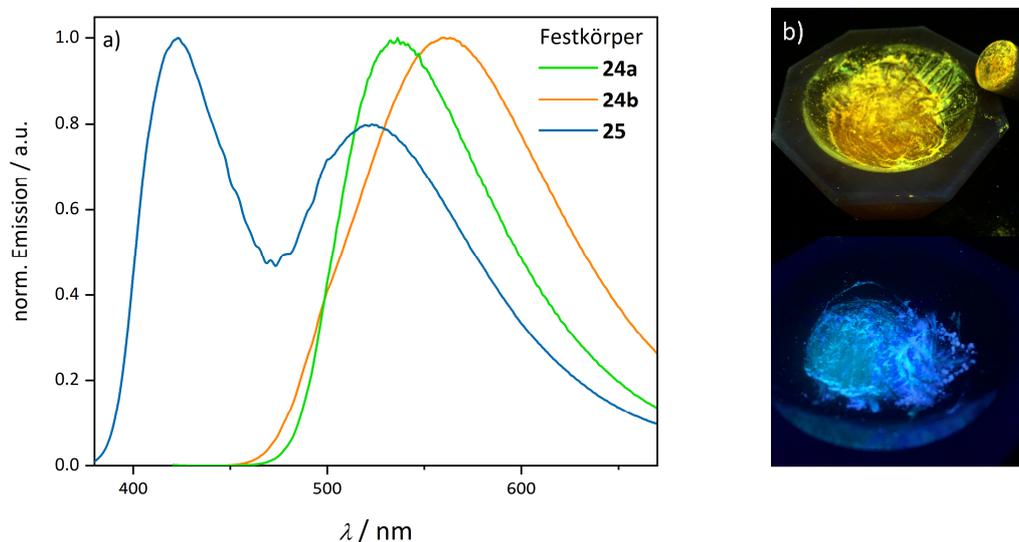


Abbildung 88. a) Festkörperemissionsspektren von **24a**, **24b** und **25** ($T = 298$ K, λ_{exc} (**24a**) = 393 nm, λ_{exc} (**24b**) = 415 nm, λ_{exc} (**25**) = 320 nm); b) Farbwechsel bei mechanischer Einwirkung von **24b** (oben) und **25** (unten) unter UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365$ nm).

Tabelle 22. Emissionsmaxima der Festkörperemission und der gated-Emission, Fluoreszenzquantenausbeuten und Lebenszeiten im Nanosekunden- und Mikrosekundenbereich sowie die dafür verwendeten Detektionswellenlängen von **24a**, **24b** und **25**.

	λ_{em} / nm	$\phi_f / \%$	$\lambda_{gated} / \text{nm}$	$\lambda_{det} / \text{nm}$	$\tau_1 / \text{ns} (\chi^2)$	$\tau_2 / \mu\text{s} (\chi^2)$
24a	540	14	595	540	8.55 (1.180)	8.94, 69.01 (1.020)
24b	560	11	-	560	7.31, 16.90 (1.139)	0.62, 23.85 (1.155)
25	423, 528	13	528	423	2.21 (1.285)	0.52 (1.344)
				528	8.47 (1.138)	0.78, 304.25 (1.024)

Zusätzlich zu Emissionsspektren wurden die absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten sowie die Emissionslebenszeiten bestimmt (Abbildung 89). Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **24a**, **24b** und **25** mit 14 %, 11 % und 13 % unterscheiden sich nur wenig. Die Messungen der Lebenszeiten zeigen, dass alle Verbindungen sowohl eine kurzlebige Emission im Nanosekundenbereich als auch eine langlebige Emission im Mikrosekundenbereich aufweisen. Die bei der kurzlebigen Fluoreszenz ermittelten Lebenszeit beträgt 8.55 ns für **24a**. Die Zerfallskurve der Fluoreszenzlebenszeitmessung von **24b** kann durch zwei Zeitkomponenten beschreiben werden, die 7.31 ns und 16.90 ns betragen. Durch Variation der Detektionswellenlänge bei der Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeiten wurde versucht, die Lebenszeit der unterschiedlichen Emissionsmaxima der dualen Emission von **25** zu ermitteln. Sie betragen 2.21 ns bei Detektion der Wellenlänge des hypsochromen Maximums bei 423 nm und 8.47 ns bei Detektion der Wellenlänge des bathochromen Maximums von 528 nm. Die Messungen der langlebigen Emission von **24a**, **24b** und **25** zeigen, dass nahezu alle Zerfälle der beobachtbaren längerlebigen Emissionsprozesse durch zwei Zeitkomponenten beschrieben werden können. Für **24a** ergeben sich zwei Lebenszeiten von 8.94 μ s und 69.01 μ s wohingegen die Lebenszeiten von **24b** mit 0.62 μ s und 23.85 μ s kürzer ausfallen. Die Lebenszeiten von **25** betragen 0.52 μ s bei Detektion des hypsochromen Emissionsmaximums von 423 nm und 0.78 μ s und 304.25 μ s bei Detektion des bathochromen Maximums von 528 nm (Abbildung 90). Sowohl bei der Messung der Lebenszeiten der langlebigen als auch der kurzleben Emission von **25** können die ermittelten Lebenszeiten durch die teilweise Überlappung der Spektren Abweichungen beinhalten.

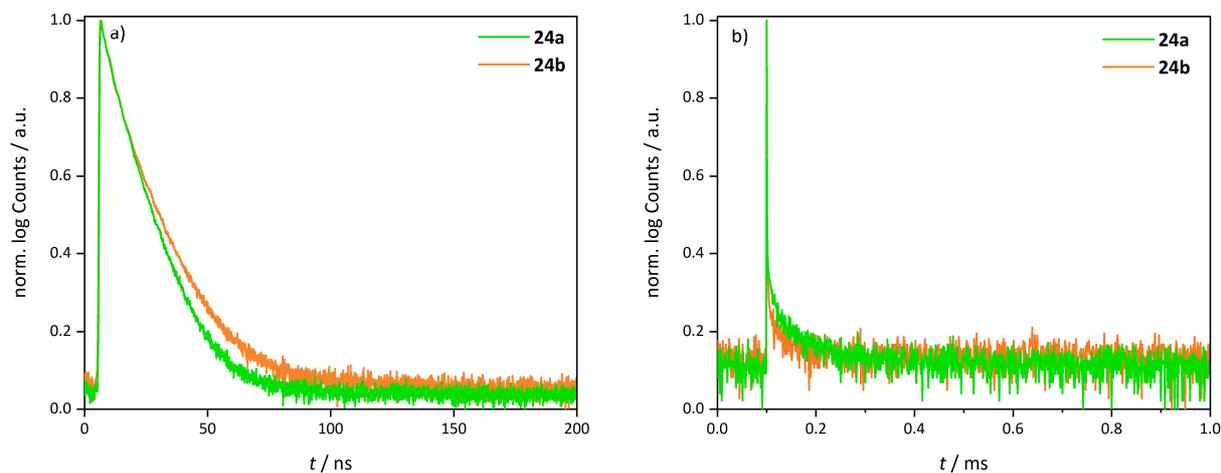


Abbildung 89. Emissionslebenszeiten von **24a** (grün) und **24b** (orange) **a)** im Nanosekundenbereich; **b)** im Mikrosekundenbereich ($T = 298$ K, EPL375: $\lambda_{exc} = 372.2$ nm, λ_{det} (**24a**) = 540 nm, λ_{det} (**24b**) = 560 nm).

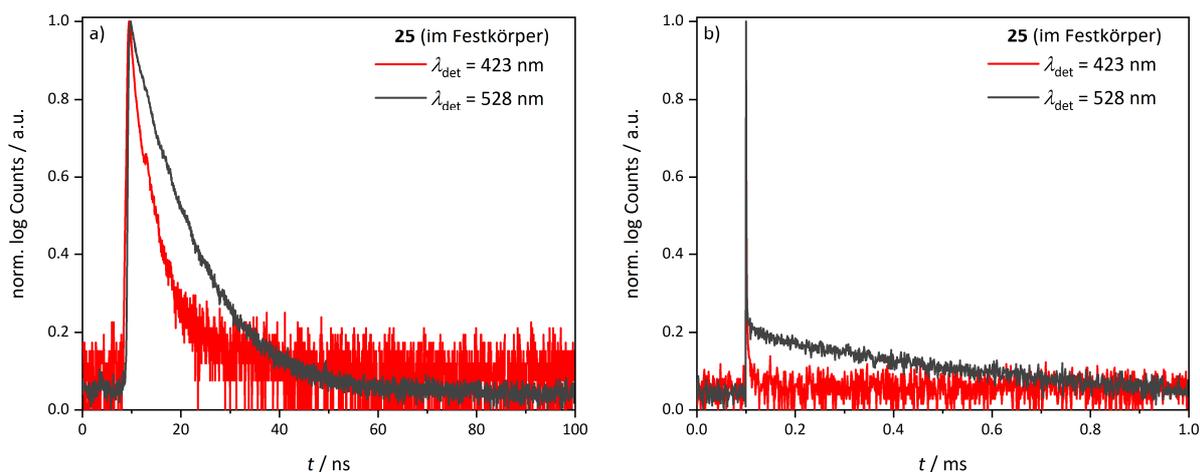


Abbildung 90. Emissionslebenszeiten von **25** bei den Detektionswellenlängen $\lambda_{det} = 423$ nm (rot) und $\lambda_{det} = 528$ nm (schwarz) **a)** im Nanosekundenbereich; **b)** im Mikrosekundenbereich ($T = 298$ K, EPL375 $\lambda_{exc} = 372.2$ nm).

So könnte beispielsweise die Nanosekunden-Lebenszeit der längerwelligen Bande bei **25** ein Artefakt der kürzerwelligen und kurzlebigen Bande sein. Die ermittelten langen Lebenszeiten von **24a**, **24b** und **25** im Festkörper zeigen, dass die Verbindungen eine langlebige Emission aufweisen, die entweder der RTP oder TADF zugeordnet werden können. Durch die Messung von gated-Emissionsspektren, bei der die Detektion der abgestrahlten Photonen nach der Anregung zeitverzögert erfolgt, kann durch die Lage der Emissionsbanden und Maxima zwischen RTP und TADF unterschieden werden (Abbildung 91).

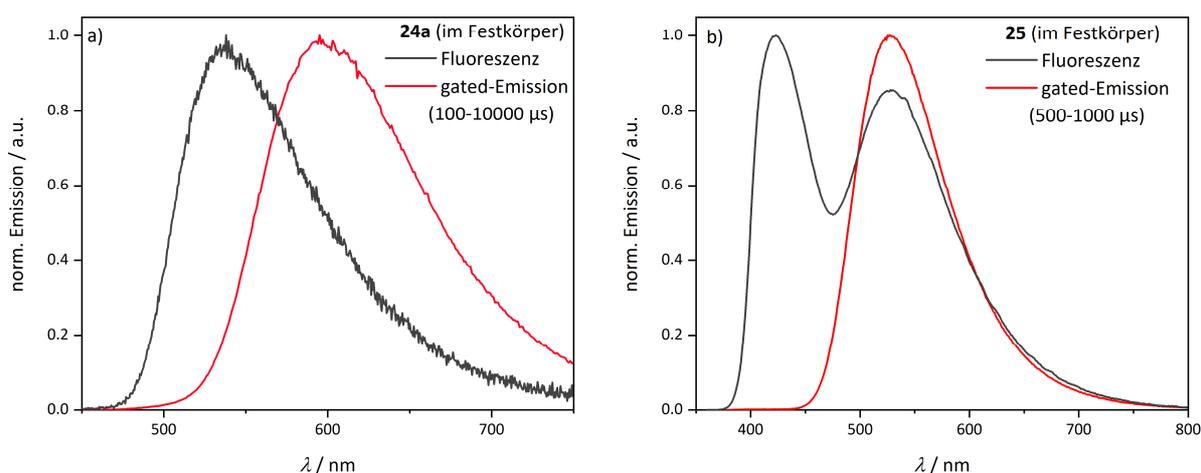


Abbildung 91. Fluoreszenzspektren (schwarz) und gated-Emissionsspektren (rot) von **a)** **24a** im Festkörper mit einer Detektionsverzögerung von 100 – 10000 μ s; **b)** von **25** im Festkörper mit einer Detektionsverzögerung von 500 – 1000 μ s ($T = 298$ K, λ_{exc} (**24a**) = 393 nm, λ_{exc} (**25**) = 320 nm).

Die Messungen der gated-Emission von **24a** im Festkörper mit einer Detektionsverzögerung von 100 μs zeigt eine rotverschobene Emissionsbande mit einem Emissionsmaximum von 595 nm (Abbildung 91a). Diese Bande wird einer Phosphoreszenz bei Raumtemperatur zugeordnet. Im „normalen“ Emissionsspektrum von **24a** verschwindet diese Phosphoreszenzbande vermutlich im breiten Ausläufer der Emissionsbande. **25** hingegen zeigt eine deutliche Trennung der Phosphoreszenz und Fluoreszenzbande (Abbildung 91b). Die gated-Emissionsmessung weist das bathochrome Maximum bei der „normalen“ Emission mit einem Maximum von 528 nm zusammen mit der Lebenszeit von 0.3 ms eindeutig als RTP-Erscheinung aus, da im gated-Emissionsspektrum bei einer Detektion nach 500 μs eine definierte Bande mit einem Emissionsmaximum von 528 nm auftritt die deckungsgleich mit der bathochromen Emissionsbande verläuft.

3.4.2.1.3.1.3 Charakterisierung von **24a**, **24b** und **25** in PMMA

Da OLED-Emitter in der Regel nicht als Feststoff, sondern in einem Polymerfilm eingebettet im Device vorliegen (Kapitel 2.2), wurden die photophysikalischen Eigenschaften von **24a**, **24b** und **25** in einem transparenten PMMA-Film untersucht (Abbildung 92). Hierbei zeigt sich, dass die Emissionsbanden und Emissionsmaxima mit 554 nm (**24a**), 552 nm (**24b**) und 436 nm bzw. 518 nm (**25**) ähnlich der Festkörperemission sind. Die Quantenausbeuten in PMMA sind jedoch mit 32 % (**24a**), 72 % (**24b**) und 76 % (**25**) deutlich höher als die Quantenausbeuten im Festkörper oder in Lösung.

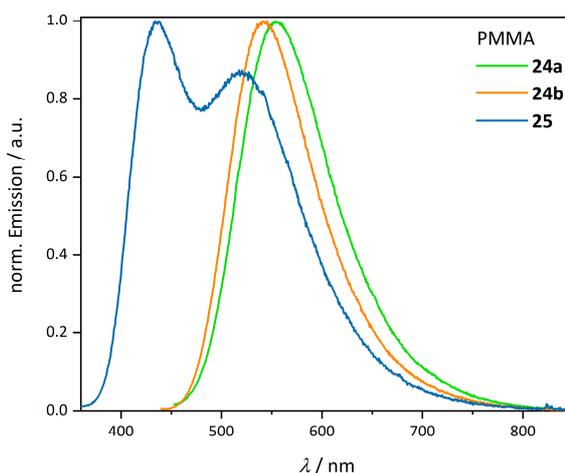


Abbildung 92. Emission von **24a**, **24b** und **25** in einer PMMA-Matrix ($T = 298\text{ K}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{24a}) = 420\text{ nm}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{24b}) = 420\text{ nm}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{25}) = 320\text{ nm}$).

Die ermittelten Fluoreszenzlebenszeiten bei 300 K und 80 K zeigen, dass alle drei Verbindungen Lebenszeiten im Nanosekundenbereich aufweisen (Abbildung 93, Abbildung 94). Die

Fluoreszenzlebenszeiten der Emission von **24a** betragen 9.08 ns bei 300 K und steigen auf 30.70 ns bei 80 K an. Vermutlich werden bei tiefen Temperaturen Abregungsprozesse des angeregten Zustands von **24a** eingefroren, die bei 300 K die Lebenszeit der Fluoreszenz senken. Die Fluoreszenzlebenszeiten von **24b** sind mit 8.83 ns bei 300 K und 7.89 ns bei 80 K sehr ähnlich, sodass im angeregten Zustand von **24b** vermutlich weniger Abregungsprozesse stattfinden können als in **24a**. Da Verbindung **25** ähnlich wie im Festkörper eine duale Emission zeigt, wurden zwei Lebenszeiten bei Detektion der jeweiligen Emissionsmaxima bestimmt. Trotz der Detektion bei den unterschiedlichen Maxima kann durch die Überlagerung beider Spektren wie schon im Festkörper nicht ausgeschlossen werden, dass bei der jeweiligen Einzelmessung die Lebenszeiten beider Spezies überlagert detektiert werden. Die ermittelte Fluoreszenzlebenszeiten von **25** bei 300 K und Detektion bei 436 nm betragen 2.32 ns und 5.53 ns. Ähnliche Werte können auch bei 80 K bestimmt werden. Hier betragen die Lebenszeiten 0.59 ns, 2.95 ns und 6.48 ns. Die Beschreibung der Abklingzeit bei 80 K durch drei Lebenszeitenparameter kann vermutlich auf den besseren Fit mit einem Residuum von 1.058 zurückgeführt werden. Der Fit der Abklingkurve bei 300 K weist hingegen ein Residuum von 1.205 auf. Die Lebenszeiten bei 300 K und 80 K und bei Detektion bei 518 nm liegen mit 9.58 ns und 10.30 ns in einem ähnlichen Bereich. Alle ermittelten Tieftemperatur-Fluoreszenzlebenszeiten von **24b** und **25** beschreiben vermutlich die gleiche Spezies wie die Fluoreszenzlebenszeiten bei 300 K (Abbildung 94, Tabelle 23).

Tabelle 23. Emissionsmaxima, Fluoreszenzquantenausbeuten, Detektionswellenlängen der Lebenszeitmessungen, Lebenszeiten bei 300 K und 80 K im Nanosekunden- und Mikrosekundenbereich sowie die experimentell bestimmten ΔE_{ST} -Werte ($c = 10^{-7}$ mol/L, λ_{exc} jeweils am bathochromsten Absorptionsmaximum) in PMMA.

	λ_{em} / nm	ϕ_f / %	λ_{gated} / nm	λ_{det} / nm	τ_1 / ns (χ^2)	τ_1^* / ns (χ^2)	τ_2 / μ s (χ^2)	τ_2^* / μ s (χ^2)	ΔE_{ST} (exp.) / eV
24a	554	32	566	554	9.08 (1.143)	30.70 (1.216)	33.65, 282.35 (1.139)	0.54 (1.084)	0.144
24b	552	72	563	552	8.83 (1.183)	7.89 (1.150)	0.45, 20.60 (0.940)	0.46 (0.931)	0.179
25	436, 518	76	552	436	2.32, 5.53 (1.205)	0.59, 2.95, 6.48 (1.058)	52.02, 357.80 (1.016)	0.44, 5.49, 83.03 (1.097)	0.645
				518	9.58 (1.111)	10.30 (1.266)	20.92, 180.03 (1.321)	0.45, 4.93 (1.085)	-

* T = 80 K

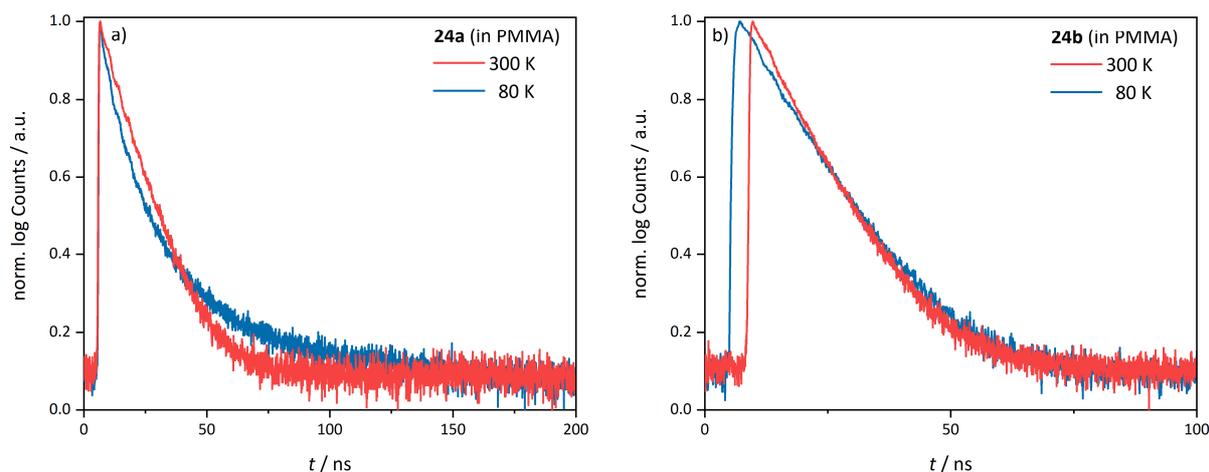


Abbildung 93. Fluoreszenzlebenszeiten von **a) 24a**; **b) 24b** bei jeweils 300 K (rot) und 80 K (blau) (EPL375 im TCSPC-Modus: $\lambda_{exc} = 372.2$ nm, λ_{det} (**24a**) = 554 nm, λ_{det} (**24b**) = 552 nm).

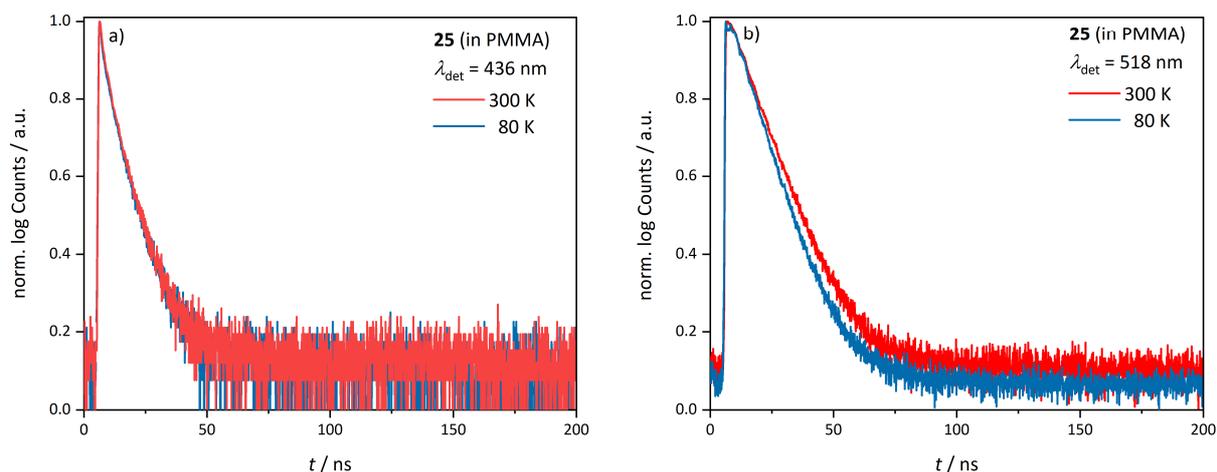


Abbildung 94. Fluoreszenzlebenszeiten von **a) 25** bei der Detektionswellenlänge $\lambda_{det} = 436$ nm; **b) 25** bei der Detektionswellenlänge $\lambda_{det} = 518$ nm jeweils bei 300 K (rot) und 80 K (blau) (EPL375 im TCSPC-Modus: $\lambda_{exc} = 372.2$ nm).

Ein anderes Verhalten kann bei Messung der langen Lebenszeiten im Mikrosekundenbereich bei 300 K und 80 K beobachtet werden. Ein erster Blick auf die Spektren von **24a**, **24b** und **25** zeigt, dass alle Verbindungen mindestens zwei Lebenszeiten aufweisen, und dass bei 300 K jeweils eine langlebige Emission vorliegt, die dann bei 80 K verschwindet. Dieses Verhalten ist ein erster Indikator für das Vorhandensein einer thermisch aktivierten langlebigen Emission. Die Lebenszeitmessung der Emission von **24a** kann bei 300 K durch zwei Zeitkonstanten von 33.65 μ s und 282.35 μ s beschrieben werden. Die beiden langen Lebenszeiten beschreiben somit möglicherweise TADF oder RTP. Eine verlässliche Zuordnung anhand der vorliegenden Messung ist jedoch nicht möglich. Bei 80 K beträgt die bestimmte Lebenszeit nur noch 0.54 μ s. **24a** zeigt in PMMA bei 80 K Phosphoreszenz, sodass die

bestimmte Lebenszeit von 0.54 μs dieser zugeordnet wird. Ein ähnliches Verhalten wird für **24b** in PMMA beobachtet. Hier betragen die Lebenszeiten bei 300 K 0.45 μs und 20.60 μs und sind somit deutlich kurzlebiger als die langlebige Emission von **24a** mit 282.35 μs . Bei 80 K kann für **24b** ebenfalls nur noch eine kurzlebige Lebenszeit von 0.46 μs bestimmt werden. Diese wird analog der oben geführten Diskussion einer Phosphoreszenz zugeordnet. Die Zuordnung der Lebenszeiten von **25** ist deutlich komplexer, da das Emissionsspektrum von **25** vermutlich aus zwei überlagerten Einzelspektren gebildet wird. Die Messung der Lebenszeiten von **25** bei 300 K und Detektion bei 436 nm ergibt Lebenszeiten von 52.02 μs und 357.80 μs . Bei Detektion bei 518 nm ergeben sich Lebenszeiten von 20.92 μs und 180.03 μs . Durch die Überlagerung der Einzelspektren können diese Lebenszeiten nicht verlässlich einem Emissionsprozess zugeordnet werden. Die Messungen der Lebenszeiten bei 80 K zeigen Lebenszeiten von 0.44 μs , 5.49 μs und 83.03 μs bei Detektion bei 436 nm und 0.45 μs und 4.93 μs bei Detektion bei 518 nm. Vermutlich beschreiben die Lebenszeiten von 0.44 μs und 0.45 μs sowie von 5.49 μs und 4.93 μs jeweils den Zerfall der gleichen Spezies (Abbildung 95, Abbildung 96).

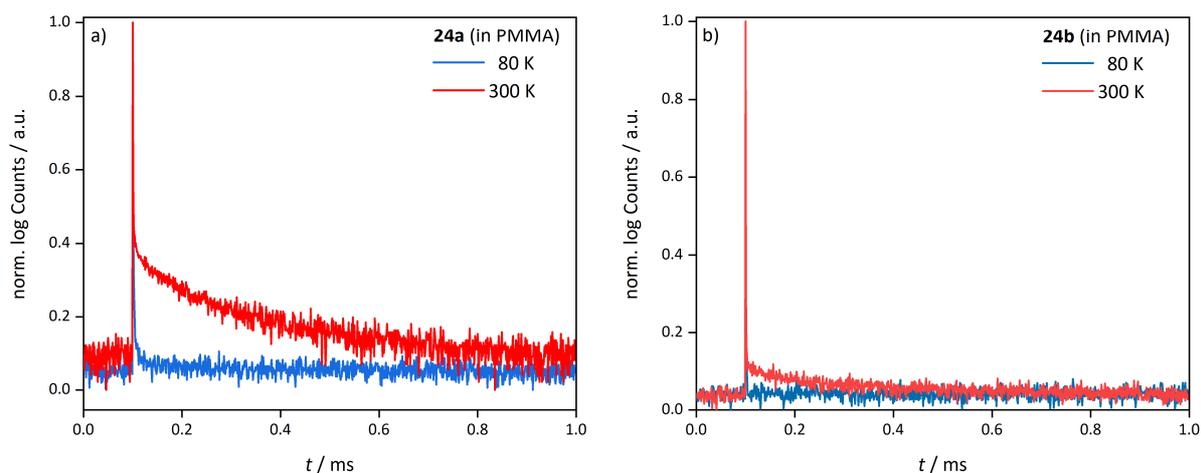


Abbildung 95. Emissionslebenszeiten von **a) 24a**; **b) 24b** bei jeweils 300 K (rot) und 80 K (blau) (EPL375 im MCS-Modus: $\lambda_{exc} = 372.2 \text{ nm}$, $\lambda_{det} (\mathbf{24a}) = 554 \text{ nm}$, $\lambda_{det} (\mathbf{24b}) = 552 \text{ nm}$).

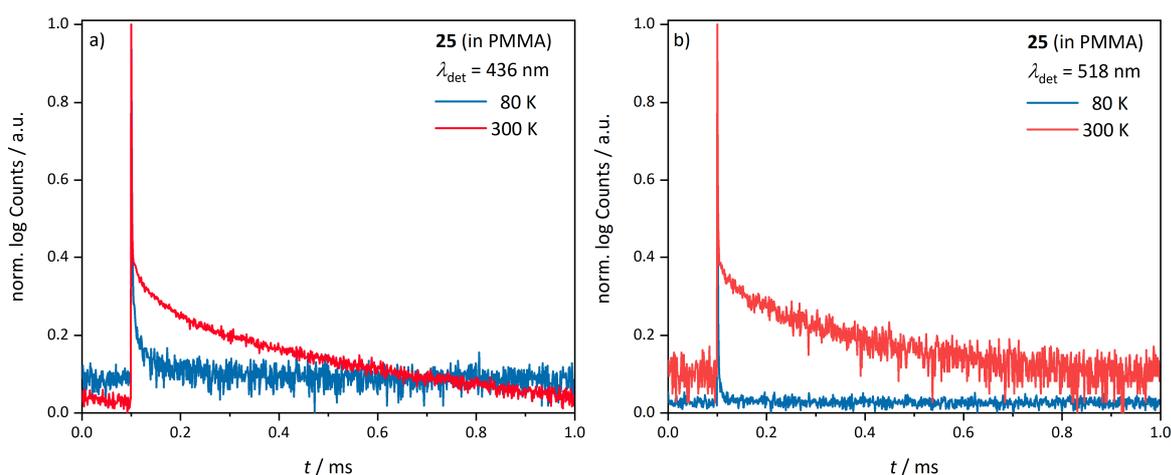


Abbildung 96. Emissionslebenszeiten von **a)** **25** bei der Detektionswellenlänge $\lambda_{det} = 436$ nm; **b)** **25** bei der Detektionswellenlänge $\lambda_{det} = 518$ nm jeweils bei 300 K (rot) und 80 K (blau) (EPL375 im MCS-Modus $\lambda_{exc} = 372.2$ nm).

Zur experimentellen Bestimmung der ΔE_{ST} -Werte von **24a**, **24b** und **25** in PMMA wurden die Fluoreszenzspektren bei 300 K und 80 K sowie die Phosphoreszenz bei 80 K der PMMA-Filme gemessen (Abbildung 97). Daraus ergeben sich der ΔE_{ST} -Werte von 0.144 eV (**24a**), 0.179 eV (**24b**) und 0.645 eV (**25**). Aufgrund des großen ΔE_{ST} -Werts erscheint **25** als effizienter TADF-Emitter unwahrscheinlich. **24a** und **24b** besitzen ΔE_{ST} -Werte < 0.100 eV und könnten infolgedessen vermutlich TADF-Eigenschaften besitzen.

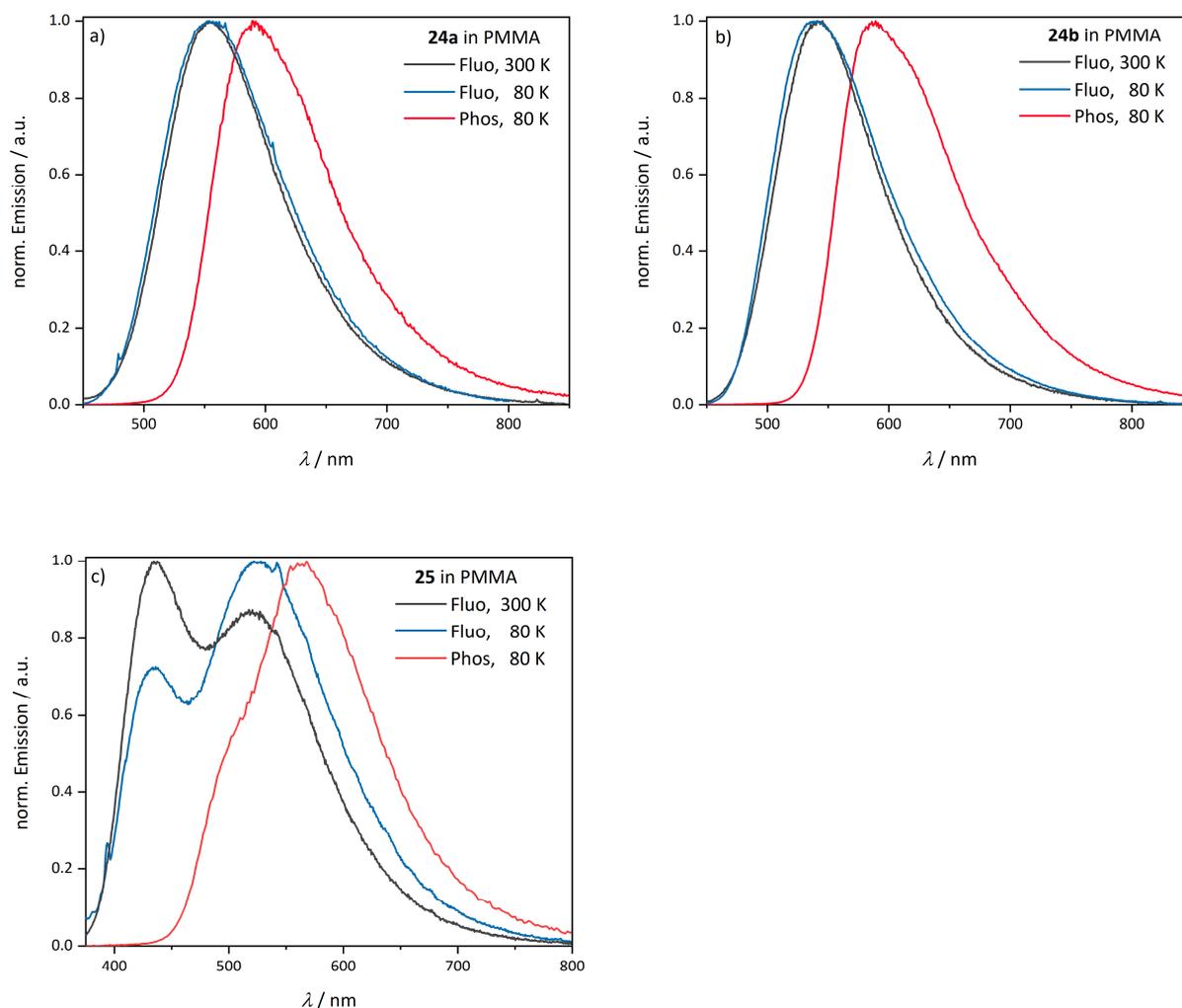


Abbildung 97. Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren bei 80 K und das Fluoreszenzspektrum bei 300 K **a)** von **24a**; **b)** von **24b**; **c)** von **25** in PMMA ($\lambda_{exc}(\mathbf{24a}, \mathbf{24b}) = 420 \text{ nm}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{25}) = 320 \text{ nm}$).

Zur genaueren Untersuchung des Ursprungs der langlebigen Emissionen von **24a**, **24b** und **25** in PMMA wurden gated-Emissionsspektren aufgenommen (Abbildung 98). Die gated-Emissionsspektren von **24a** und **24b** überlappen größtenteils mit den jeweiligen Fluoreszenzspektren. Die Emissionsmaxima der gated-Emission sind jedoch bathochrom verschoben. **24a** zeigt eine Verschiebung des Emissionsmaximums von 554 nm zu 566 nm während die Emissionsmaxima von **24b** von 552 nm zu 563 nm verschoben werden. Vermutlich zeigen **24a** und **24b** somit RTP und besitzen möglicherweise einen Anteil an TADF. Das gated-Emissionsspektrum von **25** überlappt nur mit dem langwelligen Bereich des Fluoreszenzspektrums von **25**. Ein Vergleich der gated-Emissionsbande mit der Phosphoreszenzmessung bei 80 K zur Bestimmung der ΔE_{ST} -Werte zeigt, dass die Tieftemperaturphosphoreszenz und die gated-Emissionsbande eine ähnliche Bandenform aufweisen, sodass **25** vermutlich bei Raumtemperatur Phosphoreszenz aufweist. Die

Emissionsmaxima betragen für die gated-Emission 552 nm und sind im Vergleich zum Phosphoreszenzmaximum von 564 nm hypsochrom verschoben.

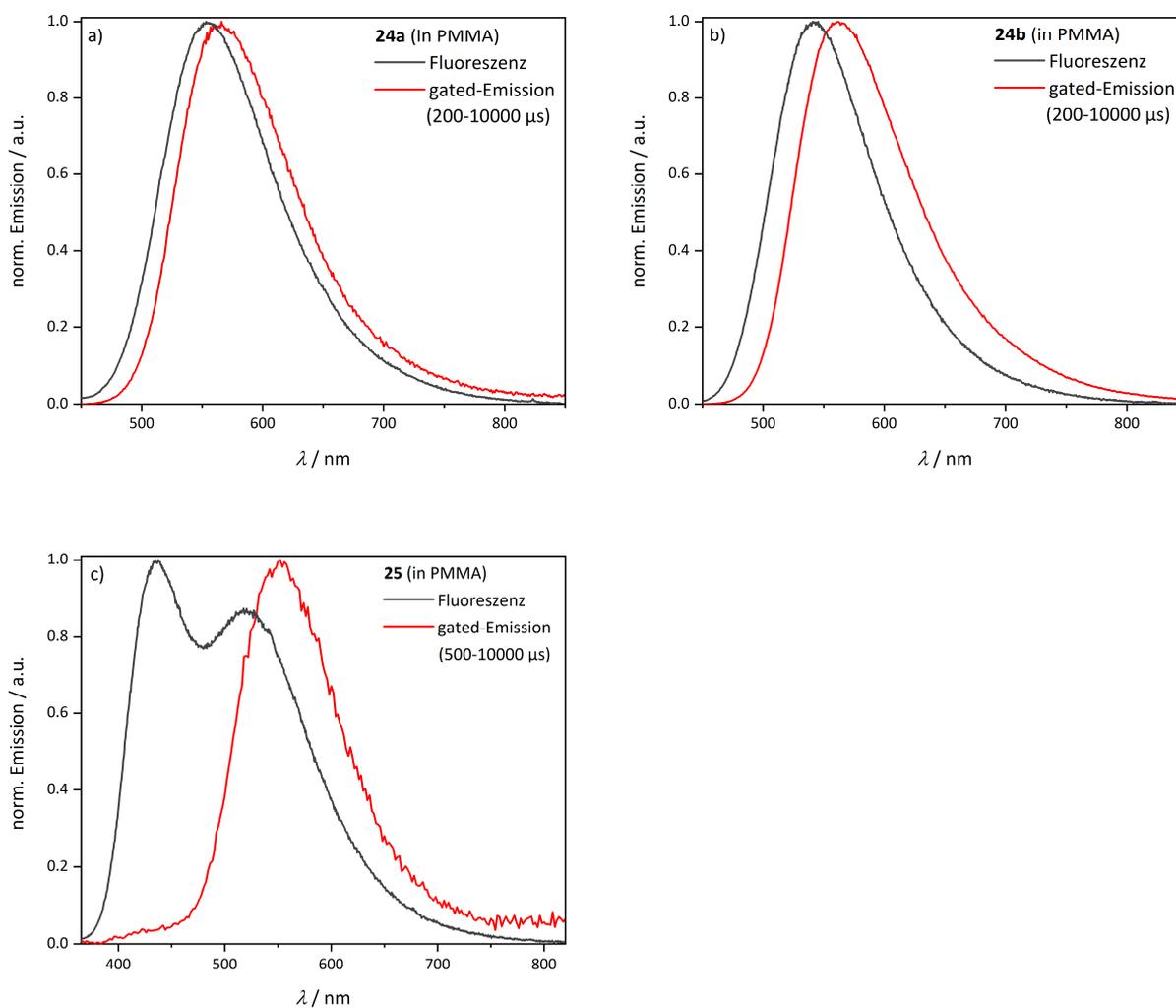


Abbildung 98. Fluoreszenzspektren (schwarz) und gated-Emissionspektren (rot) von **a) 24a** in PMMA mit einer Detektionsverzögerung von 200 μs; **b) 24b** in PMMA mit einer Detektionsverzögerung von 200 μs; **c) 25** in PMMA mit einer Detektionsverzögerung von 500 μs ($T = 298$ K, λ_{exc} (**24a**, **24b**) = 420 nm, λ_{exc} (**25**) = 320 nm).

3.4.2.1.3.2 Photophysikalische Charakterisierung von **26a** und **26b**

3.4.2.1.3.2.1 Charakterisierung von **26a** und **26b** in Lösung

Da die unsymmetrisch substituierten Verbindungen **26a** und **26b** durch den jeweils verwendeten Linker ein größeres konjugiertes π -System als Verbindung **24a** besitzen, wurden die Verbindungen **26a** und **26b** photophysikalisch untersucht. Durch den sterisch anspruchsvollen Xylol-Linker in **26b** sollte überdies durch die Verdrillung TADF-Eigenschaften induziert und mit Verbindung **24a** vergleichend diskutiert werden. Zunächst wurden die Absorptions- und Emissionsspektren von **26a** und **26b** in Toluol gemessen (Abbildung 99).

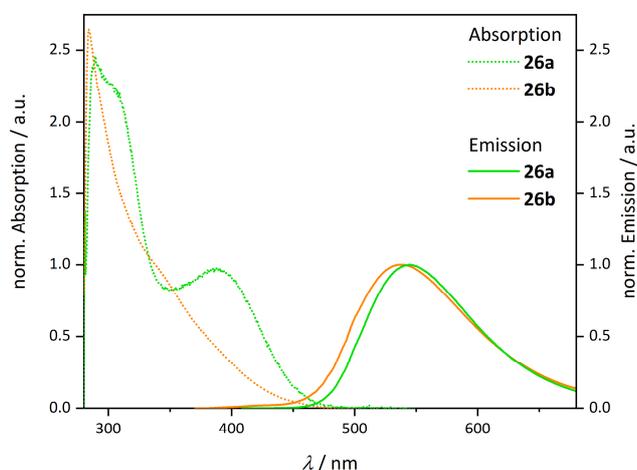


Abbildung 99. Absorptions- und Emissionsspektren von **26a** und **26b** in Toluol ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, λ_{exc} (**26a**, **26b**) = 350 nm).

Die Absorptionsspektren der Verbindungen **26a** und **26b** in Toluol liegen beide in einem Bereich von 290 – 480 nm, unterscheiden sich jedoch in der Anzahl und Lage der Absorptionsmaxima. Während das Spektrum der Verbindung **26a** einen ähnlichen spektralen Verlauf wie Verbindung **24a** mit zwei definierten Absorptionsmaxima bei 289 nm und 390 nm aufweist, zeigt Verbindung **26b** ein intensives Absorptionsmaximum bei 284 nm und eine Schulter bei 336 nm. Vermutlich nimmt die Intensität des CT-Übergangs von **26b** aufgrund der durch die Verdrillung hervorgerufenen geringeren Konjugation ab, sodass infolge des dadurch verringerten Absorptionskoeffizienten dieser längstwellige Übergang in der Flanke der Absorptionsbande um 284 nm liegt. Zur weiteren Verifizierung dieses Sachverhalts wurden die Absorptionsspektren von **26a** und **26b** quantenchemisch berechnet (TD-DFT, PBE0, 6-31G, PCM Toluol). Zwar werden bei der Rechnung die erhaltenen Absorptionsmaxima mit Werten von 476 nm für **26a** und 465 nm für **26b** stark überschätzt, jedoch kann anhand der berechneten Oszillatorstärken der Trend für die niedrigere

Oszillatorstärke des Übergangs von **26b** bestätigt werden. Für die berechnete Absorption von **26a** beträgt die Oszillatorstärke der längstwelligen Bande 0.173 und ist für **26b** mit 0.023 deutlich geringer. Der experimentell bestimmte Absorptionskoeffizient von **26a** bezieht sich auf das bathochrome Maximum und ist mit $6100 \text{ Lmol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ verhältnismäßig gering. Für die Schulter bei 336 nm von **26b** wurde kein experimenteller Absorptionskoeffizient bestimmt. Die Emissionsspektren der Verbindungen **26a** und **26b** ähneln sich stark und weisen jeweils ein Emissionsmaximum bei 544 nm für **26a** und 538 nm für **26b** auf. Das Emissionsmaximum der Verbindung **26a** ist aufgrund der geringeren Verdrillung im Molekül und der daraus resultierenden stärkeren Konjugation bathochrom gegenüber **26b** verschoben. Aufgrund des nicht klar definierbaren bathochromen Absorptionsmaximums bei 336 nm von **26b** wurden die Stokes-Verschiebungen von **26a** und **26b** für jeweils beide Absorptionsmaxima bestimmt. Sie betragen 16200 cm^{-1} für das hypsochrome Maximum und 7300 cm^{-1} für das bathochrome Maximum von **26a**. Anders als erwartet sind die Stokes-Verschiebungen von **26b** mit 16600 cm^{-1} und 11100 cm^{-1} größer als die Verschiebungen der unverdrillten Verbindung **26a**. Dieser Unterschied kann durch die ungenaue Bestimmung der bathochromen Absorptionsbande von **26b** hervorgerufen werden. Zusätzlich wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten von **26a** und **26b** bestimmt. **26a** hat mit 89 % eine deutlich größere Fluoreszenzquantenausbeute als **26b** mit 23 %. Die verringerte Fluoreszenzquantenausbeute von **26b** kann nach dem Fermis Goldener Regel mit einer kleineren strahlenden Ratenkonstante für verdrillte Systeme erklärt werden, da in **26b** der Überlapp der beteiligten Orbitale verringert wird.^[65] Darüber hinaus wurde die Fluoreszenzlebenszeit von **26b** in Toluol gemessen. Sie beträgt 10.87 ns (Tabelle 24).

Tabelle 24. Absorptions- und Emissionsmaxima von **26a** und **26b** in Toluol sowie der Absorptionskoeffizienten von **26a**, die Stokes-Verschiebungen und Fluoreszenzquantenausbeuten von **26a** und **26b** und die Fluoreszenzlebenszeit inklusive des Residuums von **26b** in Toluol $T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ mol/L}$, λ_{exc} (**26a**, **26b**) = 350 nm).

	$\lambda_{exc} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	λ_{em} / nm	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	$\phi_f / \%$	τ / ns (χ^2)	$\Delta E_{ST(\text{exp.})} / \text{eV}$
26a	289, 390	6100	544	16200, 7300	89*	-	0.029
26b	284, 336	-	538	16600, 11100	23**	10.87 (1.215)	0.008

*bestimmt mit Coumarin 6 in EtOH^[181] mit der Referenzmethode;^[182] **absolute Quantenausbeute

Die Messung der Emission von **26a** und **26b** in entgastem und in nicht entgastem Toluol zeigen, dass die Intensität der Emission durch das Entfernen von Sauerstoff in der Lösung und in der Atmosphäre über der Messlösung gesteigert werden kann. **26a** weist eine Intensitätssteigerung durch Entgasung

um 22 % auf. Die Emission von **26b** ist nach der Entgasung um 42 % intensiver (Abbildung 100). Mittels der Fluoreszenzlebenszeit und der Fluoreszenzquantenausbeute konnte nach Formel 13 die strahlende Ratenkonstante k_f von **26b** ermittelt werden. Mit Hilfe von Gleichung 8 kann aus der strahlenden Ratenkonstante, der Fluoreszenzquantenausbeute bei Anwesenheit des Sauerstoff-Löschers und der Diffusionskonstante k_q des Löschers in Toluol die Intensitätssteigerung durch Entfernen von Sauerstoff berechnet werden, wenn angenommen wird, dass der Sauerstoff den Singulett-Zustand löscht (Kapitel 2.3.1). Die somit ermittelte Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 29 %. Die tatsächlich gefundene Intensitätssteigerung um 42 % ergibt eine berechnete Quantenausbeute von 33 %. Dieser Wert liegt über den 29 % der ermittelten Quantenausbeute ohne Singulett-Löschung. Da der Messfehler bei der experimentellen Bestimmung der Quantenausbeute 10 % beträgt, kann aufgrund der ähnlichen Quantenausbeuten keine verlässliche Aussage zur Art des Emissions-Löschers durch Sauerstoff getroffen werden.

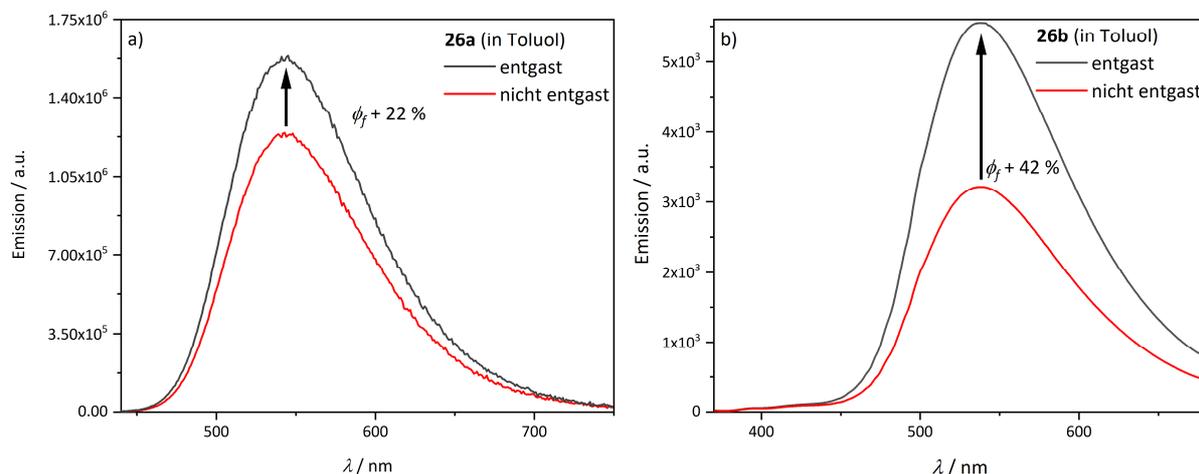


Abbildung 100. Emission von a) **26a** und b) **26b** in Toluol vor (rot) und nach (schwarz) Entfernen von Sauerstoff ($T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ mol/L}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{26a}, \mathbf{26b}) = 350 \text{ nm}$).

Die experimentelle Bestimmung der ΔE_{ST} -Werte von **26a** und **26b** in Toluol mittels Tieftemperaturmessungen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz sowie der Fluoreszenz bei Raumtemperatur (Abbildung 101) ergibt ΔE_{ST} -Werte von 0.029 eV (**26a**) und 0.008 eV (**26b**). Beide Werte liegen unterhalb von 0.100 eV (Kapitel 2.3) und können somit theoretisch bei Raumtemperatur, die durch einen rISC vermittelte, thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz zeigen. Wichtig hierfür ist neben der energetischen Nähe des Singulett- und Triplett-Zustandes außerdem eine niedrige Energiebarriere für ein effizientes rISC. Denkbar ist prinzipiell auch ein schnelles ISC, welches zu einer Raumtemperaturphosphoreszenz führen könnte. ^[183]

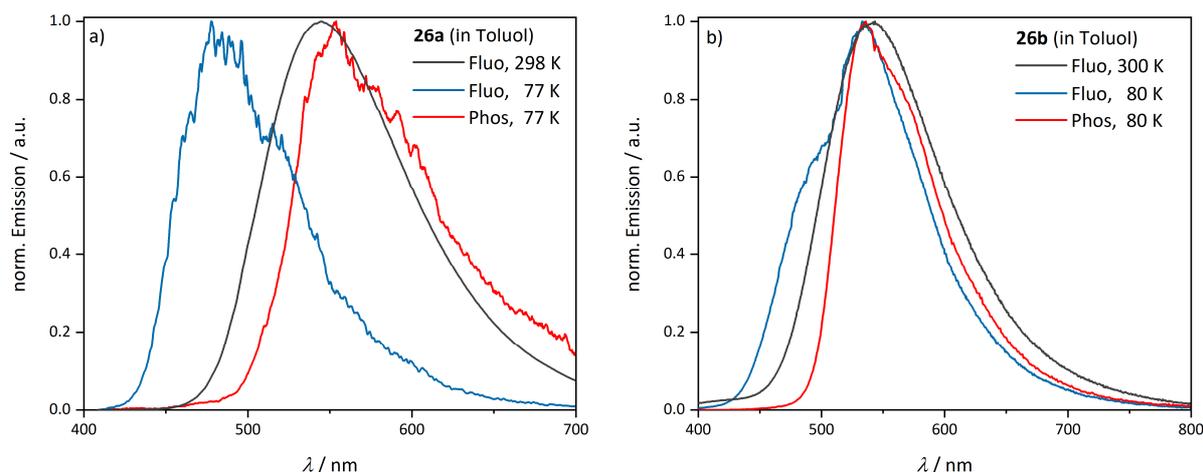


Abbildung 101. Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren bei 77 K und das Fluoreszenzspektrum bei 300 K **a)** von **26a**; **b)** von **26b** in Toluol ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, λ_{exc} (**26a**) = 388 nm, λ_{exc} (**26b**) = 350 nm).

3.4.2.1.3.2 Charakterisierung von 26a und 26b im Festkörper

Die Emission von **26a** und **26b** im Festkörper ist in Abbildung 102 dargestellt. Das Emissionsmaximum von **26a** ist mit 590 nm bathochrom zum Emissionsmaximum von **26b** mit 564 nm verschoben. Ursächlich hierfür ist die schwächere Konjugation aufgrund der stärkeren Verdrillung durch den Xylol-Linker in **26b**. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **26b** liegt bei 4 % und ist vermutlich durch Packungseffekte deutlich geringer als die Fluoreszenzquantenausbeute von **26a** mit 18 %. Die Fluoreszenzlebenszeiten von **26a** betragen 11.64 ns und 39.54 ns. Die Beschreibung der Fluoreszenzlebenszeit durch zwei Lebenszeitparameter zeigt, dass im angeregten Zustand vermutlich zwei Spezies vorliegen, die anschließend abgeregt werden. **26b** weist nur eine Fluoreszenzlebenszeit von 5.97 ns auf. Beide Verbindungen zeigen im Festkörper langlebige Emissionen. Bereits bei Betrachtung der Abklingkurven wird sichtbar, dass beide Kurven jeweils ein duales Abklingverhalten aufweisen. Die Bestimmung der Lebenszeiten ergibt 7.66 μ s und 58.40 μ s für **26a** und 19.66 μ s und 185.04 μ s für **26b**. **26a** und **26b** zeigen somit im Festkörper möglicherweise TADF oder thermisch aktivierte Raumtemperaturphosphoreszenz mit Lebenszeiten zwischen 58 – 185 μ s (Tabelle 25). Eine genaue Zuordnung der Art der Emission ist anhand der Lebenszeiten nicht möglich. Das Emissionsspektrum der gated-Emission von **26b** im Festkörper mit einer Emissionsverzögerung von 200 μ s zeigt allerdings einen zur direkten Fluoreszenz nahezu identischen spektralen Verlauf und ist ein Hinweis für TADF von **26b** im Festkörper (Abbildung 103).

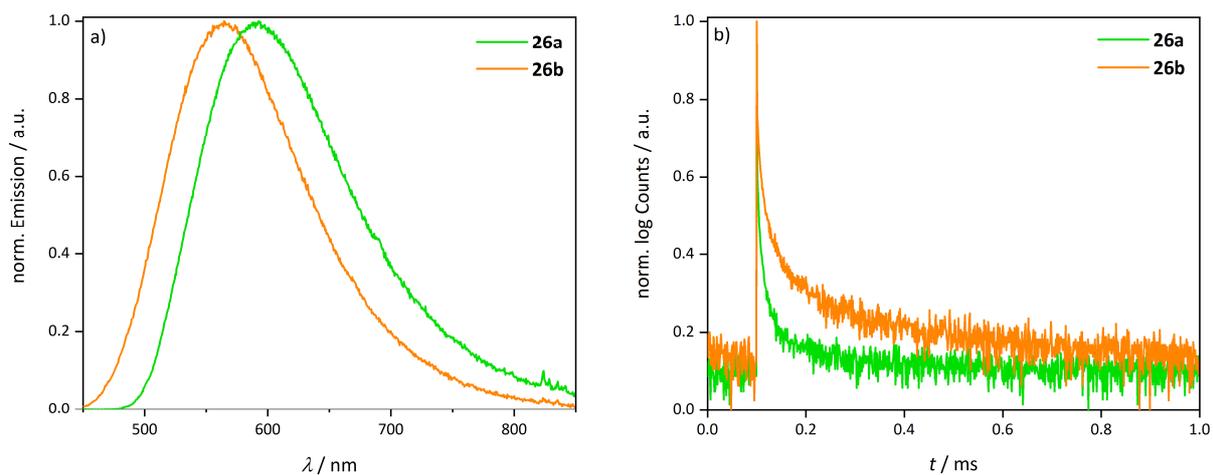


Abbildung 102. a) Normierte Festkörperemission von **26a** (grün) und **26b** (orange) ($T = 298$ K, λ_{exc} (**26a**) = 408 nm, λ_{exc} (**26b**) = 395 nm); b) Lebenszeit im Mikrosekundenbereich von **26a** (grün) und **26b** (orange) ($T = 298$ K, EPL375 im TCSPC-Modus: λ_{exc} (**26a**, **26b**) = 372.2 nm, λ_{det} (**26a**) = 590 nm, λ_{det} (**26b**) = 564 nm).

Tabelle 25. Emissionsmaxima, Fluoreszenzquantenausbeuten und Emissionslebenszeiten von **26a** und **26b** im Festkörper.

	λ_{em} / nm	$\phi_f / \%$	$\tau / \text{ns} (\chi^2)$	$\tau / \mu\text{s} (\chi^2)$
26a	590	18	11.64, 39.54 (1.057)	7.66, 58.40 (1.181)
26b	564	4	5.07 (1.328)	19.66, 185.04 (1.005)

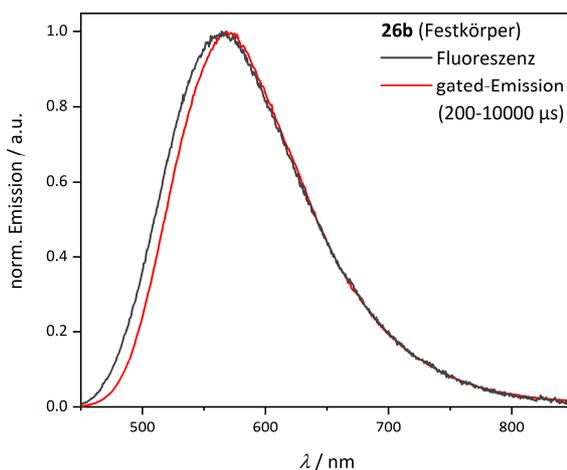


Abbildung 103. Fluoreszenz- (schwarz) und gated-Emissionsspektrum (rot) von **26a** im Festkörper mit einer Detektionsverzögerung von 200 μs ($T = 298$ K, λ_{exc} (**26b**) = 395 nm).

3.4.2.1.3.2.3 Charakterisierung von **26a** und **26b** in PMMA

Die Emission von **26a** und **26b** in PMMA ist im Vergleich zur Festkörperemission hypsochrom verschoben. Die Emissionsspektren sind in Abbildung 104a abgebildet. Das Emissionsmaximum von **26a** beträgt 572 nm und ist bathochrom zum Emissionsmaximum von **26b** mit 516 nm verschoben. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **26b** ist in PMMA deutlich größer als im Festkörper und beträgt 21 %. Auch in PMMA zeigt **26a** zwei Fluoreszenzlebenszeiten von 8.23 ns und 24.68 ns während für **26b** nur eine Fluoreszenzlebenszeit von 17.94 bestimmt werden kann. Beide Verbindungen zeigen jeweils langlebige Emissionen mit Lebenszeiten von 7.66 μ s und 58.40 μ s (**26a**) und 8.88 μ s und 86.86 μ s (**26b**) bei 300 K. Die Lebenszeiten bei 80 K sind mit 0.65 μ s (**26a**) und 0.44 μ s (**26b**) deutlich geringer und weisen darauf hin, dass die langlebigen Emissionen bei 300 K thermisch aktiviert sind (Abbildung 105, Tabelle 26). Da **26b** aufgrund der internen Verdrillung zwischen Donor und Acceptor ein wichtiges Designkriterium von TADF's erfüllt, wurde für **26b** in PMMA mittels Tieftemperaturmessungen der experimentelle ΔE_{ST} -Wert bestimmt (Abbildung 104b, Tabelle 26). Er beträgt 0.090 eV und liegt damit deutlich unter den 0.100 eV, die ein effizienter TADF-Emitter aufweisen sollte (Kapitel 2.3). Der kleine ΔE_{ST} -Wert und die langlebige Emission im μ s-Bereich bei 300 K, sowie das Verschwinden der langlebigen Emission bei tiefen Temperaturen deuten darauf hin, dass **26b** in PMMA TADF-Eigenschaften besitzen könnte.

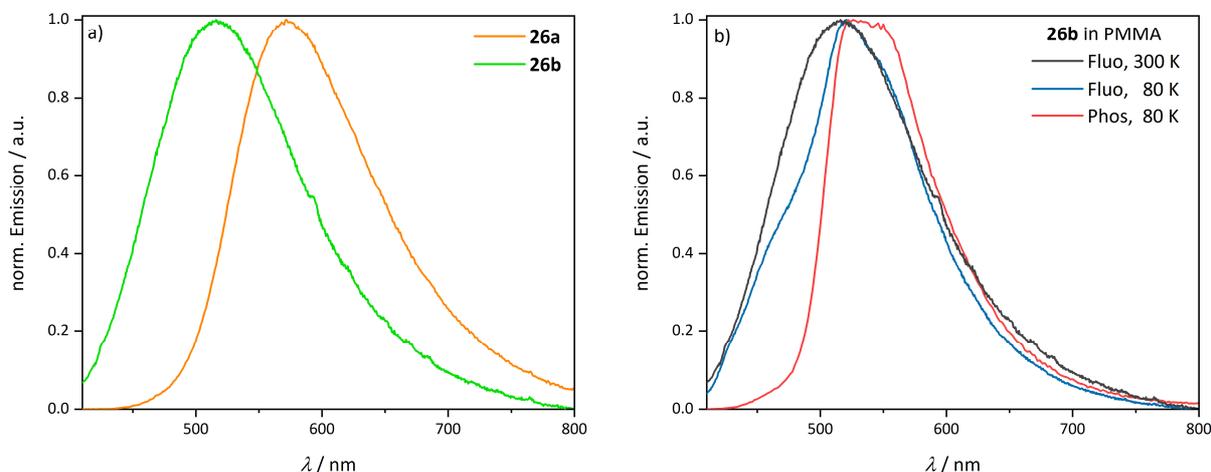


Abbildung 104. a) Emissionsspektren von **26a** (grün) und **26b** (orange) in PMMA ($T = 298$ K, λ_{exc} (**26a**, **26b**) = 350 nm); b) Fluoreszenz bei 300 K (schwarz) und 80 K (blau) und Phosphoreszenz bei 80 K (rot) von **26a** in PMMA (λ_{exc} (**26a**, **26b**) = 350 nm).

3.4.2.1.3.3 Photophysikalische Charakterisierung von 29a und 29b

3.4.2.1.3.3.1 Charakterisierung von 29a und 29b in Lösung

Zusätzlich wurden die Absorptions- und Emissionseigenschaften von **29a** und **29b** in Toluol untersucht (Abbildung 106, Tabelle 27). Dabei zeigt sich, dass sowohl die Absorptionsspektren mit Absorptionsmaxima von 298 nm und 300 nm für die hypsochrome Absorptionsbande und 393 nm für die bathochrome Absorptionsbande als auch die Emissionsspektren von **29a** und **29b** in Toluol mit Emissionsmaxima von 582 nm nahezu identisch sind. Auch die Quantenausbeuten mit 20 % für **29a** und 24 % für **29b** sowie die Fluoreszenzlebenszeiten von 6.47 ns für **29a** und von 6.13 ns für **29b** sind sehr ähnlich. Folglich hat die *N*-Substitution verschieden langer Alkylreste kaum einen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der Phenothiazin-3-dinitril-Chromophore in Lösung. Im Vergleich zur *N*-Anisyl-substituierten Verbindung **24a** zeigen **29a** und **29b** jedoch größere Stokes-Verschiebungen von 8300 cm⁻¹ im Vergleich zu **24a** mit 6900 cm⁻¹, sodass die Alkylreste von **29a** und **29b** vermutlich stärker die Faltung des Phenothiazins beeinflussen als der *intra*-stehende Anisylsubstituent von **24a**.

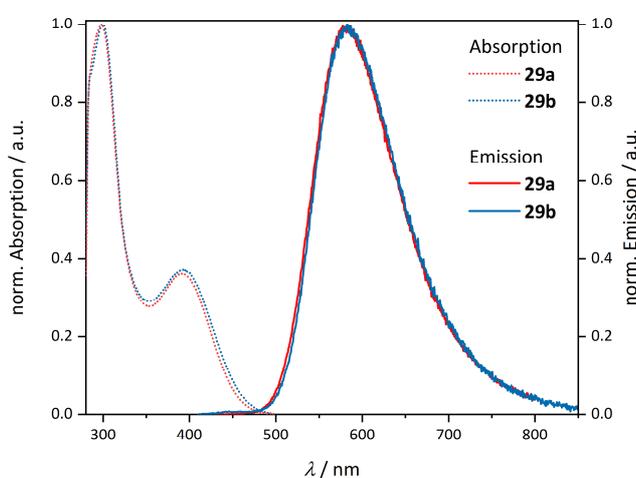


Abbildung 106. Absorptions- und Emissionsspektren von **29a** und **29b** in Toluol ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, $\lambda_{exc} = 410$ nm (**29a**), $\lambda_{exc} = 392$ nm (**29b**)).

Tabelle 27. Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die Absorptionskoeffizienten, Fluoreszenzquantenausbeuten und Fluoreszenzlebenszeiten inkl. des Residuums von **29a** und **29b** in Toluol ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, $\lambda_{exc} = 410$ nm (**29a**), $\lambda_{exc} = 392$ nm (**29b**)).

	$\lambda_{abs} / \text{nm} (\epsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	λ_{em} / nm	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	$\phi_f / \%$	τ / ns	χ^2
29a	298 (37000), 393 (14400)	582	8300	20	6.47	1.223
29b	300 (21400), 393 (8000)	582	8300	24	6.13	1.240

3.4.2.1.3.4 Fazit zu den Dinitril-Phenothiazine

Alle untersuchten 3-Dinitril-phenothiazine können reversibel oxidiert werden. Zudem zeigt sich, dass Verbindungen mit einem Linker zwischen Acceptor- und Donor-Einheit mehrfach reversibel oxidiert und sogar reduziert werden können.

Die Emissionsuntersuchungen der Verbindungen ohne Linker (**24a – b** und **25**) in Lösung zeigen den starken CT-Charakter der Emission anhand einer ausgeprägten positiven Emissionssolvatochromie und großen Stokes-Verschiebungen. Diese Effekte sind bei der unsymmetrisch substituierten Verbindung **24a** größer. Durch die herabgesenkte Donorstärke von **25** zeigt **25** weniger stark ausgeprägte Emissionssolvatochromie als **24a** und hypsochrom verschobene Emissionsspektren in Lösung. Alle drei Verbindungen haben geringe Fluoreszenzquantenausbeuten in Lösung, wobei **25** noch die mit Abstand größte Fluoreszenzquantenausbeute aufweist.

In entgastem Toluol zeigen alle drei Verbindungen gesteigerte Emissionsintensitäten. Unter Zuhilfenahme von Tieftemperaturmessungen bei 77 K wurden die experimentellen E_{ST} -Werte ermittelt. Sie sind > 0.2 eV und somit verhältnismäßig groß. Die beobachtbare hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz beim Abkühlen lässt jedoch vermuten, dass auch die Phosphoreszenz beim Abkühlen hypsochrom verschoben wird. Daraus resultierend sind die ermittelten E_{ST} -Werte nicht verlässlich, sodass noch andere Methoden zur Bestimmung dieser Werte hinzugezogen werden müssen. Quantenchemische Berechnungen untermauern die ΔE_{ST} -Werte von **24a – b** und weisen darauf hin, dass **25** in zwei möglichen *N-intra*-Konformationen vorliegen könnte. Der *N-intra-S-extra*- und der *N-intra-S-intra*-Konformation.

Diese beiden Konformationen treten möglicherweise auch im Festkörper und in PMMA auf, denn hier zeigt **25** zwei deutlich voneinander separierte Emissionsbanden, welche unterschiedliche Emissionseigenschaften besitzen. Die bathochrome Emissionsbande kann mithilfe von gated-Emissionsmessungen des Festkörpers und in PMMA einer Phosphoreszenz zugeordnet werden, da die hypsochrome Emissionsbande und die Phosphoreszenzbande identisch sind. Ob die beiden Emissionsbanden von einem Konformer oder von zwei Konformeren hervorgerufen werden, kann jedoch anhand der Experimente nicht eindeutig geklärt werden.

Alle drei Verbindungen sind im Festkörper mechanochrom und zeigen eine bathochrome Verschiebung der Emissionsfarbe beim Zerreiben.

Sowohl im Festkörper als auch in PMMA weisen alle drei Verbindungen lange Lebenszeiten im μ s-Bereich auf. Der Ursprung der langlebigen Emission kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Die gated-Emissionsspektren von **24a – b** im Festkörper und in PMMA überlappen jeweils über einen großen Bereich mit dem Fluoreszenzspektrum. Da sie jedoch nicht deckungsgleich sind, kann eine TADF-Aktivität nicht verlässlich festgestellt oder ausgeschlossen werden.

Die Verbindungen **26a** und **26b** unterscheiden sich von **24a** durch eine Linkerfunktionalität zwischen der Donor- und Acceptoreinheit. In **26a** wurde ein Phenyllinker eingebaut, während durch den Xylollinker in **26b** eine größere Verdrillung zwischen Acceptor und Donor hervorgerufen wird.

Im Vergleich zu **24a** zeigen **26a – b** hypsochrom verschobene Absorptions- und Emissionsspektren sowie gesteigerte Fluoreszenzquantenausbeuten in Lösung.

In entgastem Toluol weisen auch **26a – b** einen starken Anstieg der Emissionsintensität auf. Die Intensitätssteigerung der Emission von **26b** ist im Vergleich zu **26a** jedoch deutlich größer.

Mittels Tieftemperaturmessungen wurden die ΔE_{ST} -Werte in Toluol experimentell bestimmt. Auffällig ist, dass nur die Fluoreszenz von **26a** bei tiefen Temperaturen stark hypsochrom verschoben wird. Die untersuchten Emissionen von **26b** überlagern über einen großen Bereich, sodass der bisher in dieser Arbeit kleinste ΔE_{ST} -Wert von 0.008 eV für **26b** in Toluol ermittelt werden konnte. Der ΔE_{ST} -Wert von **26a** ist mit 0.029 eV ebenfalls verhältnismäßig gering.

Im Festkörper zeigen **26a – b** im Vergleich zu **24a** bathochrom verschobene Emissionsmaxima. Zudem können für **26b** lange Lebenszeiten im μs -Bereich gefunden werden. Mit Hilfe von gated-Emissionsmessungen kann gezeigt werden, dass die langlebige Emission und die normale Fluoreszenz deckungsgleiche Emissionsspektren aufweisen. **26a** ist daher vermutlich TADF-aktiv, da mehrere zuvor beschriebene Kriterien eines TADF-Emitters erfüllt werden.

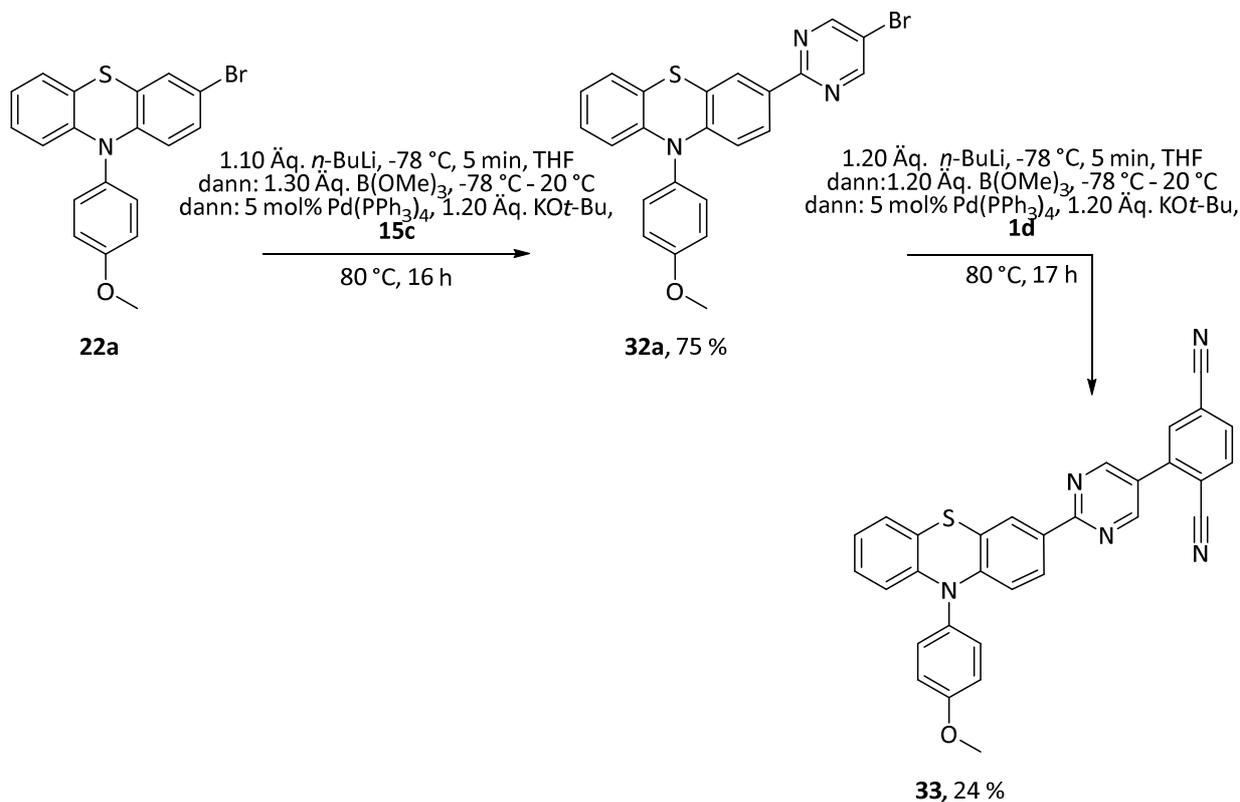
In PMMA zeigen **26a – b** im Vergleich zu **24a** hypsochrom verschobene Emissionen mit deutlich gesteigerten Fluoreszenzquantenausbeuten. Zudem kann für **26b** auch in PMMA ein kleiner ΔE_{ST} -Wert von 0.09 eV ermittelt werden. Die Untersuchung der Emissionslebenszeiten zeigt, dass die Emission eine Lebenszeit im μs -Bereich aufweist, sodass **26b** vermutlich auch in PMMA TADF-aktiv ist.

Abschließend wurden die Absorptions- und Emissionseigenschaften von **29a – b** untersucht. Beide Verbindungen weisen jeweils einen aliphatischen Substituenten in *N*-Position des Phenothiazins auf. Im Vergleich zu **24a** wird die Emission deutlich bathochrom verschoben, sodass der Einsatz von aliphatisch substituierten Phenothiazinen zur Konstruktion effizienter blauer TADF-Emitter wenig geeignet scheint. Allerdings zeigen **29a – b** im Vergleich zu **24a** deutlich gesteigerte Fluoreszenzquantenausbeuten.

3.4.2.2 Pyrimidin-Acceptor-Chromophore

3.4.2.2.1 Synthese und Struktur

Klassische Donor-Acceptor-TADFs werden oftmals über substituierte Phenylenbrücken verlinkt.^[5] TADF-Verbindungen mit heterocyclischen Linkern sind selten und wurden zuvor nicht systematisch untersucht.^[81] Aus diesem Sachverhalt folgend wurde die Verwendung eines Pyrimidin-Linkers untersucht. Hierzu wurde der Pyrimidin-verlinkte Phenothiazin-Pyrimidin-Dinitril-Chromophor **33** (Donor-Linker-Acceptor-Motiv) synthetisiert. Die Synthese erfolgte ausgehend von 3-Brom-*N*-anisylphenothiazin (**22a**). Dieses wurde zunächst in einer BLEBS-Sequenz (Kapitel 3.2.1.1) mit 5-Brom-2-iodpyrimidin (**15a**) in 75 % Ausbeute zu der unter Tageslicht stark lumineszierenden Verbindung **32a** umgesetzt. Eine weitere BLEBS-Sequenz mit 2-Iodterephthalnitril lieferte den Chromophor **33** in 24 % Ausbeute. (Schema 32).



Schema 32. Synthese von **32a** und **33** ausgehend von **22a**.

Die Struktur der Verbindung **32a** wurde analog den zuvor beschriebenen Analytik-Methoden (Kapitel 3.4.2.1.1.2) aufgeklärt und durch eine Röntgenkristallstruktur bestätigt (Abbildung 107). Sie veranschaulicht überdies die *N*-intra-Konformation der 3-acceptorsubstituierten Phenothiazine.

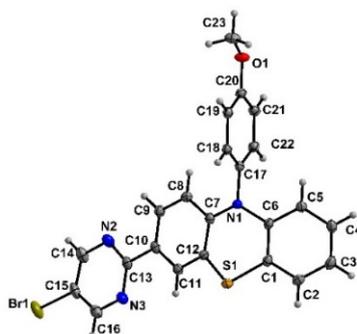
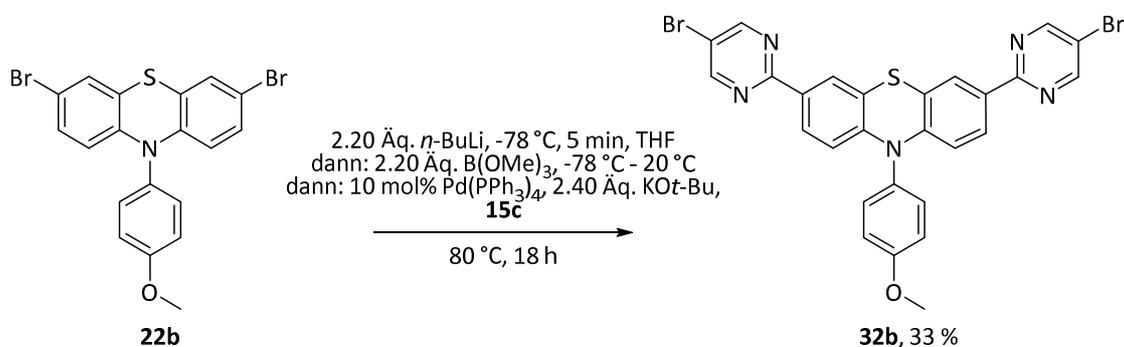


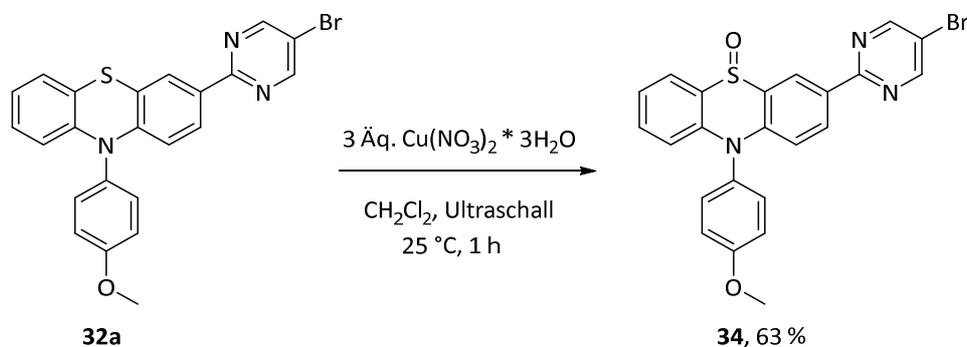
Abbildung 107. Mittels Röntgenstrukturanalyse erstellte Struktur von **32a**.

Darüber hinaus konnte die BLEBS-Sequenz (Kapitel 3.2.1.1) ausgehend von 3,7-Dibrom-*N*-anislyphenothiazin (**22b**) zur Synthese des doppelt pyrimidinsubstituierten Systems **32b** ausgeweitet werden. Die Ausbeute der Synthese betrug 33 % (Schema 33).



Schema 33. Synthese von **32b** ausgehend von **22b**.

Zusätzlich wurde ausgehend von Verbindung **32a** durch Oxidation mit Kupfernitrat-Trihydrat der Sulfoxid-Chromophor **34** in 63 % Ausbeute synthetisiert (Schema 34, Kapitel 3.3.3.1.1). Durch Einführen der Sulfoxidfunktionalität sollte die Donorstärke des Phenothiazins herabgesenkt und so ein hypsochromer Shift in der Emission hervorgerufen werden (Kapitel 3.4.2.1.3.1.1).



Schema 34. Oxidation von **32a** zu **34**.

3.4.2.2 Elektrochemische Eigenschaften

Mittels cyclovoltammetrischer Messungen wurden die Oxidationspotentiale der Verbindungen **32a**, **32b** und **33** bestimmt (Abbildung 108). Hierbei zeigt sich, dass **32a** zweimal und **32b** und **33** jeweils einmal reversibel oxidiert werden können. **32b** und **33** zeigen jedoch beide bei ca. 1.4 – 1.5 V ein angedeutetes zweites Oxidationspotential. Das erste Oxidationspotential von **32a** und **33** betragen beide 760 mV. Damit ist das erste Oxidationspotential von **32a** deutlich kathodisch gegen das zweite Oxidationspotential von **32a** (1290 mV) und das erste Oxidationspotential von **32b** (820 mV) verschoben. Die identischen Oxidationspotentiale von **32a** und **33** zeigen, dass das Oxidationspotential maßgeblich vom Phenothiazin und nicht vom elektronenziehenden Acceptor beeinflusst wird. Vermutlich findet somit der reversible Oxidationsprozess in allen drei Verbindungen am elektronenreichen Phenothiazin statt.

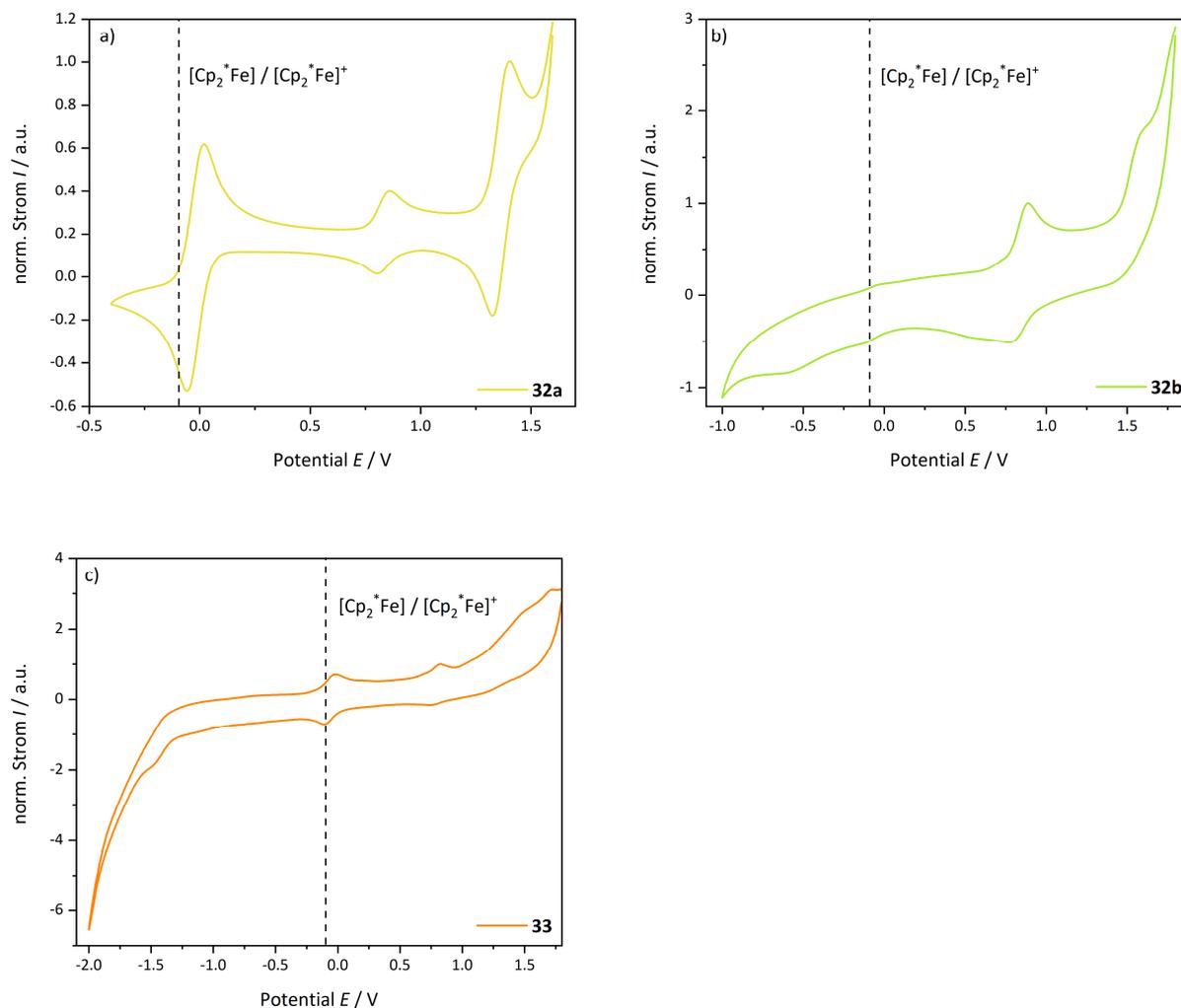


Abbildung 108. Cyclovoltammogramm von **a) 32a**; **b) 32b**; **c) 33**; ($E_0^{0/+1} = 760$ mV (**32a**), $E_0^{-1/+2} = 1290$ mV (**32a**), $E_0^{0/+1} = 820$ mV (**32b**), $E_0^{0/+1} = 760$ mV (**33**), gemessen in Dichlormethan bei $T = 298$ K mit 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 100$ mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, vs. Decamethylferrocen (DMF) $[\text{Cp}^*\text{Fe}]/[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$ mit $E_0^{0/+1} = 95$ mV).^[102]

3.4.2.2.3 Photophysikalische Untersuchung der 3-Pyrimidin-Phenothiazine

3.4.2.2.3.1 Charakterisierung von **32a**, **32b** und **33** im Festkörper

Da die Verbindungen **32a**, **32b** und **33** augenscheinlich bei Bestrahlung mit UV-Licht im Festkörper lumineszieren, wurden Emissionsspektren im Festkörper aufgenommen (Abbildung 109, Abbildung 110).

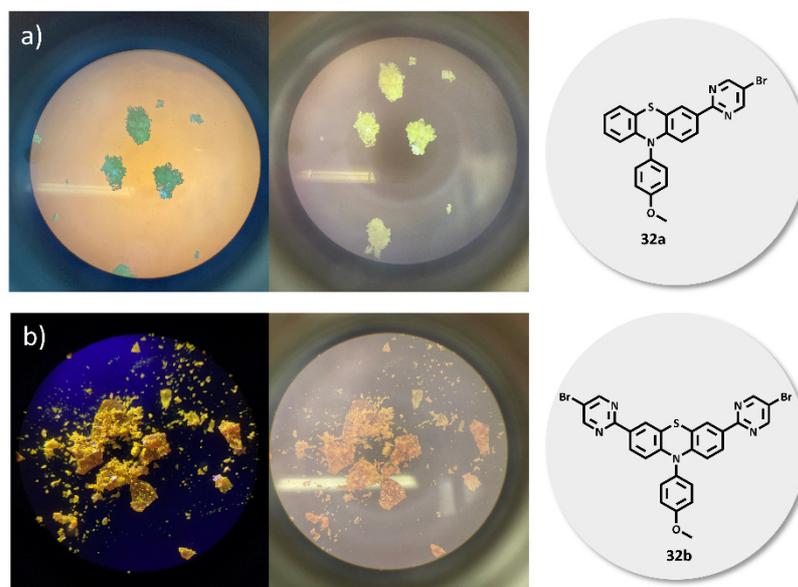


Abbildung 109. Mikroskopische Aufnahmen von **32a** – **b** im Festkörper **a)** unter UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365$ nm, unten); **b)** unter Mikroskopierlicht (oben) sowie die dazugehörigen Strukturformeln.

Zur Anregung wurde jeweils die Wellenlänge gewählt, die dem am stärksten bathochrom verschobenen Absorptionsmaximum in Lösung entspricht. Wie erwartet verschiebt sich das Emissionsmaximum bathochrom von 506 nm für Verbindung **32a** durch die Erweiterung des konjugierten π -Systems von **32b** zu 544 nm und durch das Anbinden des stark elektronenziehenden Dicyanosubstituenten in **33** weiter bathochrom zu 591 nm. Zusätzlich zu den Emissionsspektren wurden die Fluoreszenzlebenszeiten und Quantenausbeuten von **32a**, **32b** und **33** bestimmt. Die Fluoreszenzlebenszeiten betragen für die unsymmetrisch substituierten Verbindungen **32a** und **33** jeweils 8.26 ns und 7.07 ns. **32b** weist eine geringere Lebenszeit von 2.27 ns auf. Die Quantenausbeuten sinken mit der bathochromen Verschiebung der Emission von 14 % für **32a** zu 9 % für **32b** auf unter 1 % für **33** (Tabelle 28). Während der Emissionsmessungen von **32b** konnte beobachtet werden, dass bei Verringerung der Anregungswellenlänge auf 300 nm eine zweite schwache Emissionsbande bei 427 nm auftritt. Zur näheren Untersuchung der dualen Emission bei 3-Pyrimidin-Phenothiazinen (Kapitel 3.4.2.2.3.2).

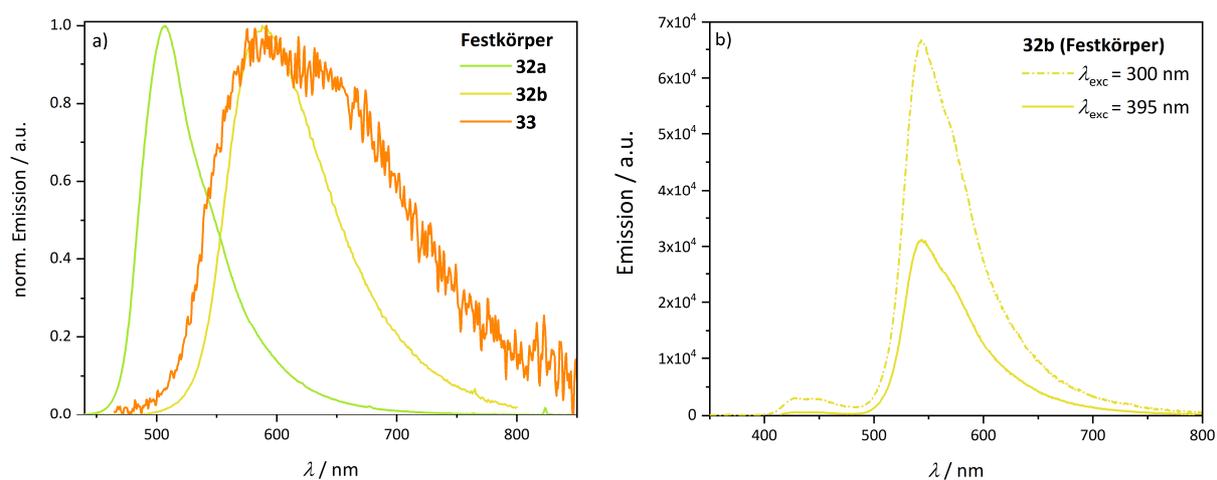


Abbildung 110. a) Normierte Festkörperemissionsspektren von **32a**, **32b** und **33** ($T = 298$ K, λ_{exc} (**32a**) = 400 nm, λ_{exc} (**32b**) = 395 nm, λ_{exc} (**33**) = 440 nm); b) Emissionsspektren von **32b** im Festkörper bei Anregung mit 300 nm und 395 nm ($T = 298$ K).

Tabelle 28. Festkörperemissionsmaxima, Lebenszeiten und Quantenausbeuten von **32a**, **32b** und **33** ($T = 298$ K, λ_{exc} (**32a**) = 400 nm, λ_{exc} (**32b**) = 395 nm, λ_{exc} (**33**) = 440 nm, EPL375 im TCSPC-Modus: $\lambda_{exc} = 372.2$ nm).

	λ_{em} / nm	τ / ns	$\phi_f / \%$
32a	506	8.26 (1.802)	14
32b	544	2.27 (1.118)	9
33	591	7.07 (1.068)	< 1

3.4.2.2.3.2 Charakterisierung von **32a**, **32b** und **33** in Lösung

Alle drei Verbindungen **32a**, **32b** und **33** sind stark tageslichtlumineszent, sodass die photophysikalischen Eigenschaften näher untersucht wurden. Hierzu wurden Absorptions- und Emissionsspektren von **32a**, **32b** und **33** in Toluol aufgenommen (Abbildung 111).

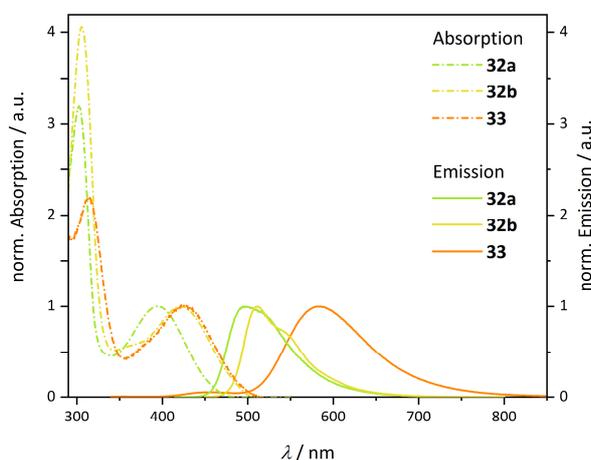


Abbildung 111. Absorptions- und Emissionsspektren von **32a**, **32b** und **33** in Toluol ($T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ mol/L}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{32a}) = 395 \text{ nm}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{32b}) = 420 \text{ nm}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{33}) = 424 \text{ nm}$).

Wie bereits bei den 3-Dinitril-Acceptor-Phenothiazinen gezeigt (Kapitel 3.4.2.1.3.1.1), weist die symmetrisch substituierte Verbindung **32b** aufgrund des größeren konjugierten π -Systems bathochrom gegenüber **32a** verschobene Absorptions- und Emissionsmaxima auf. Das Absorptionsmaximum von **32b** beträgt 422 nm und 395 nm für **32a** (Tabelle 29). Im Vergleich dazu ist das Absorptionsmaximum der acceptorsubstituierten Verbindung **33** nur unwesentlich weiter bathochrom zu 426 nm verschoben. Der bathochrome Shift kann mit einem stärkeren CT-Charakter, sowie dem vergrößerten konjugierten π -System von **33** erklärt werden. Die Absorptionskoeffizienten der bathochromsten Absorptionsbande liegen zwischen $11100 - 23100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und liegen in derselben Größenordnung wie die Absorptionskoeffizienten der anderen 3-Acceptor-Phenothiazine (3.4.2.1). Die Untersuchung der Emissionseigenschaften zeigt, dass auch die Emissionsmaxima von **32b** mit 510 nm und von **33** mit 582 nm bathochrom zum Emissionsmaximum von **32a** mit 499 nm verschoben sind. Diese Beobachtung ist konträr zur Verschiebung der Emissionsmaxima der Dinitril-Acceptor-Verbindungen **24a** und **24b**. Die daraus resultierenden Stokes-Verschiebungen von 5300 cm^{-1} für **32a**, 4100 cm^{-1} für **32b** und 6700 cm^{-1} für **33** folgen jedoch dem erwarteten Trend, dass unsymmetrisch substituierte Verbindungen sowie Verbindungen mit einem stärkeren Acceptor jeweils einen stärkeren CT-Charakter besitzen. Zusätzlich zu den Emissionsspektren wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten und die Fluoreszenzlebenszeiten von **32a**, **32b** und **33** in Toluol bestimmt. Allgemein betrachtet sind die

Quantenausbeuten sehr hoch und erreichen mit Werten von 45 % für **32a**, 73 % für **32b** und 61 % für **33** teilweise ähnliche Werte wie etablierte Fluoreszenzstandards wie Coumarin 6 in Ethanol mit 78 % Quantenausbeute. ^[181] Die ermittelten Fluoreszenzlebenszeiten zwischen 5.52 – 7.12 ns liegen im typischen Größenordnungsbereich der direkten Fluoreszenz.

Tabelle 29. Absorptions- und Emissionsmaxima, Absorptionskoeffizienten, berechnete Emissionsmaxima, Stokes-Verschiebungen, Fluoreszenzlebenszeiten und Fluoreszenzquantenausbeuten von **32a**, **32b** und **33** in Toluol ($T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ mol/L}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{32a}) = 395 \text{ nm}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{32b}) = 420 \text{ nm}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{33}) = 424 \text{ nm}$).

	$\lambda_{abs} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{abs}(\text{ber.}) / \text{nm}$	λ_{em} / nm	$\lambda_{em}(\text{ber.}) / \text{nm}$	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	$\tau / \text{ns} (\chi^2)$	$\phi_f / \%$
32a	395 (11100)	392	499	521	5300	7.12 (1.134)	45
32b	422 (10800)	419	510	547	4100	5.52 (1.102)	73
33	426 (23100)	495	582	-	6700	6.09 (1.159)	61

32a und **33** weisen bei Anregung mit höherenergetischer Strahlung duale Emissionsspektren auf. Hierbei liegt das bathochrome Emissionsmaximum des dualen Emissionsspektrums jeweils bei derselben Wellenlänge wie das Emissionsmaximum bei Anregung mit niederenergetischer Strahlung und weist denselben spektralen Verlauf auf. Für **32a** ergeben sich bei Anregung mit 250 nm zwei Emissionsmaxima von jeweils 289 nm und 497 nm. **33** zeigt bei Anregung Emissionsmaxima bei 458 nm und 581 nm. Durch Variation der Anregungswellenlänge verändert sich die Intensität der beiden Emissionsbanden, sodass durch die Einstellung der Anregungswellenlänge Mischfarben der Emission erreicht werden können. Die hypsochrome Emissionsbande, welche bei Anregung mit höherenergetischer Strahlung sichtbar wird, kann möglicherweise einer S_2 -Emission zugeordnet werden. Obwohl die Fluoreszenz in der Regel aus dem niedrigsten angeregten Singulett-Zustand erfolgt, sind einige Systeme bekannt und untersucht, die der Kasha-Regel nicht folgen. ^[184]

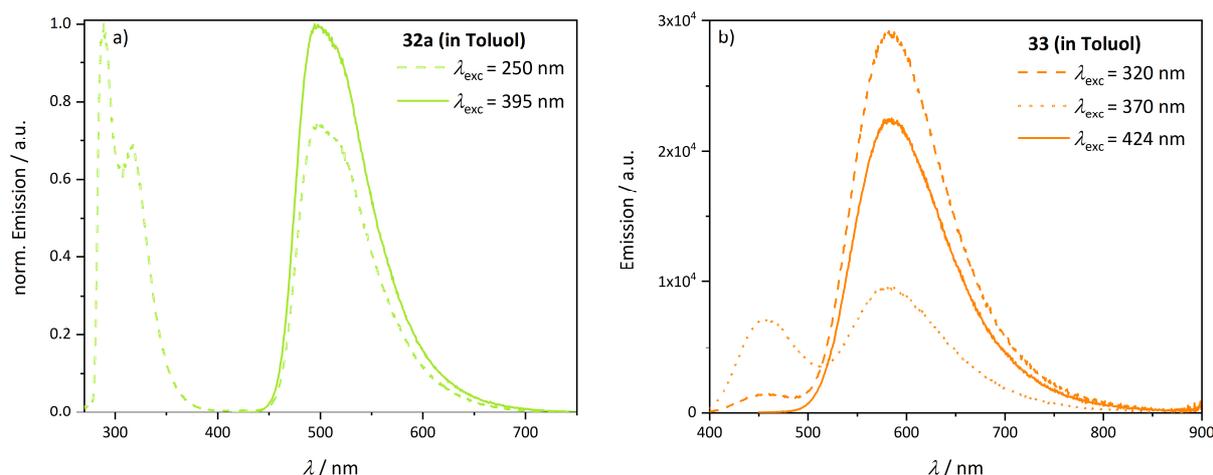


Abbildung 112. Emission bei verschiedenen Anregungswellenlängen von **a) 32a**; **b) 33** in Toluol ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L).

Die Absorptions- und Emissionsspektren von **32a** und **32b** wurden in Cyclohexan, Toluol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Ethanol gemessen (Abbildung 113). Hierbei zeigt sich, dass die Verbindungen **32a** und **32b** in den unterschiedlichen Lösungsmitteln jeweils sehr ähnliche Absorptionsspektren mit zwei Absorptionsmaxima aufweisen. Die längstwelligen Absorptionsmaxima von **32a** liegen im Bereich zwischen 391 – 395 nm und weisen Absorptionskoeffizienten zwischen 6800 – 11800 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf. Die längstwelligen Absorptionsmaxima von **32b** sind aufgrund des größeren konjugierten π -Systems in **32b** im Vergleich zu **32a** bathochrom zu 419 – 422 nm verschoben. Auch die Absorptionskoeffizienten von **32b** sind größer und liegen im Bereich zwischen 10800 – 16800 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die Emissionsspektren von **32a** und **32b** zeigen teilweise positive Emissionssolvatochromie und deuten damit auf einen hohen CT-Charakter der Emission hin. In Cyclohexan weisen die Emissionsspektren von **32a** und **32b** eine Bandenstruktur mit jeweils zwei Emissionsmaxima bei 471 nm und 499 nm (**32a**) bzw. bei 495 nm und 530 nm (**32b**) auf. Auch in Toluol ist das längstwellige Emissionsmaximum als Schulter im Emissionsspektrum von **32a** und **32b** sichtbar. Weiter bathochrom verschoben erscheinen die Emissionsmaxima von **32a** in Dichlormethan (512 nm), Tetrahydrofuran (521 nm) und Ethanol (533 nm) sowie von **32b** in Dichlormethan (520 nm), in Tetrahydrofuran (522 nm) und in Ethanol (533 nm). Daraus ergeben sich berechnete Stokes-Verschiebungen von 4300 – 6700 cm^{-1} (**32a**) und 3700 – 5000 cm^{-1} (**32b**). Die Stokes-Verschiebungen von **32a** sind im Vergleich zu **32b** größer und weisen auf einen größeren CT-Charakter der Emission von **32a** hin (Tabelle 30).

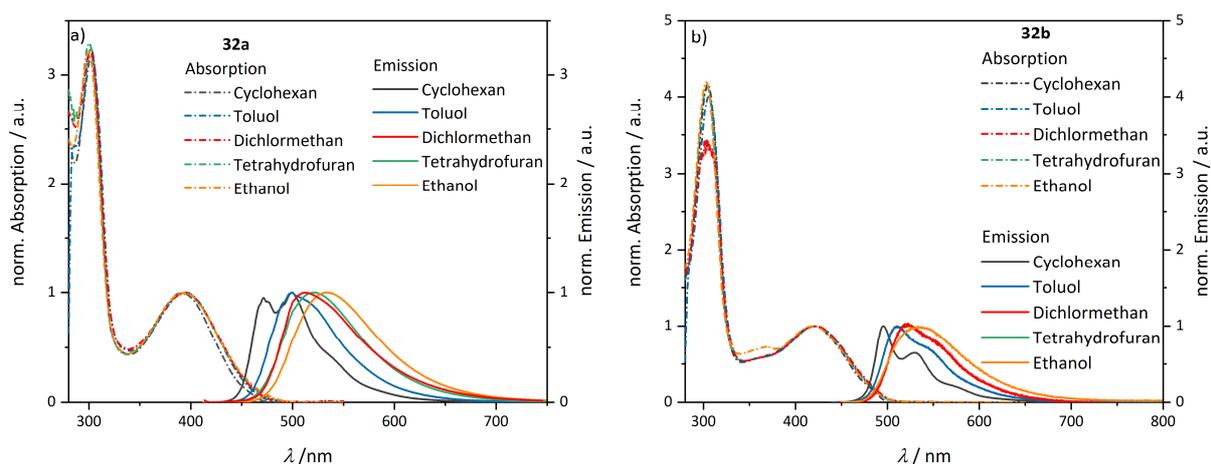


Abbildung 113. Absorptionsspektren (gestrichelte Linien) und Emissionsspektren (durchgezogene Linien) von **a) 32a**; **b) 32b** in Cyclohexan (schwarz), Toluol (blau), Dichlormethan (rot), Tetrahydrofuran (grün) und Ethanol (orange) ($T = 298\text{ K}$, $c = 10^{-7}$, λ_{exc} = jeweils das am stärksten bathochrom verschobene Absorptionsmaximum).

Tabelle 30. Absorptions- und Emissionsmaxima, Absorptionskoeffizienten und die berechneten Stokes-Verschiebungen von **32a** und **32b** in Cyclohexan, Toluol, Tetrahydrofuran, Dichlormethan und Ethanol ($T = 298\text{ K}$, $c = 10^{-7}$, λ_{exc} = jeweils bathochromstes Absorptionsmaximum).

32a	$\lambda_{abs} / \text{nm} (\epsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	λ_{em} / nm	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$
Cyclohexan	391(11300)	471, 499	4300, 5500
Toluol	395 (11100)	499	5300
Tetrahydrofuran	394 (10200)	521	6200
Dichlormethan	395 (11800)	512	5800
Ethanol	393 (6800)	533	6700
32b	$\lambda_{abs} / \text{nm} (\epsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	λ_{em} / nm	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$
Cyclohexan	419 (16200)	495, 530	3700, 5000
Toluol	422 (10800)	510	4100
Tetrahydrofuran	422 (13000)	522	4700
Dichlormethan	420 (11800)	520	4600
Ethanol	422 (16800)	533	5000

Zur Abschätzung der Stabilisierung der S_1 -Zustände mit CT-Charakter in polaren Lösungsmitteln wurde die Änderung des Dipolmoments $\Delta\mu$ mittels einer Lippert-Mataga-Auftragung untersucht. ^[185] Hierbei werden die Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_s$ in Cyclohexan, Toluol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Ethanol gegen die Orientierungspolarisierbarkeit Δf der verschiedenen Lösungsmittel aufgetragen (Abbildung 114, Tabelle 31). Die Steigung einer Geraden durch die

Messpunkte der Auftragung von **32a** und **32b** deutet an, dass **32a** eine größere Änderung des Dipolmoments $\Delta\mu$ zugeschrieben werden kann.

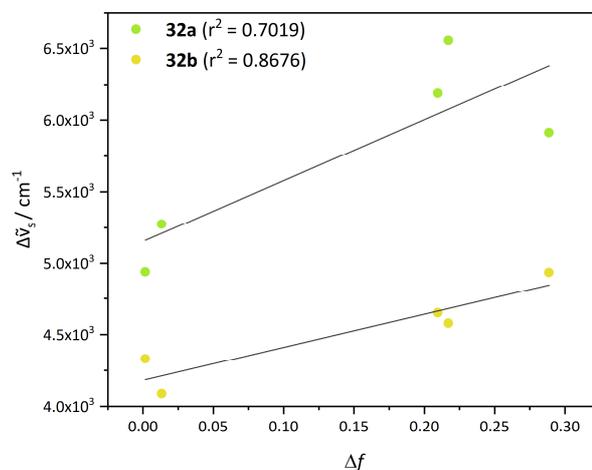


Abbildung 114. Stokes-Verschiebungen von **32a** (grün) und **32b** (gelb) gegen die Orientierungspolarisierbarkeit Δf von Cyclohexan (-0.00165), Toluol (0.01324), Tetrahydrofuran (0.20957), Dichlormethan (0.21710) und Ethanol (0.28859).^[186]

Unter Verwendung von Gleichung 20 ergibt sich mittels der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r und des Brechungsindex n des jeweiligen Lösungsmittels die Orientierungspolarisierbarkeit Δf .^[63]

$$\Delta f = \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (20)$$

Die Stokes-Verschiebung korreliert linear mit dem Quadrat der Änderung des Dipolmoments im Grundzustand (μ_G) und im angeregten Zustand (μ_A) nach Gleichung 21.^[63]

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = \frac{2\Delta f}{4\pi\epsilon_0 h c a^3} (\mu_A - \mu_G)^2 + \text{const.} \quad (21)$$

Dabei ist ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ As} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), h ist die Planck'sche Konstante ($6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) und c beschreibt die Lichtgeschwindigkeit ($2.9979 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$). Der Parameter a gibt den Onsager-Radius wieder. Dieser ist definiert als der Radius der gelösten Moleküle.^[187] Die Onsager-Radien wurden aus den geometrieoptimierten Strukturen der zuvor durchgeführten DFT-Berechnungen bestimmt (CAM-B3LYP/6-31G**). Hierbei wurde näherungsweise von einem sphärischen Dipol ausgegangen. Die ermittelten Onsager-Radien betragen 10.263 \AA (**32a**) und 10.264 \AA (**32b**) (bestimmt zwischen Acceptor und Phenothiazin). Der Radius von **32b** wurde zur Berechnung der Änderung des Dipolmoments zuvor halbiert, da aufgrund der Symmetrie im Molekül, die sich aus der doppelten Acceptorsubstitution ergibt, die Ladungsverschiebung zu beiden Acceptoren ähnlich ausfallen sollte. Daraus ergeben sich die berechneten Dipolmomente von 21 D

($7.11 \cdot 10^{-29}$ C·m) für **32a** und 7 D ($2.35 \cdot 10^{-29}$ C·m) für **32b**. Wird hingegen der Onsager-Radius des gesamten Moleküls **32b** zur Berechnung verwendet ergibt sich eine Dipolmoment von 20 D ($6.66 \cdot 10^{-29}$ C·m) für **32b**. Obwohl die Änderung des Dipolmoments durch diese Methode möglicherweise deutlich überschätzt wird, zeigt sie, dass das unsymmetrisch substituierte Phenothiazine **32a** eine ausgeprägtere Änderung des Dipolmoments und damit einen ausgeprägteren CT-Charakter besitzt als das symmetrisch substituierte System **32b**. Somit ist das Auftreten von TADF in **32a** vermutlich wahrscheinlicher als in **32b**.

Tabelle 31. Parameter der Lippert-Mataga-Auswertung. ^[186]

	Brechungsindex n_{20}^D	Permittivität ϵ_r	Δf
Cyclohexan	1.426	2.0	-0.00165
Toluol	1.496	2.4	0.01324
Dichlormethan	1.424	9.1	0.21710
Tetrahydrofuran	1.405	7.8	0.20957
Ethanol	1.361	24.3	0.28859

3.4.2.2.3.3 TADF-Untersuchung

32a und **32b** wurden zusätzlich auf mögliche TADF-Eigenschaften untersucht. Hierzu wurden zunächst die Intensitätsunterschiede der Emission in entgastem und nicht-entgastem Toluol betrachtet (Abbildung 115). In entgastem Toluol zeigen **32a** und **32b** jeweils eine Steigerung der Emissionsintensität um 23 % (**32a**) und 19 % (**32b**). Aus der in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Methode zur Überprüfung der möglichen Singulett-Löschung durch Sauerstoff ergibt sich nach Gleichung 8 für **32a** eine Steigerung der Quantenausbeute von 39 % zu 45 % und für **32b** eine Steigerung von 73 % zu 82 %. Die beobachteten Steigerung der Quantenausbeuten betragen 51 % (**32a**) und 96 % (**32b**) und übersteigen damit die berechneten Quantenausbeuten ohne Singulett-Löschung. Da die berechneten und die gefundenen Quantenausbeuten ohne Sauerstoff jedoch in beiden Fällen sehr nahe beieinander im Bereich des Messfehlers von 10 % liegen, kann keine verlässliche Aussage bezüglich einer möglichen Triplett-Löschung gemacht werden.

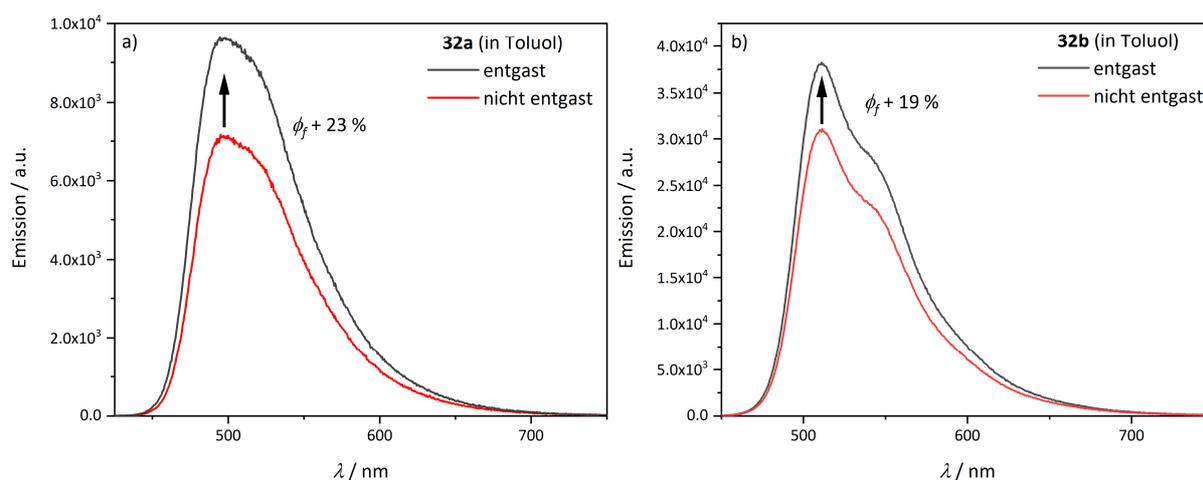


Abbildung 115. Emission von **32a** (a) und **32b** (b) in Toluol vor (rot) und nach (schwarz) Entfernen von Sauerstoff ($T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ mol/L}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{32a}) = 395 \text{ nm}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{32b}) = 420 \text{ nm}$).

Zusätzlich wurden die experimentellen ΔE_{ST} -Werte von **32a** und **32b** in Toluol unter Zuhilfenahme von Phosphoreszenzmessungen bei 80 K bestimmt (Abbildung 116). Die Messungen der Fluoreszenz von **32a** und **32b** bei 80 K und 300 K unterscheiden sich in der Lage ihrer Emissionsmaxima kaum, sodass eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz, und damit auch der Phosphoreszenz, durch eingefrorene Schwingungsrelaxation im Toluolglas vermutlich sehr gering ist. Dies bedingt, dass die experimentellen ΔE_{ST} -Werte von **32a** und **32b** in Toluol einen kleineren Messfehler aufweisen sollten als Verbindungen, bei denen eine starke hypsochrome Verschiebung beim Abkühlen beobachtet werden kann. Die experimentell bestimmten ΔE_{ST} -Werte in Toluol betragen 0.29 eV (**32a**) und 0.41 eV (**32b**) und sind somit für ein effizientes rISC zu groß. Die Phosphoreszenz bei 80 K von **32a**

und **32b** zeigt jeweils ein hypsochromes, geringer intensives zweites Emissionsmaximum bei ca. 495 nm (**32a**) und ca. 518 nm (**32b**). Möglicherweise stammt diese zweite Phosphoreszenzbande jeweils von einem anderen Konformer von **32a** und **32b** oder ist ein Fluoreszenzartefakt. Aus der hypsochromen Lage der zweiten Emissionsbande ergibt sich eine deutlich höhere Zustandsenergie des möglichen Konformers, sodass im Falle einer konformationsbedingten zweiten Phosphoreszenzbande die ΔE_{ST} -Werte des Konformers deutlich kleiner sein müssten. Das mögliche Konformer könnte demnach TADF-Eigenschaften besitzen.

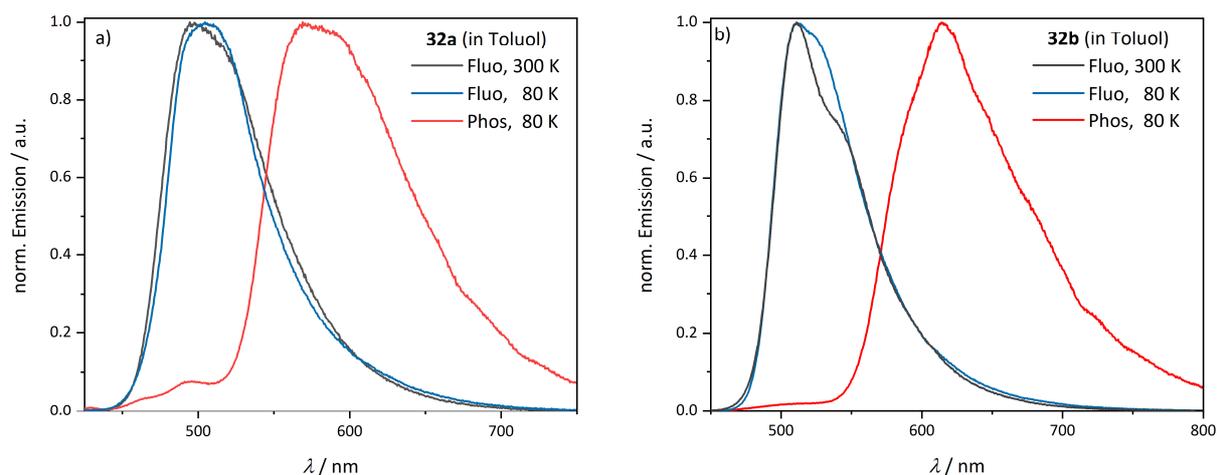


Abbildung 116. Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren bei 80 K und das Fluoreszenzspektrum bei 300 K **a)** von **32a**; **b)** von **32b** in Toluol ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, λ_{exc} (**32a**) = 395 nm, λ_{exc} (**32b**) = 420 nm).

3.4.2.2.3.4 Protonierungsstudie

Die Verbindungen **32a**, **32b** und **33** sind in Dichlormethan gelöst jeweils durch Zugabe von Trifluoressigsäure protonierbar. Mittels anschließender Zugabe von Triethylamin ist die Protonierung reversibel. Anhand von **32a** wird nachfolgend das Protonierungsverhalten der 3-Pyrimidin-Phenothiazine exemplarisch diskutiert. In Abbildung 117 ist die augenscheinliche Absorptionsfarbe sowie die Emission einer neutralen Dichlormethanlösung von **32a** (Blindprobe), einer Lösung nach Zugabe von Trifluoressigsäure und anschließend Triethylamin sowie Lösungen mit steigendem Säuregehalt abgebildet. Auffällig ist bereits augenscheinlich, dass mit der Zunahme der Säuremenge die Absorptionsfarbe bathochrom verschoben wird, während die Emission bereits bei niedrigem Säuregehalt augenscheinlich vollständig gelöscht wird. Durch die Zugabe von Triethylamin kann **32a** wieder vollständig deprotoniert und die ursprünglichen Absorptions- und Emissionseigenschaften zurückerhalten werden. Die spektroskopische Untersuchung der unprotonierten und deprotonierten Lösungen zeigt, dass sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsspektren beider Lösungen identisch sind. Die Reversibilität ist somit als vollständig zu bewerten.

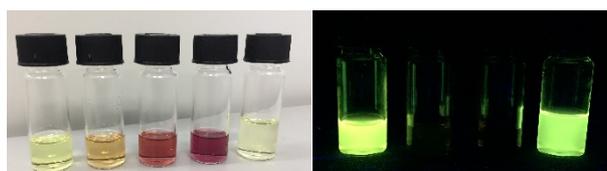


Abbildung 117. Augenscheinliche Absorptionsfarbe (linkes Foto) und Emission (rechtes Foto) einer Blindprobe (jeweils ganz links), bei zunehmendem Säuregehalt der Lösung (von links nach rechts) sowie einer Probe nach Zugabe von Trifluoressigsäure und Triethylamin (jeweils ganz rechts).

Zur Bestimmung des pK_s -Werts von **32a** wurden die Absorptionsspektren von **32a** in Dichlormethan bei verschiedenen pH-Werten gemessen (Abbildung 118a). Aus dem Schnittpunkt der beiden Titrationskurven (Auftragung des pH-Werts gegen die jeweils längstwellige korrigierte Absorption der protonierten und unprotonierten Spezies) kann der pK_s -Wert graphisch ermittelt werden. Da am Halbäquivalenzpunkt der pH-Wert gleich dem pK_s -Wert ist, erhält man direkt den pK_s -Wert.^[188] Der so ermittelte pK_s -Wert von **32a** in Dichlormethan beträgt 5.94. Der Pyrimidin-Substituent von **32a** ist damit durch das elektronendonierende und stabilisierende Phenothiazin deutlich basischer als das unsubstituierte Pyrimidinium-Ion mit einem pK_s -Wert von 1.3. Der augenscheinliche Farbverlauf der Lösungen von **32a** bei Erhöhung der Säuremenge ist in Abbildung 119 gezeigt.

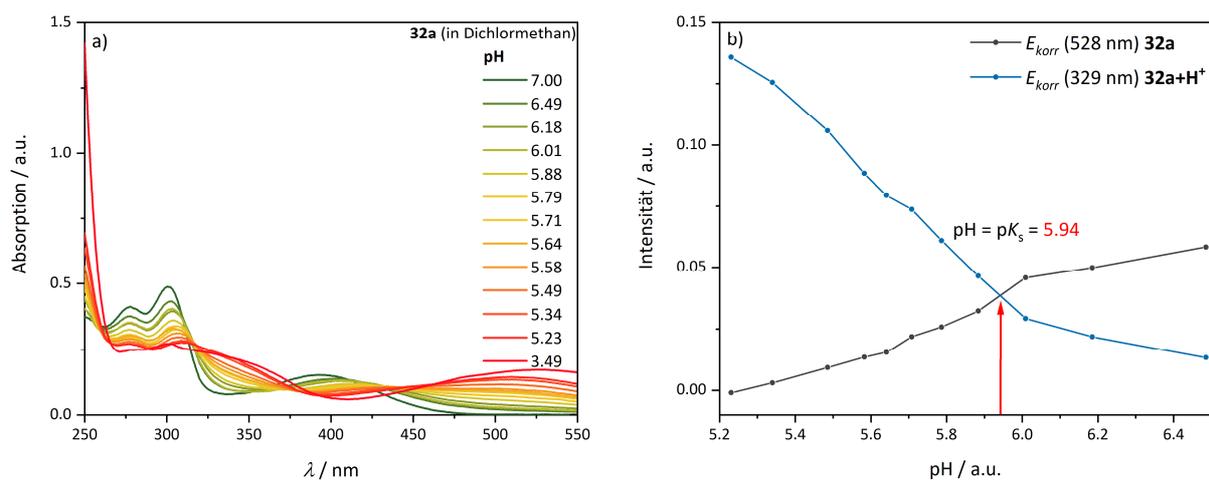


Abbildung 118. a) Säuretitration von **32a** in Dichlormethan ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L); b) graphische Auftragung des pH-Werts gegen die korrigierte Absorption des längstwelligen Absorptionsmaximums der vollständig protonierten Form (rot) und der unprotonierten Form (schwarz) zur graphischen Ermittlung des pK_s -Werts.



Abbildung 119. Farbverlauf der Lösungen von **32a** in Dichlormethan bei Erhöhung der Säurekonzentration (von links nach rechts).

3.4.2.2.3.5 Komplexierungsexperimente

Neben der Protonierung wurde an Verbindung **32a** auch auf die Bildung möglicher Metall-Komplexe untersucht. Hierzu wurde eine in Dichlormethan gelöste Probe von **32a** mit verschiedenen Metallsalzen versetzt und anschließend augenscheinlich auf eine Veränderung der Absorptions- und Emissionseigenschaften untersucht (Abbildung 120). Dabei zeigte sich, dass eine Zugabe von Silber(I)-Chlorid, Nickel(II)-Bromid oder Eisen(III)-Chlorid die Absorptions- und Emissionseigenschaften von Verbindung **32a** nicht beeinflussen. Bei Zugabe von Platin(II)-Chlorid, Eisen(II)-Sulfat, Ruthenium(III)-Chlorid, Aluminium(III)-Chlorid, Gold(I)-Iodid, Kupfer(I)-Chlorid, Zinn(II)-Chlorid verändern sich die Absorptionsfarbe und die Emission sichtbar. Vermutlich bildet sich ein Pyrimidin-Komplex mit den Metallionen aus. Während die Zugabe von Platin(II)-Chlorid, Eisen(II)-Sulfat und Ruthenium(III)-Chlorid eine augenscheinlich braun-orange Färbung bewirken, verschiebt sich die Absorption bei Zugabe von Gold(I)-Iodid und Zinn(II)-Chlorid bathochrom. Die Absorption mit Gold(I)-Iodid ist deutlich stärker bathochrom verschoben, sodass die Lösung augenscheinlich tiefrot erscheint. Bei Zugabe von Zinn(II)-Chlorid-Lösung wird eine hellrosa Färbung beobachtet. Die Emission wird durch Gold(I)-Iodid-Zugabe ebenfalls bathochrom in den roten Spektralbereich verschoben und erscheint augenscheinlich gelb-orange. Durch Zinn(II)-Chlorid verschiebt sich die Emission bathochrom in den grünen Spektralbereich. Platin(II)-Chlorid und Eisen(II)-Sulfat löschen die Emission vollständig während durch die Zugabe von Ruthenium(II)-Chlorid und Aluminium(III)-Chlorid die Emission hypsochrom in den blauen Spektralbereich verschiebt. Die Kupfer(II)-Chlorid-Lösung erscheint ebenfalls hypsochrom in den blauen Spektralbereich verschoben.

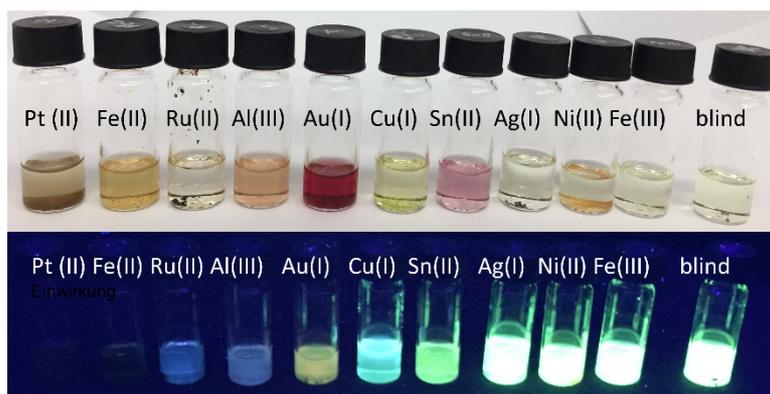


Abbildung 120. Tageslichtabsorption (oben) und Emission bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) einer Dichlormethan-Stammlösung von **32a** nach Zugabe von verschiedenen Metallsalzen (von links nach rechts) Pt(II)Cl₂, Fe(II)SO₄, Ru(III)Cl₃, Al(III)Cl₃, Au(I), Cu(I)Cl, Sn(II)Cl₂, Ag(I)Cl, Ni(II)Br₂, Fe(III)Cl₃, Blindprobe).

3.4.2.2.4 Fazit zu den Pyrimidin-Phenothiazinen

Die Pyrimidin-Phenothiazine **32a** – **b** und **33** sind mehrfach reversibel oxidierbar in einem Bereich von 760 – 1290 mV.

32a und **32b** weisen im Festkörper Emissionen mit Quantenausbeuten von 14 % und 9 % auf, wohingegen die Emission von **33** auf unter 1 % sinkt. Die Emissionsspektren werden mit einer Vergrößerung des konjugierten Systems und mit zunehmender Acceptorstärke bathochrom verschoben. **32b** zeigt duale Emission im Festkörper, wenn die Anregungswellenlänge variiert wird, sodass möglicherweise eine S_2 - neben der S_1 -Fluoreszenz adressiert werden kann.

In Lösung zeigen alle Pyrimidin-Phenothiazine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeuten von 45 – 73 % und positive Emissionssolvatochromie mit größeren Stokes-Verschiebungen der unsymmetrisch substituierten Verbindungen **32a** und **33**. Zudem weist **33** aufgrund des stärkeren Acceptors größere Stokes-Verschiebungen als **32a** auf. Die durch die Stokes-Verschiebungen ausgedrückte stärkere Ladungsverschiebung bei Anregung von **32a** im Vergleich zu **32b** wurde zusätzlich durch die Berechnung der Dipolmomentsänderung bei Anregung bekräftigt.

Durch Variation der Anregungswellenlängen kann eine duale Emission (S_2 - und S_1 -Emission) von **32a** und **33** in Toluol beobachtet werden.

Erste TADF-Untersuchungen zeigen eine geringe Zunahme der Emissionsintensität in entgastem Toluol. Das Emissionsspektrum bei tiefen Temperaturen (80 K) erscheint nicht hypsochrom verschoben, sodass vermutlich auch die Phosphoreszenz bei 80 K nicht hypsochrom verschoben ist. Mit Hilfe der Tieftemperaturspektren wurde ein verhältnismäßig großer ΔE_{ST} -Wert ermittelt, welcher gegen das Vorhandensein von TADF spricht.

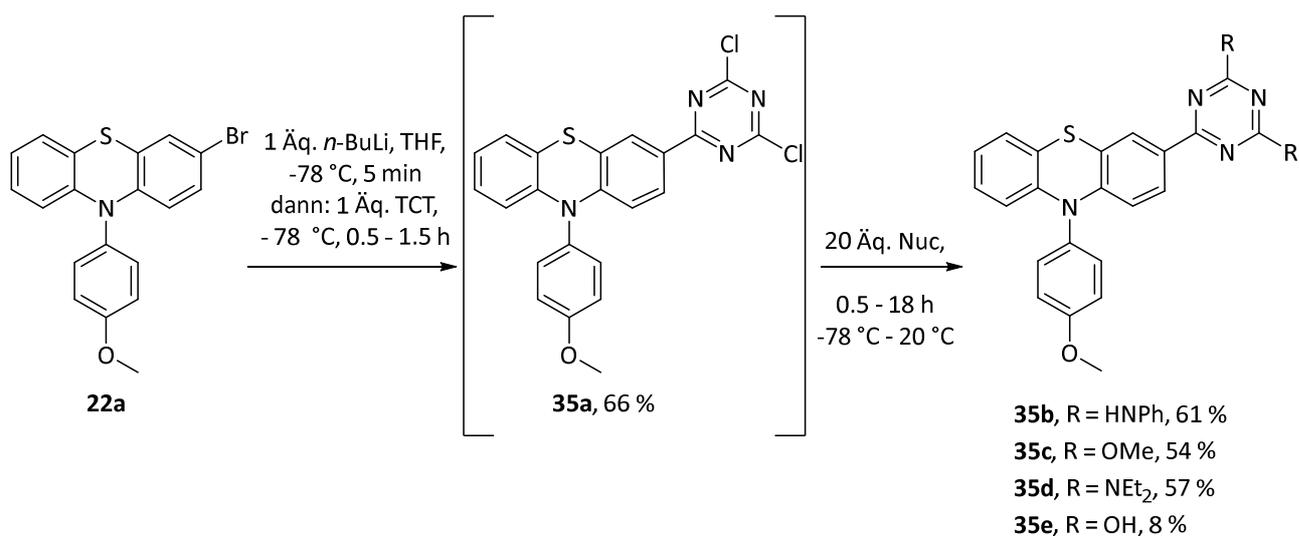
32a ist reversibel protonierbar und zeigt bei geringen pH-Abstufungen eine massive Änderung der Absorptionseigenschaften, sodass sich **32a** möglicherweise als pH-Indikator eignet. Des Weiteren können mit verschiedenen Metallsalzen selektiv Pyrimidin-Komplexe gebildet werden.

3.4.2.3 Triazin-Acceptor-Chromophore

Triazine sind ein häufiges Strukturmotiv in TADF-Emittern. ^[81] Der elektronenarme Heterocyclus wurde bereits in ersten TADF-Arbeiten von *Adachi* als Acceptorbaustein eingesetzt. ^[5] Seitdem wurden zahlreiche Triazin-basierte TADF-Emitter, darunter auch einige Phenothiazin-Triazin-Chromophore, synthetisiert und intensiv untersucht. Derzeit sind keine Phenothiazin-Triazin-TADFs bekannt, in denen das Triazin über die 3-Position des Phenothiazins mit diesem verknüpft ist. Die Synthese und Charakterisierung dieses neuartigen TADF-Strukturdesigns werden im folgenden Kapitel behandelt.

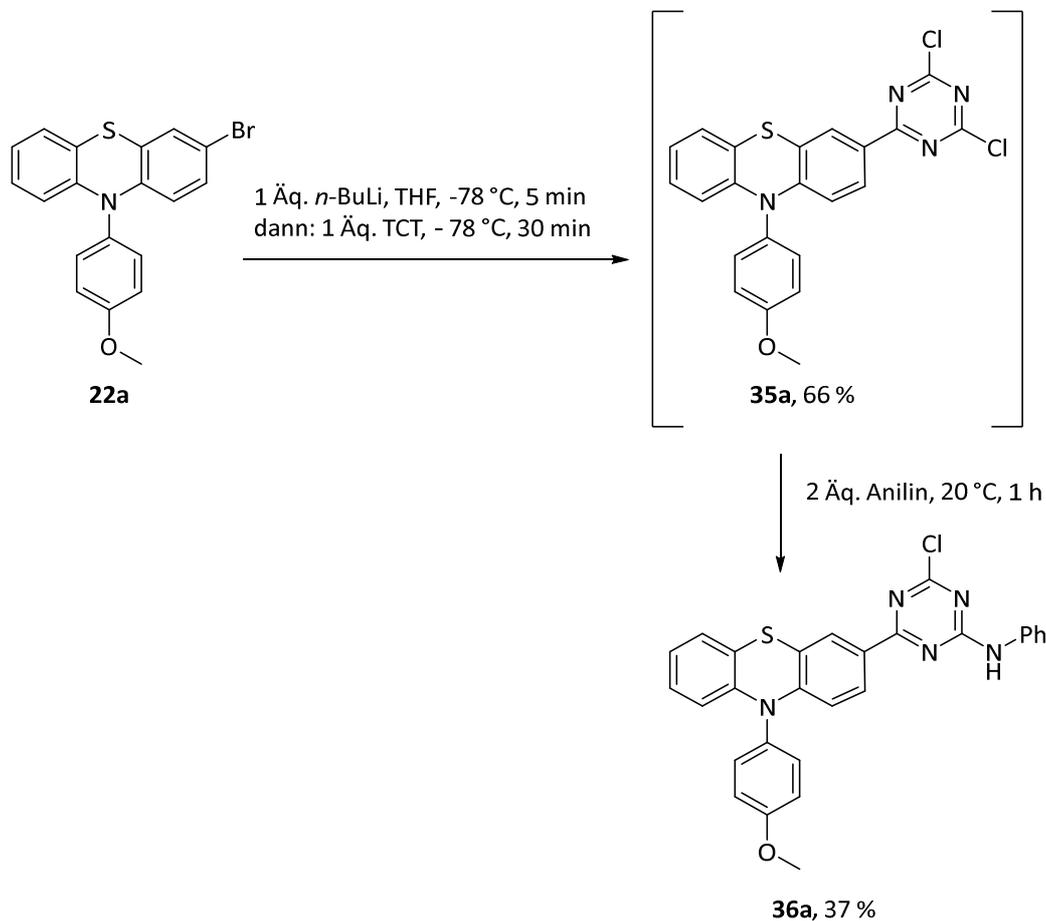
3.4.2.3.1 Synthese

Ausgehend von 3-Brom-*N*-anisylphenothiazin **22a** konnte eine dreistufige Ein-Topf-Sequenz zur Synthese der Chromophore **35a – e** entwickelt werden. ^[7] Im ersten Schritt erfolgt ein Brom-Lithium-Austausch mit *n*-BuLi. Durch die Zugabe von Trichlortriazin (TCT) kann die metallierte Spezies in einer nucleophilen aromatischen Substitution zur Verbindung **35a** umgesetzt werden. Mittels einer zweiten nucleophilen aromatischen Substitution können durch die Zugabe verschiedener Nucleophile die Chromophore **35b – e** dargestellt werden (Schema 35). Bei Verwendung von Methanol als Nucleophil musste zusätzlich die Base NaOH zur Erzeugung des reaktiveren Methanolats verwendet werden. Die nucleophile Substitution durch Hydroxid-Ionen konnte dabei nicht als Nebenreaktion beobachtet werden.



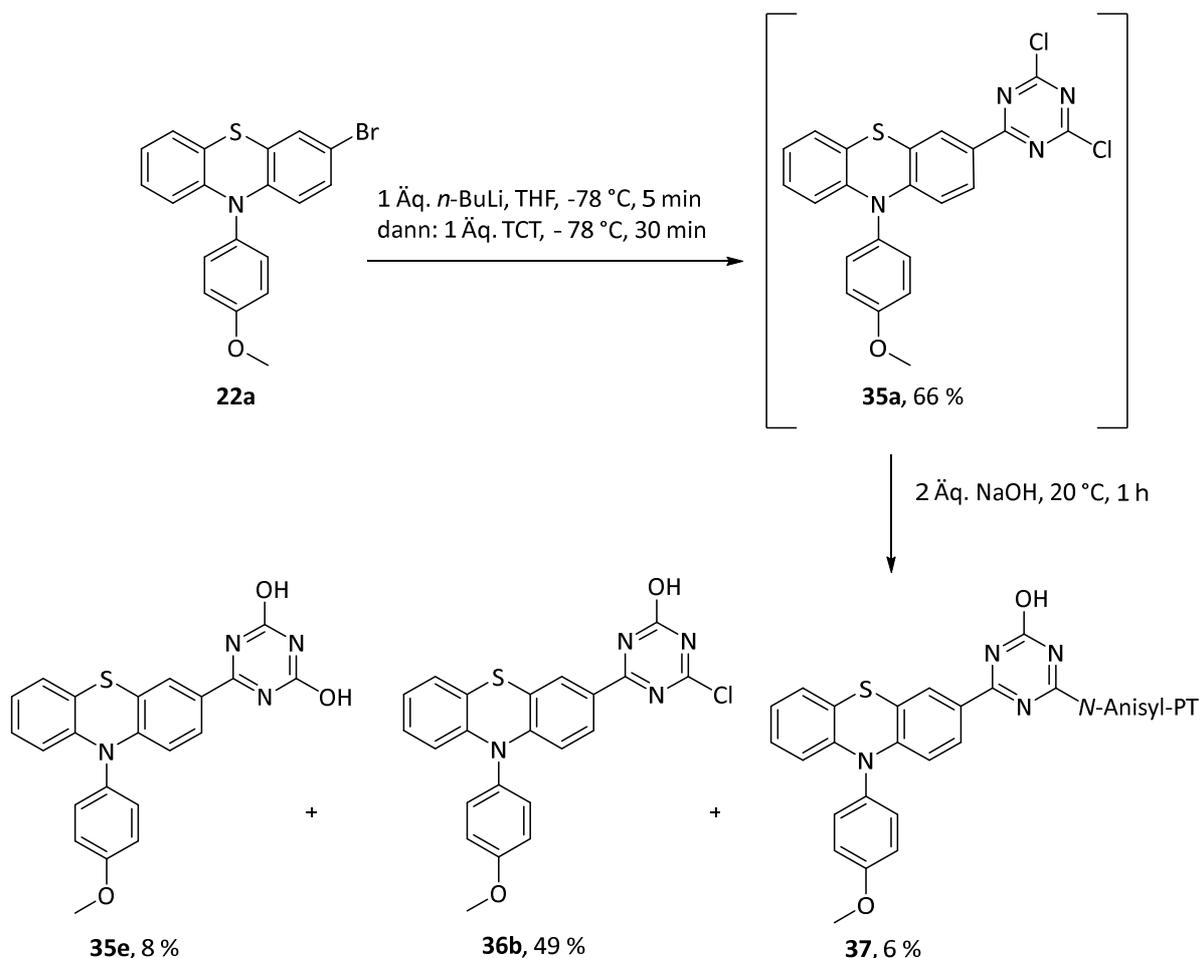
Schema 35. Ein-Topf-Sequenz zur Synthese von **35a – d**. (Nuc = Anilin, Methanol, Triethylamin oder Natriumhydroxid). ^[7]

Auffällig ist, dass zur Zweitsubstitution ein deutlicher Überschuss an Nucleophil eingesetzt werden muss. Bei Verwendung von exakt einem Äquivalent Nucleophil pro Substitutionspartner wird hauptsächlich das einfach substituierte Produkt isoliert (Schema 36). Durch die einfache Substitution wird vermutlich die Reaktivität am Triazin deutlich herabgesenkt.



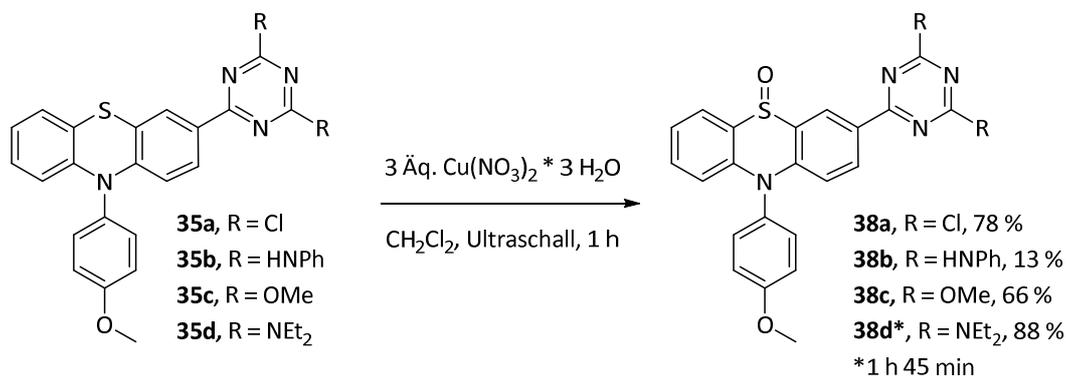
Schema 36. Ein-Topf-Sequenz zu **36b** mit zwei Äquivalenten Anilin pro Reaktionspartner.

Bei ausschließlicher Verwendung von Hydroxid als Nucleophil durch einen deutlichen NaOH-Überschuss kann das hydroxylsubstituierte Produkt nur in 8 % Ausbeute isoliert werden. Als Hauptprodukt entsteht zu 49 % das einfach substituierte Chlor-Hydroxy-Triazin-*N*-Anisylphenothiazin. Darüber hinaus kann das Nebenprodukt **37** in 6 % Ausbeute isoliert werden. Es entsteht durch nucleophile aromatische Substitution eines triazingebundenen Chloratoms gegen noch nicht umgesetztes Phenothiazin und einer weiteren nucleophilen aromatischen Substitution des zweiten Triazin-Chloratoms gegen ein Hydroxid (Schema 37).



Schema 37. Ein-Topf-Sequenz der Phenothiazin-Triazine **35** mit zwei Äquivalenten NaOH zu den Haupt- und Nebenprodukten **35e**, **36b** und **37**.

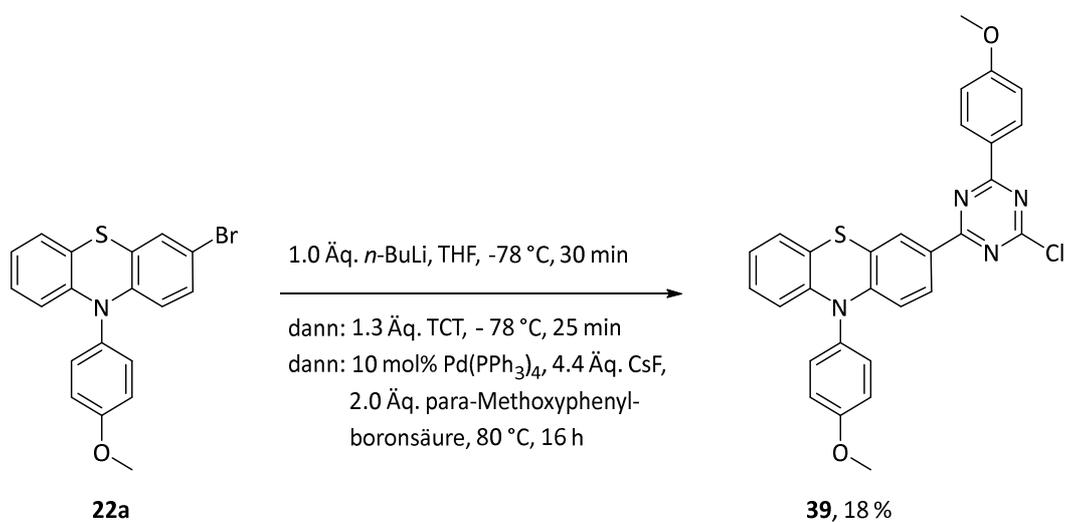
Die Phenothiazin-Triazine **35a** – **d** reagieren mit Kupfernitratt-Trihydrat zu den analogen Sulfoxid-Verbindungen **38a** – **d** in 13 – 88 % Ausbeute (Schema 38, Kapitel 3.3.3.1.1).



Schema 38. Oxidation der Verbindungen **35a** – **d** zu **38a** – **d**.

Durch eine Erweiterung der Synthesesequenz zu **35a** um eine Suzuki-Kupplung mit 2 Äquivalenten *para*-Phenylboronsäure ist eine Einfachsubstitution zu Verbindung **39** zugänglich (Schema 39). Die

zweifach substituierte Verbindung entsteht laut der Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie zwar ebenfalls, konnte jedoch nicht rein isoliert werden.



Schema 39. Ein-Topf-Sequenz zur Synthese von Verbindung **39** ausgehend von **22a**.

3.4.2.3.2 Elektrochemische Eigenschaften

Durch die Wahl der Substituenten an der Triazin-Einheit kann die elektronische Struktur des Chromophors beeinflusst werden. Zur näheren Untersuchung der Redoxvorgänge wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Alle Chromophore zeigen eine reversible Ein-Elektronen-Oxidation in einem Bereich von 710 mV (**35d**) bis 890 mV (**35a**) (Abbildung 121). Die reversible Oxidation ist vermutlich auf dem elektronenreichen Phenothiazin lokalisiert, da viele Phenothiazin ein sehr ähnliches Redoxverhalten aufweisen und Phenothiazin allgemein leichter als das elektronenarme Triazin zu oxidieren ist. ^[104, 189] Je elektronenziehender der Substituent am Triazin ist, desto größer ist erwartungsgemäß das Redoxpotential. Der elektronenziehende Charakter korreliert dabei sehr gut mit dem Redoxpotential, bei Auftragung des elektronenziehenden Charakter in Form des σ_m -Parameters ^[190] gegen das Redoxpotential (Abbildung 121b, Tabelle 32). Die sehr gute Korrelation zwischen dem elektronischen Einfluss des Substituenten und den Redox Eigenschaften des Chromophors verdeutlichen, dass durch die Wahl des Substituenten die Redox Eigenschaften gezielt verändert werden können. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Stärke der Kommunikation zwischen dem Acceptor- und dem Donorteil des Moleküls im elektronischen Grundzustand durch den Substituten moduliert werden kann. ^[7]

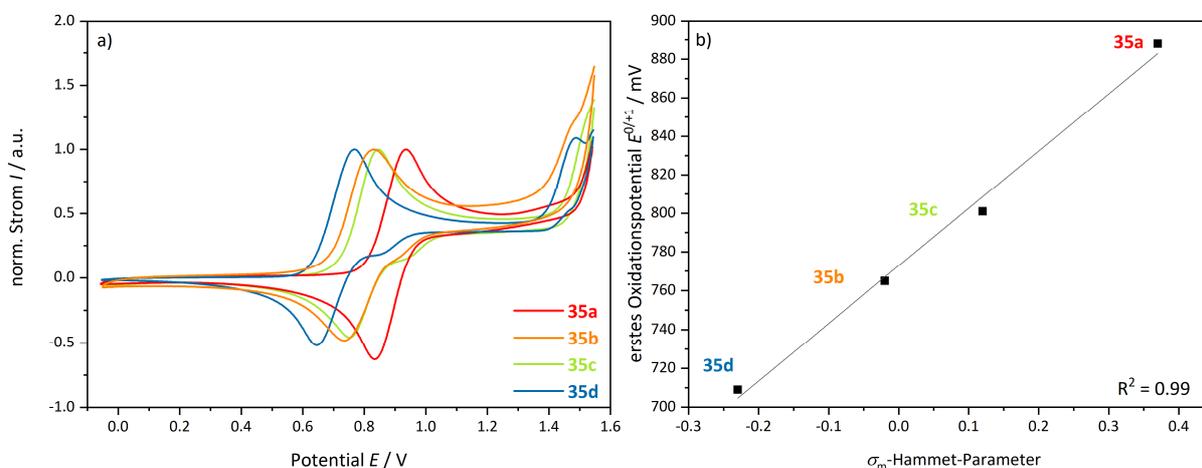


Abbildung 121. a) Cyclovoltammogramme von **35a – d** ($E_0^{0/+1} = 890$ mV (**35a**), $E_0^{0/+1} = 770$ mV (**35b**), $E_0^{0/+1} = 800$ mV (**35c**), $E_0^{0/+1} = 710$ mV (**35d**)) gemessen in Dichlormethan ($T = 298$ K, 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 100$ mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, vs Decamethylferrocen $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]/[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$ mit $E_0^{0/+1} = 95$ mV); ^[102] b) Lineare Korrelation des σ_m -Hammett-Parameters ^[190] gegen das erste Oxidationspotentials von **35a – d**. ^[7]

Tabelle 32. Zur Korrelation verwendete σ_m -Hammett-Parameter der verschiedenen Substituenten. ^[190]

	Cl	HNPh	OMe	NEt ₂
σ_m	0.37	-0.02	0.12	-0.23

3.4.2.3.3 Photophysikalische Eigenschaften

3.4.2.3.3.1 Charakterisierung von 35a – 35d im Festkörper

Die Phenothiazin-Triazin-Chromophore **35a** – **d** besitzen im Festkörper eine intensive Färbung und emittieren bei Betrachtung unter einer UV-Lampe ($\lambda_{exc} = 365$ nm) unterschiedlich farbiges Licht. Zur Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der Chromophore im Festkörper wurden Emissionsspektren aufgenommen, sowie die absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten und Fluoreszenzlebenszeiten im Festkörper gemessen. Dabei zeigte sich: durch die unterschiedlichen Substituenten können sowohl die Absorptionsfarben als auch die Festkörperemissionen über einen breiten Bereich des sichtbaren Spektrums verändert werden (Tabelle 34). Je elektronenziehender der Substituent ist, desto stärker wird der Charge-Transfer-Charakter des beobachteten Übergangs. Mit einem größeren Charge-Transfer-Charakter verschiebt sich das Emissionsspektrum bathochrom. Die Farbstoffe umspannen infolgedessen einen Emissionsbereich von 631 nm (**35a**) bis 465 nm (**35d**). In Abbildung 122 sind sowohl die Emissionsspektren der Festkörper als auch die Festkörperproben unter Tageslicht und UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365$ nm) inklusive der Quantenausbeuten abgebildet. [7]

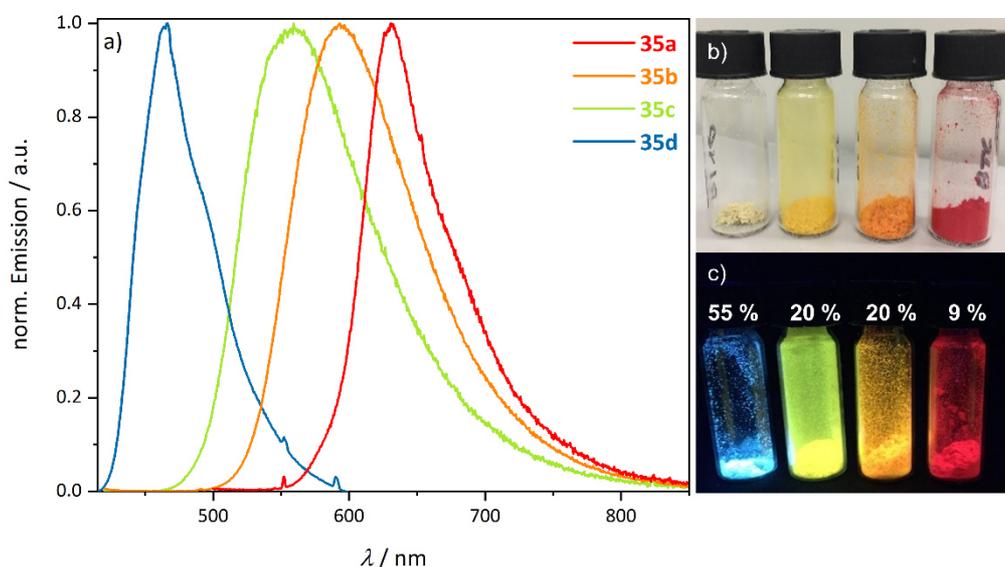


Abbildung 122. a) Emissionsspektren von **35a** – **d** im Festkörper (λ_{exc} (**35a**) = 450 nm, λ_{exc} (**35b**, **35c**) = 400 nm, λ_{exc} (**35d**) = 380 nm); b) Foto von **35a** – **d** im Festkörper unter Tageslicht; c) augenscheinliche Festkörperlumineszenz bei Betrachtung unter UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365$ nm) sowie die dazugehörigen Fluoreszenzquantenausbeuten. [7]

Auffällig ist überdies, dass die Emissionsspektren von **35d** und **35a** verhältnismäßig schmalbandig sind. Besonders in der OLED-Forschung werden schmalbandige blaue Emitter gesucht, da diese im Verhältnis zu roten und grünen Emittern sehr selten sind. Neben dem blauen Chromophor **35d** ist

auch der schmalbandige rote Emissionsfarbstoff **35a** für den Einbau in ein OLED-Device möglicherweise interessant, da dieser im CIE-1931-Farbraum eine fast maximale Sättigung aufweist (Abbildung 123, Tabelle 33). **35a** könnte möglicherweise als roter OLED-Emitter oder in Form eines Mischfarben-Emitters zur Erzeugung von Weißlicht eingesetzt werden.

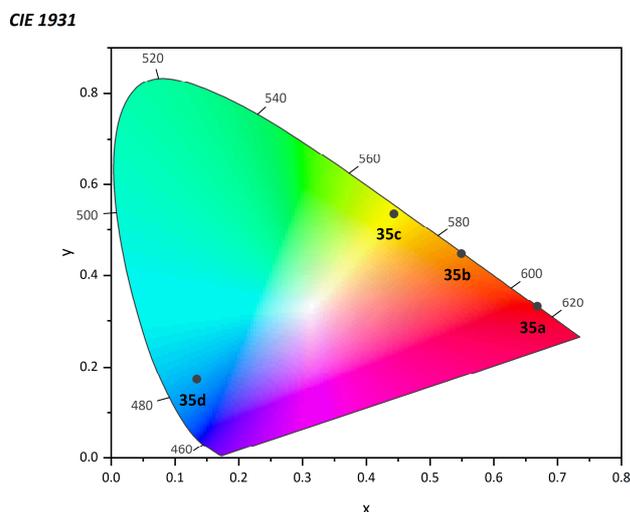


Abbildung 123. CIE 1931-Auftragung der Festkörperemission von **35a – d**.

Tabelle 33. x,y und I-Koordinaten von **35a – d**.

	35a	35b	35c	35d
x	0.66573	0.54120	0.43199	0.15200
y	0.33354	0.45291	0.54441	0.17498
I (Lum)	$4.556 \cdot 10^3$	$3.796 \cdot 10^3$	$1.603 \cdot 10^4$	$6.100 \cdot 10^3$

Die Anregungsenergien und Emissionsmaxima, Fluoreszenzquantenausbeuten, Fluoreszenzlebenszeiten sowie die daraus berechneten Ratenkonstanten für die strahlenden und nicht-strahlenden Übergänge von **35a – d** sind in Tabelle 34 aufgelistet. Nicht nur die Emission lässt sich durch die Wahl des Substituenten verändern. Auch die Absorption wird durch elektronenziehende Substituenten und der daraus resultierenden stärkeren Delokalisierung der Elektronen bathochrom verschoben. Fluoreszenzlebenszeit und Quantenausbeute nehmen mit zunehmender Acceptorstärke des Triazins ab. Die kleinste Quantenausbeute weist der Chromophor **35a** mit 9 % auf. Die Quantenausbeuten der mittelstarken Triazinacceptoren sind mit 20 % identisch. 55 % Quantenausbeute können durch die Anbindung des elektronenreicheren Diethylamino-Triazins erreicht werden. Die Abnahme der Quantenausbeute mit der Zunahme der Acceptorstärke deutet darauf hin, dass die Emission durch stark elektronenziehende Substituenten stärker gelöscht wird und ist möglicherweise eine direkte Folge des Energielücken-Gesetzes.^[91, 92] Des Weiteren könnte die

Morphologie des Chromophors durch die Zunahme der Acceptorstärke bzw. der gesteigerten Polarität des Chromophors dahingehend verändert werden, dass Packungseffekte die Emission löschen. Einen Hinweis darauf, dass mögliche Kristallpackungseffekte Emissionslöschung hervorrufen, wurde durch den Vergleich der Quantenausbeute von **35a** in kristalliner Form und im Pulver erhalten. Während die Quantenausbeute im Pulver 9 % betrug, konnte nur noch eine Quantenausbeute von 0.47 % für den Kristall gemessen werden. Die Emissionsspektren unterscheiden sich jedoch nur minimal je nach Morphologie (Abbildung 124). Diese morphologische Beobachtung sollte bei der Anwendung im OLED-Device berücksichtigt werden. Idealerweise sollte der mögliche Emitter in seiner amorphen Form aufgetragen oder so in eine Polymer-Matrix eingebunden werden, dass mögliche Kristallisationsprozesse unterbunden werden. ^[7]

Tabelle 34. Längstwelliges Anregungsmaximum, Emissionsmaximum, Quantenausbeute, Fluoreszenzlebenszeit und die berechneten strahlenden und nicht-strahlenden Ratenkonstanten der Chromophore **35a – d** ($T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ mol/L}$, EPL375 im TCSPC-Modus: $\lambda_{exc} = 372.2 \text{ nm}$). ^[7]

	$\lambda_{exc} / \text{nm}$	λ_{em} / nm	$\phi_f / \%$	τ / ns	χ^2	$k_f / 10^7 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr} / 10^8 \text{ s}^{-1}$
35a	450	631	9	3.12	1.19	2.88	2.92
35b	400	593	20	4.02	1.20	4.98	1.99
35c	400	559	20	5.22	1.23	3.83	1.53
35d	390	465	55	9.32	1.22	5.90	0.483

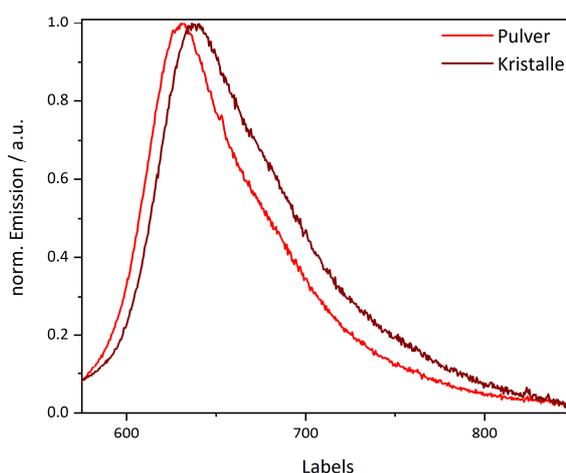


Abbildung 124. Emissionsspektren von **35a** in Pulverform (rot) und in kristalliner Form (braun) ($T = 298 \text{ K}$, $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$). ^[7]

3.4.2.3.3.2 Eigenschaften in Lösung

35a – d wurden zusätzlich in Lösung mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie charakterisiert (Abbildung 125) und die Absorptions- und Emissionsmaxima, Absorptionskoeffizienten, Stokes-Verschiebungen, Fluoreszenzquantenausbeuten, Fluoreszenzlebenszeiten, sowie die strahlenden (k_f) und nicht-strahlenden (k_{nr}) Ratenkonstanten in Dichlormethan bestimmt (Tabelle 35).^[7]

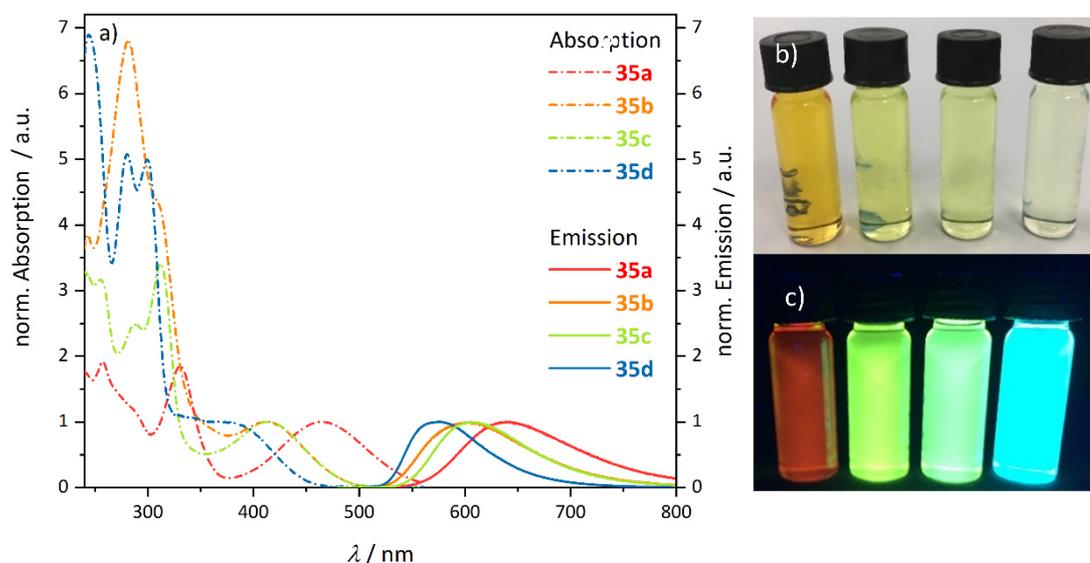


Abbildung 125. a) Absorptions- und Emissionsspektren von **35** in Dichlormethan ($T = 298\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ mol/L}$, λ_{exc} jeweils am bathochromsten Absorptionsmaximum); b) Absorption von **35a – d** (von links nach rechts) bei Tageslicht; c) Emission von **35a – d** (von links nach rechts) unter UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$).^[7]

Ähnlich wie im Festkörper kann die Emissionsfarbe in Lösung durch die Variation des Triazin-Substitutionsmusters in einem Emissionsbereich von blau ($\lambda_{em} = 490\text{ nm}$ (**35d**)) bis tiefrot ($\lambda_{em} = 640\text{ nm}$ (**35a**)) fein abgestimmt werden. Die rotverschobene Emission des Farbstoffs **35a** lässt sich durch den stärkeren Ladungstransfer (CT) der Absorptionsbande mit der längsten Wellenlänge erklären, die durch die elektronenarmen Chlorsubstituenten verursacht wird. Darüber hinaus kann eine intensive Absorptionsbande um 330 nm , die einem Phenothiazin-zentrierten, lokal angeregten $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang entspricht, beobachtet werden. Wie bereits für die Oxidationspotentiale gezeigt, werden auch die Absorptionseigenschaften der Farbstoffe **35** vor allem durch das Substitutionsmuster beeinflusst. Eine Verringerung der Acceptorstärke bewirkt eine Blauverschiebung der Absorptionsbanden, was auf einen verminderten CT-Charakter hinweist. Dies äußert sich auch in der hypsochromen Verschiebung sowohl der Absorptions- als auch der Emissionsbanden der Farbstoffe **35b** und **35c**. Da die $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge von **35** intensiver sind als die CT-Übergänge, lassen sich die Absorptionskoeffizienten der langwelligsten Absorptionsmaxima für die ähnlich substituierten Farbstoffe **35b – d** plausibel erklären. Folglich spiegelt sich der niedrigste

CT-Charakter des Farbstoffs **35d** in dem intensivsten Absorptionskoeffizienten wider. Die absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten sind in der Serie **35b – d** relativ hoch, was zusätzlich durch die längeren Fluoreszenzlebensdauern in einem Bereich von 7.52 bis 9.02 ns erklärt werden kann. Der Farbstoff **35b** weist die höchste Fluoreszenzquantenausbeute der Reihe mit 81 % auf. **35a** besitzt den dominantesten CT-Charakter und erreicht noch eine Fluoreszenzquantenausbeute von 24 %. Die verkürzte Fluoreszenzlebensdauer von 3.86 ns weist darauf hin, dass nicht-strahlende Deaktivierungsprozesse deutlich dominanter vertreten sind und erklären die verringerte Quantenausbeute von **35a**.^[7]

Tabelle 35. Emissionsmaxima, Fluoreszenzquantenausbeuten, Fluoreszenzlebenszeiten, Residuum und die berechneten strahlenden (k_f) und nicht-strahlenden (k_{nr}) Ratenkonstanten von **35a – d** in Dichlormethan ($T = 298$ K, Emissionsspektren: Xenonlampe, Lebenszeiten: EPL375 im TCSPC-Modus: $\lambda_{exc} = 372.2$ nm, $c = 10^{-7}$ mol/L).^[7]

	$\lambda_{abs} /$ <i>nm</i>	$\epsilon / L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	$\lambda_{em} /$ <i>nm</i>	$\Delta\tilde{\nu}_s / cm^{-1}$ ¹	$\phi_f / \%$	τ / ns	χ^2	k_f / s^{-1}	k_{nr} / s^{-1}
35a	454	14100	640	6401	24	3.86	1.291	$7.51 \cdot 10^7$	$1.93 \cdot 10^8$
35b	403	7100	546	6499	81	7.79	1.182	$1.08 \cdot 10^8$	$2.53 \cdot 10^7$
35c	403	11300	540	6295	74	8.30	1.279	$8.92 \cdot 10^7$	$3.13 \cdot 10^7$
35d	368	19800	490	6766	62	9.02	1.232	$6.87 \cdot 10^7$	$4.21 \cdot 10^7$

Messungen der Quantenausbeuten verschieden konzentrierter Dichlormethan-Lösungen von **35d** zeigen, dass die Fluoreszenzquantenausbeuten von **35d** bei Konzentrationen $> 10^{-7}$ mol/L sinken, was auf eine Konzentrationslöschung in Lösung hindeutet (Tabelle 36). Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **35a** zeigen diesen Konzentrationseffekt nicht, sodass daraus abgeleitet werden kann, dass an der Emissionen von **35a** und **35d** möglicherweise unterschiedliche Zustände in Dichlormethan beteiligt sein könnten.

Tabelle 36. Fluoreszenzquantenausbeuten von **35a** und **35d** in Dichlormethan bei $T = 298$ K und verschiedenen Konzentrationen.

	$< 10^{-7}$ mol/L	10^{-7} mol/L	$< 10^{-5}$ mol/L*
35a	24	28	24
35d	54	63	9

*Bestimmt mit der Relativmethode^[182] und 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(*p*-dimethyl-aminostyryl)-4*H*-pyran in Ethanol (**35a**),^[191] Coumarin 343 in Methanol (**35d**)^[192] bei $T = 298$ K.

Die Absorptionseigenschaften der Farbstoffe **35** in Dichlormethan wurden durch TD-DFT-Berechnungen unter Verwendung des Programmpakets Gaussian09 mit dem PBE0-Hybridfunktional

von Perdew, Burke und Ernzerhof und 6-311G** als Basissatz sowie dem polarisierbaren Kontinuumsmodell (PCM) für das Dichlormethan als dielektrisches Kontinuum weiter untersucht (Tabelle 37).^[111-115] Das experimentelle Absorptionsmaximum von 454 nm (**35a**) stimmt perfekt mit dem berechneten Maximum von 453 nm überein. Auch für die Farbstoffe **35b** – **d** stimmen die berechneten und experimentell ermittelten Absorptionsmaxima gut überein. Darüber hinaus zeigen die Berechnungen, dass die längstwelligen Absorptionsbanden am besten durch HOMO-LUMO-Übergänge mit einer Dominanz von 93 – 97 % und Oszillatorstärken zwischen 0.3587 und 0.2251 beschrieben werden können (Abbildung 126). Erwartungsgemäß werden die HOMO- und LUMO-Energien der Farbstoffe **35** durch die modulierten Acceptoreigenschaften der Triazin-Anteile beeinflusst (Tabelle 37). Der -I-Effekt der Chloratome führt bei Farbstoff **35a** zu einem energetisch hohem HOMO (-5.677 eV) und einem energetisch niedrig liegendem LUMO (-2.323 eV), wodurch eine kleine Energielücke von 3.445 eV entsteht. Die Diethylamino-Substituenten am Triazin **35d**, die einen +M-Effekt ausüben, heben das HOMO (-5.534 eV) und das LUMO (-1.354 eV) Energieniveau an und führen zu einer Energielücke von 4.180 eV. Der energetische Unterschied der HOMO-LUMO-Lücke korreliert sehr gut mit dem Hammett-Parameter σ_m (Tabelle 32, Abbildung 127a) und unterstreicht zusätzlich den Ladungstransfer-Charakter der längstwelligen Absorptionsbande. Darüber hinaus korreliert die HOMO-LUMO-Lücke mit der optischen Bandlücke, die durch die $E_{(0-0)}$ -Energie dargestellt wird (Abbildung 127b). Diese wird aus dem Kreuzungspunkt von Absorptions- und Emissionsspektren ermittelt.^[7]

Tabelle 37. Experimentell bestimmte und berechnete Absorptionsmaxima von **35** in Dichlormethan (PBE0/6311G**, PCM Dichlormethan) sowie die berechneten Oszillatorstärken und die dominierenden Orbitalbeiträge der Übergänge, der HOMO-LUMO-Energien sowie die experimentell bestimmten $E_{(0-0)}$ -Energien.^[7]

	$\lambda_{exp.} / nm$	$\lambda_{ber.} / nm$	f	<i>dominantester Beitrag (%)</i>	HOMO / eV	LUMO / eV	$\Delta E_{HOMO LUMO} / eV$	$E_{(0-0)} / eV$
35a	454	453	0.3587	HOMO→LUMO (97%)	-5.677	-2.232	3.445	2.222
35b	403	393	0.3403	HOMO→LUMO (94%)	-5.607	-1.679	3.928	2.567
35c	403	397	0.2780	HOMO→LUMO (95%)	-5.642	-1.762	3.880	2.594
35d	368	373	0.2251	HOMO→LUMO (93%)	-5.534	-1.354	4.180	2.780

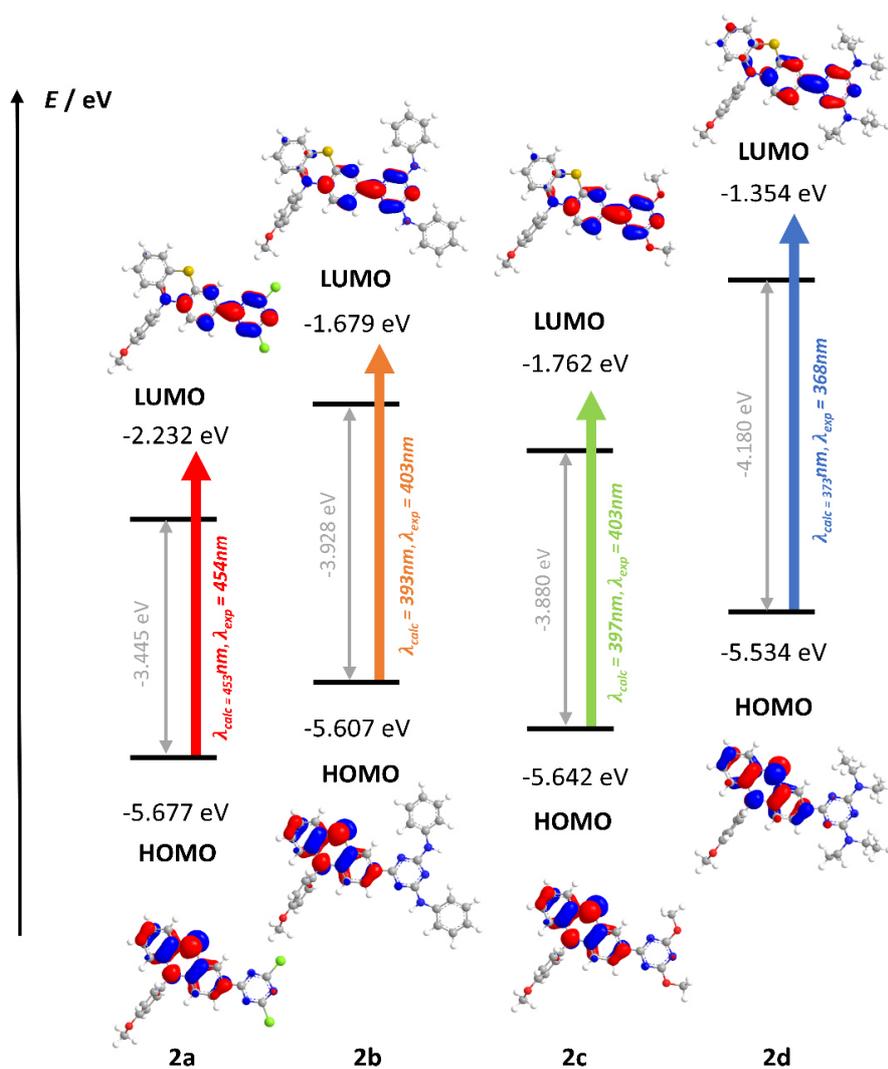


Abbildung 126. Ausgewählte Kohn-Sham Molekülorbitale von **35** (PBE0/6-311G**, PCM Dichlormethan, Isoflächenwert von 0.04) und die entsprechenden Energien und Energiedifferenzen sowie die berechneten und experimentell bestimmten Absorptionsmaxima von **35**.^[7]

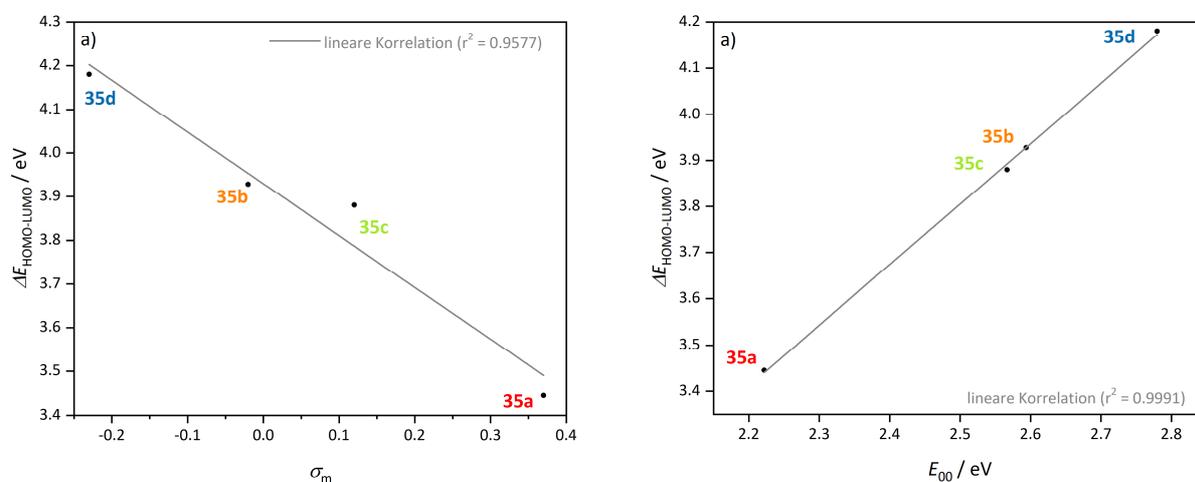


Abbildung 127. a) Lineare Korrelation der berechneten $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ von **35** gegen die Hammett-Parameter σ_m ; b) Lineare Korrelation der berechneten $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ von **35** gegen die experimentell bestimmten $E_{(0-0)}$ -Energien in Dichlormethan.^[7]

Der Charge-Transfer-Charakter zeigt sich weiterhin in der positiven Emissionssolvatochromie der Farbstoffe **35**. Zur Veranschaulichung wurden die Absorptions- und Emissionsspektren der Farbstoffe **35a – d** in Cyclohexan, Toluol, Tetrahydrofuran, Dichlormethan und Ethanol aufgenommen (Abbildung 128). Darüber hinaus wurden die Absorptionskoeffizienten, Stokes-Verschiebungen, Fluoreszenzquantenausbeuten, Fluoreszenzlebenszeiten sowie die strahlenden und nicht-strahlenden Ratenkonstanten in den Lösungsmitteln bestimmt (Tabelle 38).^[7]

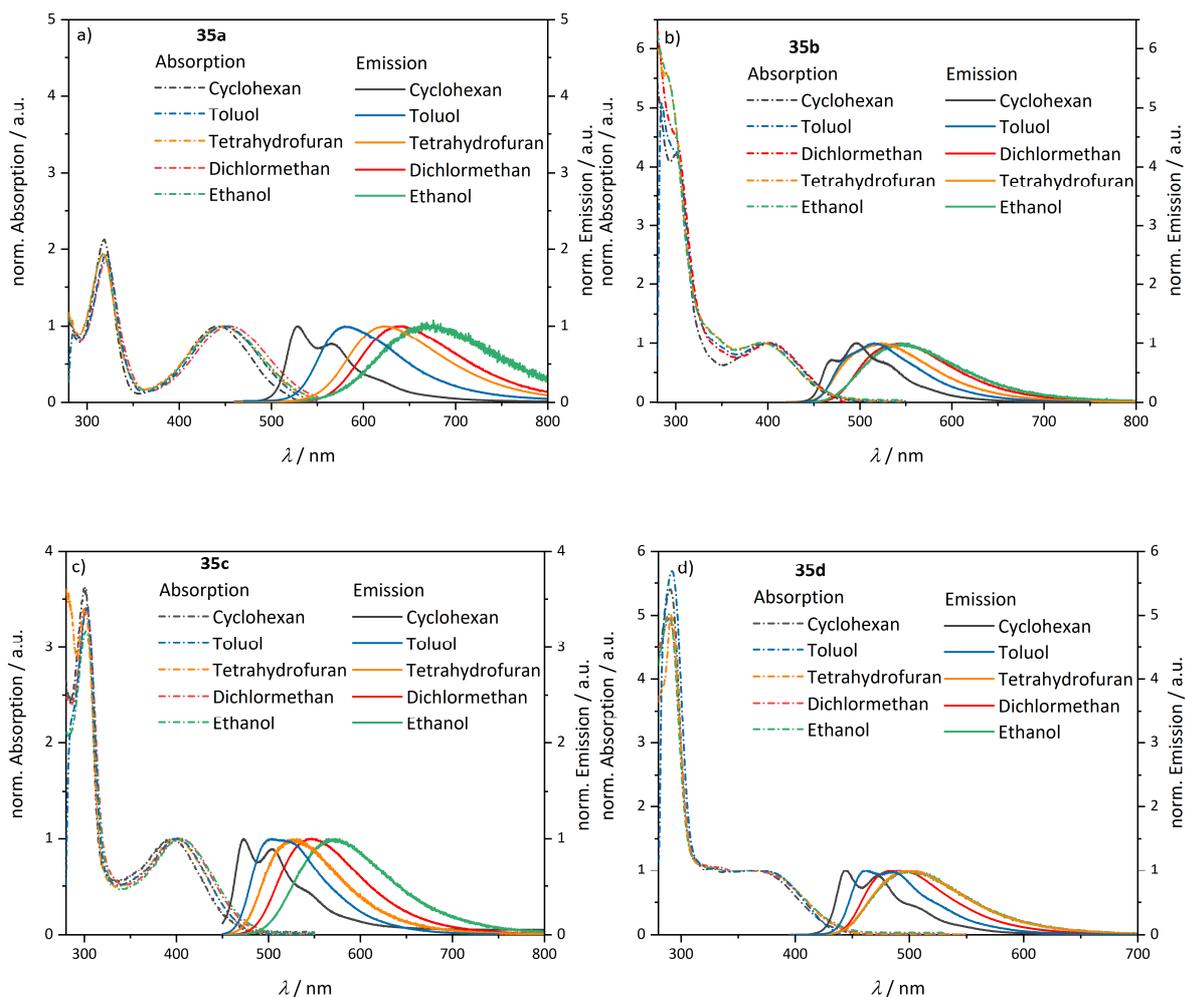


Abbildung 128. Absorptions- und Emissionsspektren von **a) 35a; b) 35b; c) 35c; d) 35d** in Cyclohexan, Toluol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Ethanol ($T = 298\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ mol/L}$, λ_{exc} = jeweils das am stärksten bathochrom verschobene Absorptionsmaximum).^[7]

Tabelle 38. Absorptions- und Emissionsmaxima, Absorptionskoeffizienten, Stokes-Verschiebungen, Fluoreszenzquanten-ausbeuten, Fluoreszenzlebenszeiten und die strahlenden und nicht-strahlenden Ratenkonstanten von **35a – d** in Cyclohexan, Toluol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Ethanol ($T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ mol/L}$, λ_{exc} = jeweils das am stärksten bathochrom verschobene Absorptionsmaximum). [7]

35a	$\epsilon / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{abs} / \text{nm}$	λ_{em} / nm	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	$\phi_f / \%$	τ / ns	k_f / s^{-1}	k_{nr} / s^{-1}
CH	11300	442	528	3685	72	8.03	$8.97\cdot 10^7$	$3.49\cdot 10^7$
Tol	14300	448	574	4900	62	7.25	$8.55\cdot 10^7$	$5.24\cdot 10^7$
THF	14700	447	623	6320	31	4.11	$7.54\cdot 10^7$	$1.68\cdot 10^8$
DCM	14100	454	640	6401	24	3.73	$7.51\cdot 10^7$	$1.93\cdot 10^8$
EtOH	15500	449	673	7413	<1	-	-	-

35b	$\epsilon / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{abs} / \text{nm}$	λ_{em} / nm	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	$\phi_f / \%$	τ / ns	k_f / s^{-1}	k_{nr} / s^{-1}
CH	5200	397	470, 496	4500	61	7.42	$8.22\cdot 10^7$	$5.26\cdot 10^7$
Tol	1300	402	515	5500	71	6.40	$1.11\cdot 10^8$	$4.53\cdot 10^7$
THF	7600	394	523	6300	84	7.15	$1.17\cdot 10^8$	$2.24\cdot 10^7$
DCM	7100	404	546	6400	81	7.52	$1.08\cdot 10^8$	$2.53\cdot 10^7$
EtOH	8600	396	546	6900	65	6.32	$1.03\cdot 10^8$	$5.54\cdot 10^7$

35c	$\epsilon / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{abs} / \text{nm}$	λ_{em} / nm	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	$\phi_f / \%$	τ / ns	k_f / s^{-1}	k_{nr} / s^{-1}
CH	2100	395	473, 504	4800	59	8.20	$7.20\cdot 10^7$	$5.00\cdot 10^7$
Tol	8100	401	503, 516	5300	67	7.25	$9.24\cdot 10^7$	$4.55\cdot 10^7$
THF	8800	400	529	6096	71	7.61	$9.33\cdot 10^7$	$3.81\cdot 10^7$
DCM	11300	402	541	6391	74	8.30	$8.92\cdot 10^7$	$3.13\cdot 10^7$
EtOH	7700	403	572	7331	41	4.98	$8.23\cdot 10^7$	$1.18\cdot 10^8$

35d	$\epsilon / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{abs} / \text{nm}$	λ_{em} / nm	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	$\phi_f / \%$	τ / ns	k_f / s^{-1}	k_{nr} / s^{-1}
CH		361	444, 473	5900	48	7.83	$6.13\cdot 10^7$	$6.64\cdot 10^7$
Tol		365	462, 485	6300	46	7.00	$6.57\cdot 10^7$	$7.71\cdot 10^7$
THF		366	500	7300	63	7.21	$8.74\cdot 10^7$	$5.13\cdot 10^7$
DCM	19800	368	490	6800	62	9.02	$6.87\cdot 10^7$	$4.21\cdot 10^7$
EtOH		366	500	7300	77	7.76	$9.92\cdot 10^7$	$2.96\cdot 10^7$

Die Absorptionsspektren werden durch die Polarität des Lösungsmittels nur geringfügig beeinflusst, während die Emissionsspektren eine starke positive Solvatochromie zeigen. Dies kann durch die Stabilisierung der S_1 -Zustände mit CT-Charakter in polaren Lösungsmitteln erklärt werden. Je stärker der Triazin-Acceptor-Charakter ist, desto ausgeprägter ist der CT-Charakter des schwingungsrelaxierten S_1 -Zustands. Der CT-Charakter der Farbstoffe **35a** und **35d** wurde mittels Lippert-Mataga-Diagrammen zur Bestimmung der Änderung der Dipolmomente $\Delta\mu$ weiter untersucht. Für die

Lippert-Mataga-Auswertung wurden die Stokes-Verschiebungen gegen die Orientierungspolarisierbarkeit Δf der verschiedenen Lösungsmittel aufgetragen (Tabelle 31, Kapitel 3.4.2.2.3.2). Die zur Bestimmung verwendeten Onsager-Radien wurden zuvor aus den optimierten Grundzustandsgeometrien der DFT-Berechnungen extrahiert, wobei ein sphärischer Dipol im Molekül angenommen wird. Die ermittelten Onsager-Radien betragen 12.348 Å (**35a**) und 12.345 Å (**35d**). Damit ergibt sich eine Änderung der Dipolmomente von 16 D ($5.27 \cdot 10^{-29}$ Cm) für Farbstoff **35a** und 11 D ($3.85 \cdot 10^{-29}$ Cm) für Farbstoff **35d**. Obwohl die Änderung des Dipolmoments durch diese Methode möglicherweise unterschätzt wird, zeigt sie deutlich, dass das elektronenreichere Triazin **35a** eine ausgeprägtere Änderung des Dipolmoments und damit einen ausgeprägteren CT-Charakter besitzt als das elektronenärmere Triazin **35d**.^[7]

3.4.2.3.3.4 Protoneninduzierte Weißlichtemission durch Farbmischung

Alle Phenothiazin-Triazin-Chromophore können, in Dichlormethan gelöst, mit Trifluoressigsäure (TFA) protoniert und anschließend durch Zugabe von Triethylamin wieder deprotoniert werden (Abbildung 129). Durch die Protonierung werden sowohl die Absorptions- als auch die Emissionseigenschaften verändert und der Farbeindruck rotverschoben. Die stärkste augenscheinliche Farbveränderung der Emission kann bei Protonierung von **35d** beobachtet werden. Hier ändert sich die Emissionsfarbe in Dichlormethan von blau zu orange.

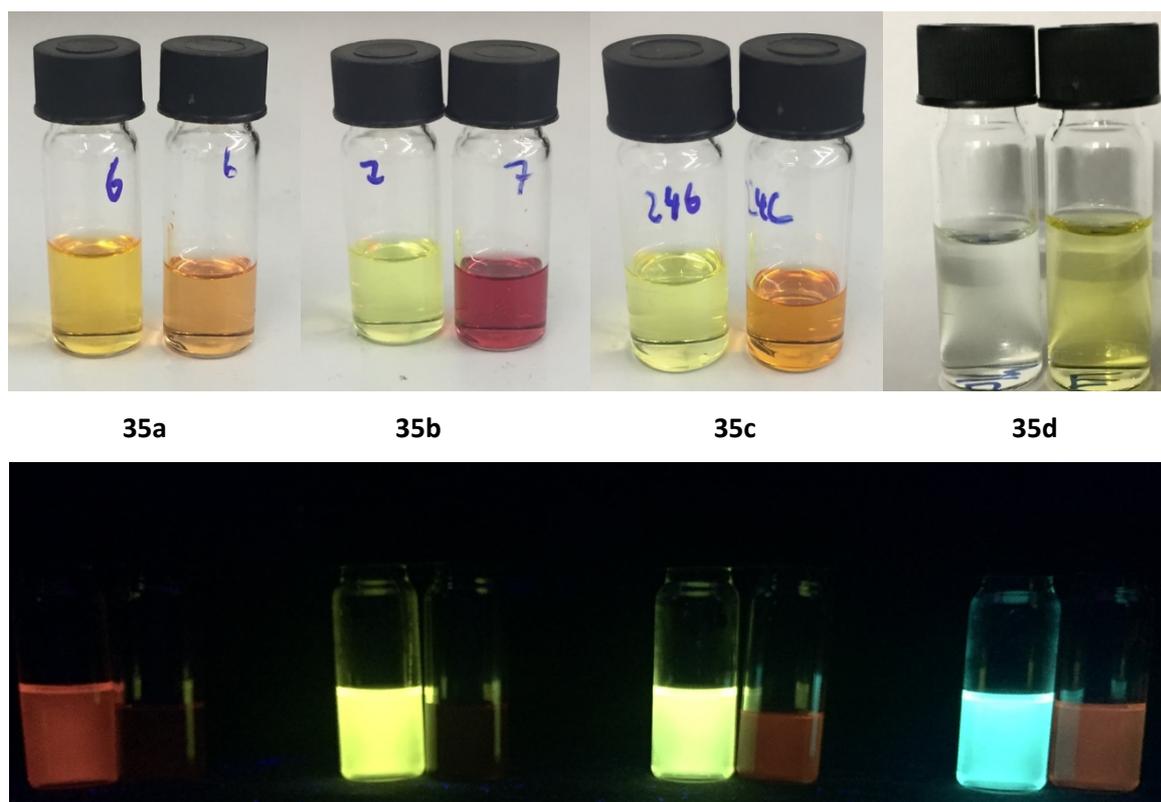


Abbildung 129. Foto der unprotonierten (linke Positionen) und der protonierten Form (rechte Position) von **35a – d** (von links nach rechts) gelöst in Dichlormethan ($c = 10^{-5}$ mol/L, $T = 298$ K) unter Tageslicht (oben) und unter UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365$ nm, unten).

Die bathochrome Verschiebung der Emission durch die Protonierung lässt vermuten, dass die Protonierung eher an einem der *N*-Atome des Triazins als am Phenothiazin-Stickstoff erfolgt, denn durch die Protonierung wird der Acceptorcharakter des Triazins verstärkt. Dies steht im Einklang mit den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **35d+H⁺**, die ein neues Protonensignal bei 5.9 ppm und stark verschobene Signale für die Protonen der Triazin-Substituenten zeigen, während die Signale der Phenothiazin-Protonen nur geringfügig verschoben sind (Abbildung 130).^[7]

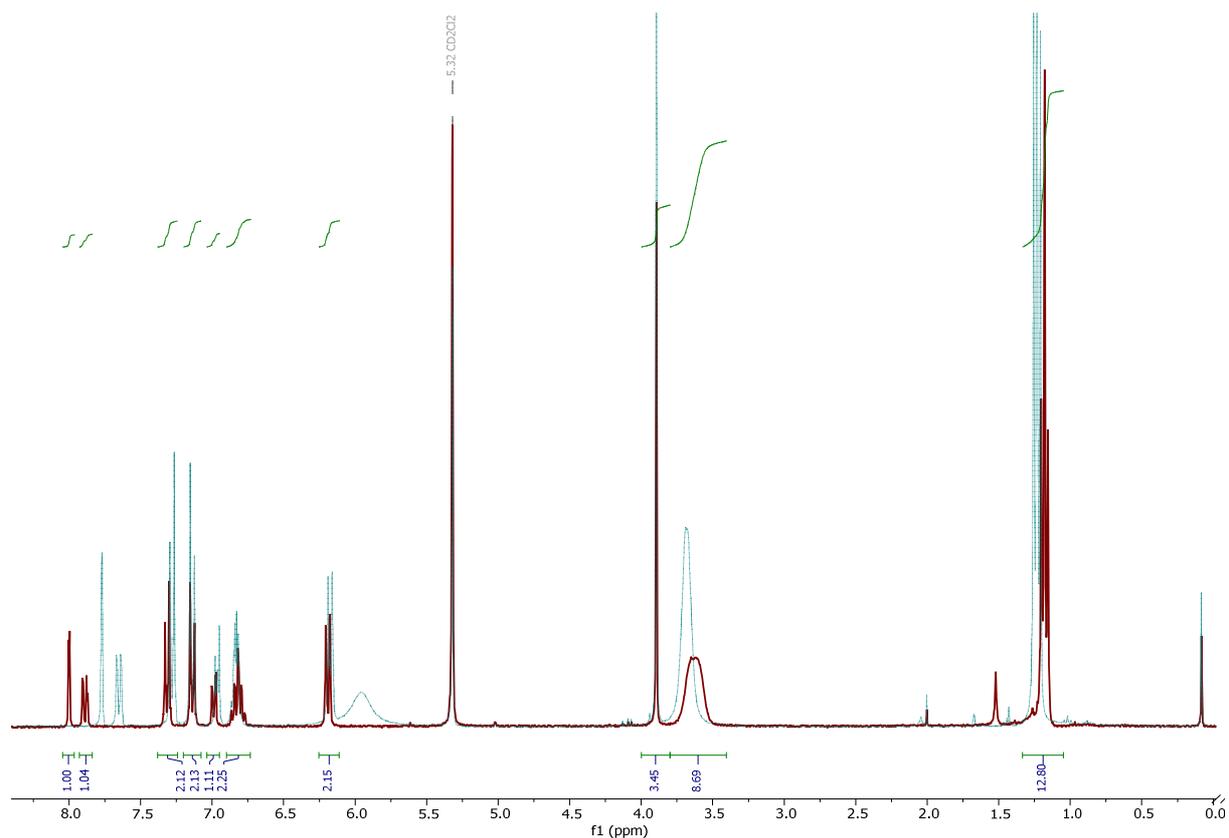


Abbildung 130. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **35d** (rot) und **35d+H⁺** mit einem neuen Protonensignal bei 5.90 ppm. ^[7]

Zur Ermittlung der bevorzugten Protonierungsposition am Triazin wurden die Absorptionsspektren der beiden möglichen protonierten Triazine sowie die freie Enthalpie beider Formen quantenchemisch berechnet (Abbildung 131). Das berechnete Absorptionsmaximum von 373 nm der unprotonierten Verbindung **35d** stimmt mit dem experimentell ermittelten Absorptionsmaximum überein ($\lambda_{abs} = 368$ nm). Ebenso stimmen die beiden Absorptionsmaxima der möglichen protonierten Spezies **35d+H⁺** mit dem experimentellen Wert von 439 nm überein ($\lambda_{abs} = 447$ nm; H⁺@Position 2). Die beiden protonierten Formen unterscheiden sich in der freien Enthalpie um 4.186 kcal/mol, was darauf hindeutet, dass die Protonierung in Position 2 gegenüber Position 1 bevorzugt wird. ^[7]

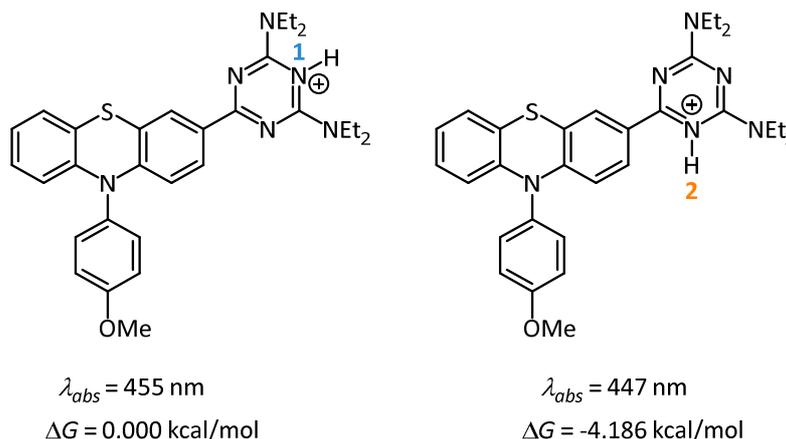


Abbildung 131. Mögliche Triazin-Protonierungspositionen 1 (links) und 2 (rechts), sowie die berechnete Absorptionsmaxima und relative ΔG von **35d-H⁺** protoniert in Position 1 und 2 (PBE0/6-311G** PCM Dichlormethan).^[7]

Mithilfe einer Proto-Titration mit TFA wurde der pK_s -Wert von Verbindung **35d** in Dichlormethan bestimmt, da TFA in Dichlormethan vollständig dissoziiert. Hierzu wurde die Absorptionsspektren von **35d** bei verschiedenen pH-Werten gemessen (Abbildung 132, Kapitel 3.4.2.2.3.4).^[7]

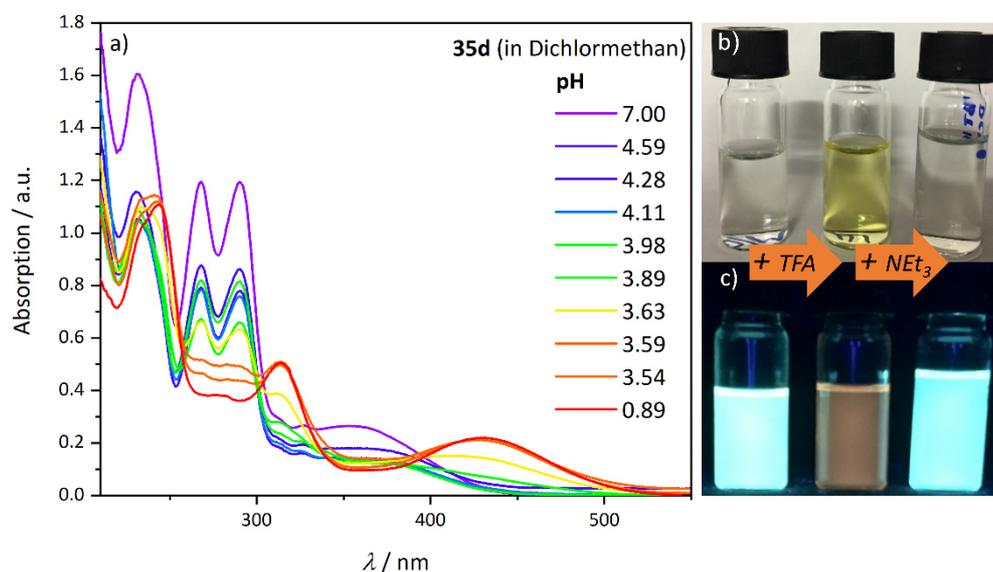


Abbildung 132. a) Absorptionsspektren von **35d** in Dichlormethan bei verschiedenen pH-Werten ($T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ mol/L}$); unprotonierte, protonierte und deprotonierte Dichlormethan-Lösungen von **35d** (von links nach rechts); **b)** unter Tageslicht; **c)** unter UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).^[7]

Durch eine Auftragung der pH-Werte der Lösungen gegen die Intensität des Maximums der korrigierten und am stärksten bathochrom verschobenen Absorptionsbanden der unprotonierten und der protonierten Spezies kann aus dem Schnittpunkt der beiden sich daraus ergebenden Geraden der pK_s -Wert abgelesen werden (Abbildung 133). Voraussetzung dieser Methode ist, dass der pK_s -Wert am Halbäquivalenzpunkt dem pH-Wert entspricht (Kapitel 3.4.2.2.3.4). Mittels dieses

Verfahrens wurde der pK_s -Wert von **35d** für die erste Protonierung in Dichlormethan von 4.45 bestimmt. Eine Mehrfach-Protonierung konnte spektroskopisch nicht beobachtet werden. ^[7]

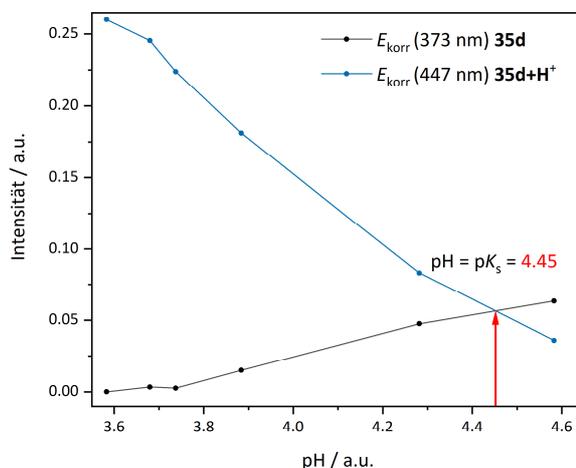


Abbildung 133. Graphische Ermittlung des pK_s -Werts von **35d** in Dichlormethan durch Auftragung des pH-Werts gegen die Absorptionsintensität bei 330 nm und 447 nm. ^[7]

Durch die Protonierung in Dichlormethan ändert sich die Emissionsfarbe des Farbstoffs **35d** wie oben abgebildet von blau nach orange (Abbildung 134). Durch Mischung der beiden Formen in gleicher Konzentration sollte die Erzeugung von weißem Licht durch Farbmischung ermöglicht werden. ^[193] Da die Emission in Cyclohexan noch stärker blauverschoben ist, wurde zusätzlich der pK_s -Wert in Cyclohexan ermittelt und die Emission der zur Bestimmung der verwendeten Titrationslösung aufgenommen (Abbildung 135a). Der pK_s -Wert in Cyclohexan ändert sich nicht und beträgt 4.45. Dieser Wert ist im Vergleich zu 2,4,6-Tris(methylamino)-1,3,5-triazin mit einem pK_s -Wert von 5.86, der von Schwarzinger et al. ermittelt wurde, ^[194] durch die stärkeren Donor-Substituenten an **35d** unerwartet niedrig. Die Messungen der Emissionsspektren von **35d** bei verschiedenen pH-Werten zeigen, dass der Weißlichtpunkt bei pH 3.63 genähert erreicht wird. ^[7]

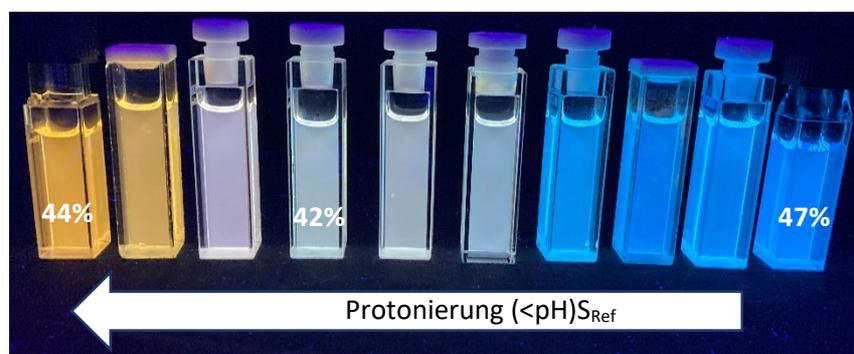


Abbildung 134. Emission von **35d** in Cyclohexan bei verschiedenen pH-Werten ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$, $T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ mol/L}$), sowie die Fluoreszenzquantenausbeuten bei den pH-Werten 0.89, 3.98 und 7.99 (von links nach rechts). ^[7]

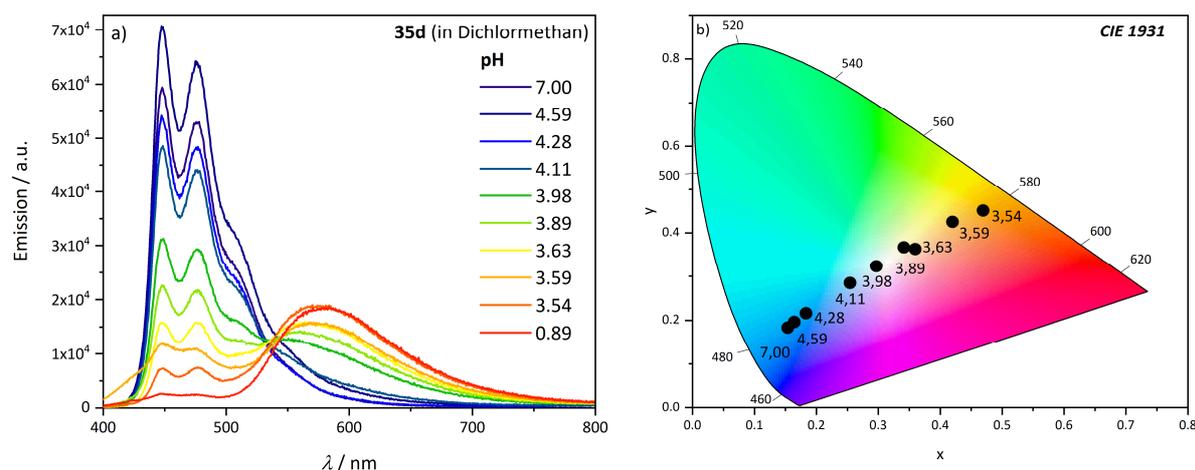


Abbildung 135. a) Emissionsspektren von **35d** in Cyclohexan bei verschiedenen pH-Werten ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, $\lambda_{exc} = 375$ nm); b) Chromatizität der Fluoreszenzfarben von **35d** in Cyclohexan bei verschiedenen pH-Werten aufgetragen in einem 1931 CIE-Diagramm. [7]

Zusätzlich wurden die Emissionsspektren bei verschiedenen pH-Werten in einem CIE-Diagramm aufgetragen (Abbildung 135b). Im CIE-Farbraum liegt die Emissionsfarbe bei pH 3.98 sehr nahe am Weißpunkt. Darüber hinaus wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten der neutralen Lösung, der stark sauren Lösung bei pH 0.89 und der Weißlichtmischung bei pH 3.98 ermittelt. Sie betragen 47 % in der nativen Cyclohexanlösung, 44 % bei pH 0.89, wo entsprechend dem pK_s -Werts eine vollständige Protonierung angenommen werden kann und 42 % in der Weißlichtmischung (Tabelle 39). Darüber hinaus wurden die Lebensdauern der verschiedenen Spezies untersucht (Tabelle 39). Die Lebensdauer der unprotonierten Form **35d** beträgt 7.83 ns. Im Vergleich dazu zeigen die protonierte (**35d-H⁺**) und die teilweise protonierte Mischung (**35d/35d+H⁺**) einen schnelleren multiexponentiellen Zerfall. Der Überlapp der Absorptionsspektren der protonierten Form (**35d+H⁺**) und des Emissionsspektrums der neutralen Form (**35d**) sind ein notwendiges Kriterium für einen Energietransfer. Die geringen Konzentrationen von 10^{-7} mol/L machen einen Energietransfer aufgrund der räumlichen Entfernung der einzelnen Moleküle voneinander jedoch unwahrscheinlich (Abbildung 136b). [7, 195, 196]

Tabelle 39. Emissionsmaxima, Fluoreszenzquantenausbeuten und Fluoreszenzlebenszeiten von **35d**, **35d/35d+H⁺** und **35d+H⁺** ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, $\lambda_{exc} = 375$ nm, EPL375 im TCSPC-Modus: $\lambda_{exc} = 372.2$ nm). [7]

	λ_{em} / nm	$\phi_f / \%$	τ / ns	χ^2
35d	447, 476	47	7.83	1.014
35d/35d+H⁺	447, 476, 564	42	0.43, 1.43, 6.82, 7.54	1.227
35d+H⁺	583	44	0.35, 1.37, 5.04, 7.71	1.177

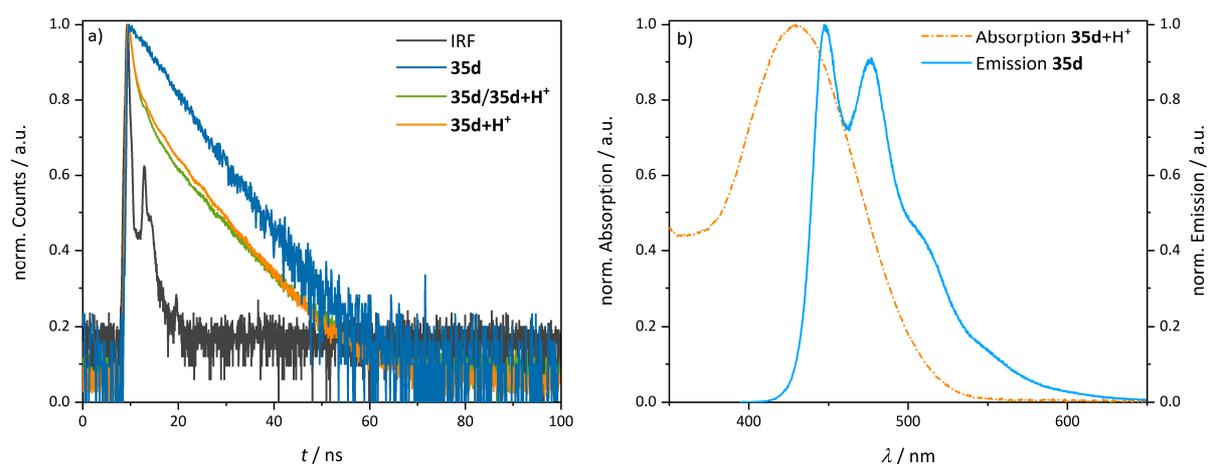


Abbildung 136. a) Fluoreszenzlebenszeiten von **35d** in der neutralen Form, protonierten Form (**35d+H⁺**) bei pH = 0.89 und der Mischformen (**35d/35d+H⁺**) bei pH = 3.89 ($T = 298\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ mol/L}$, EPL375 im TCSPC-Modus: $\lambda_{exc} = 372.2\text{ nm}$, $\lambda_{det} = 450\text{ nm}$) und die Gerätefunktion (instrumental response function, (IRF)); **b)** Überlapp des Absorptionsspektrums der protonierten Form von **35d** in Cyclohexan (orange) und die Emission der unprotonierten Form von **35d** in Cyclohexan (blau).^[7]

3.4.2.3.3.5 TADF-Untersuchung

Phenothiazin-Chromophore mit *N*-angebundenen Triazinacceptoren sind schon länger als TADF-Emitter bekannt und wurden intensiv untersucht.^[68] Zur Charakterisierung möglicher TADF-Eigenschaften der 3-Triazin-Phenothiazine wurden exemplarisch die beiden Verbindungen mit dem jeweils stärksten (**35a**) und dem jeweils schwächsten Triazinacceptor (**35d**) näher untersucht.

3.4.2.3.3.5.1 Untersuchungen in Dichlormethan

In Dichlormethan zeigen **35a** und **35d** jeweils eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums bei Verringerung der Temperatur von 300 K zu 200 K (Abbildung 137). Diese Verschiebung beträgt für **35d** 482 cm^{-1} und ist für **35a** mit 490 cm^{-1} etwa gleich groß. Diese Verschiebung drückt erwartungsgemäß die geänderte Boltzmann-Verteilung zwischen den Schwingungszuständen bei niedrigeren Temperaturen aus.

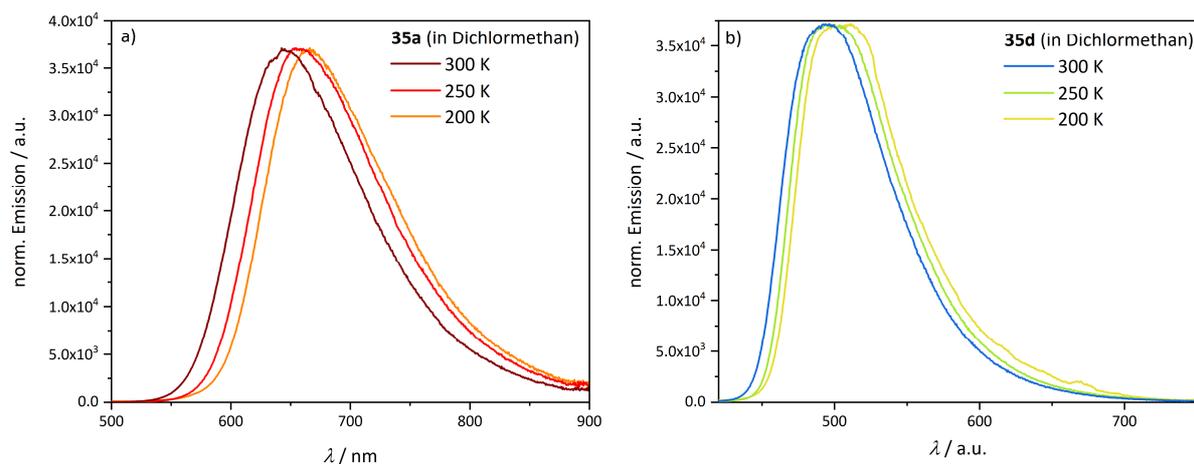


Abbildung 137. Emissionsspektren in Dichlormethan bei 300 K, 250 K und 200 K von a) **35a**; b) **35d** ($c = 10^{-7}$ mol/L, λ_{exc} (**35a**) = 464 nm, λ_{exc} (**35d**) = 375 nm).

Zusätzlich wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten in entgastem und nicht entgastem Dichlormethan ermittelt (Abbildung 138). Da die Emission der Verbindungen vermutlich konzentrationsabhängig gelöscht werden kann, wurden zur Entgasung jeweils mehrfache Gefrier-Tau-Cyclen durchgeführt. **35a** zeigt eine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute in entgastem Lösungsmittel von 24 % auf 39 %. Die berechnete Quantenausbeutesteigerung ohne Singulett-Löschung beträgt 26 % und liegt damit deutlich unter der experimentell bestimmten Fluoreszenzquantenausbeute von 39 %. Eine Beteiligung des Triplett-Zustands an der (S_1 -)Emission von **35a** ist somit wahrscheinlich. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **35d** beträgt in nicht entgastem Lösungsmittel 54 % und steigt nach der Entgasung auf 66 % an. Die Berechnung der Quantenausbeute ohne Singulett-Löschung ergibt eine Quantenausbeute von 82 %, sodass ein Singulett-Löschung der Emission wahrscheinlich ist.

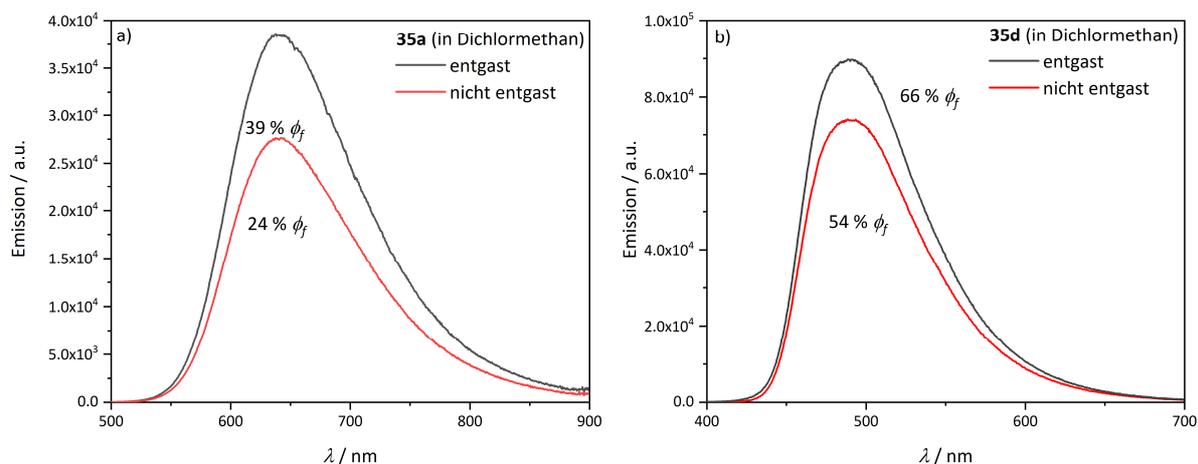


Abbildung 138. Emission in entgastem (schwarz) und nicht entgastem Dichlormethan (rot) sowie die dazugehörigen Quantenausbeuten der Lösungen von **a) 35a**; **b) 35d** ($T = 298\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ mol/L}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{35a}) = 464\text{ nm}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{35d}) = 375\text{ nm}$).

Mittels Tieftemperaturmessungen der Phosphoreszenz und Fluoreszenz bei 80 K sowie der Fluoreszenzmessung bei 300 K sollte darüber hinaus der experimentelle ΔE_{ST} -Wert in Dichlormethan bestimmt werden (Abbildung 139). Die Entgasungsmessungen zeigen, dass vermutlich nur **35a** messbare TADF-Eigenschaften besitzt, sodass ein kleiner ΔE_{ST} -Wert für **35a** und ein größerer ΔE_{ST} -Wert für **35d** erwartet wird. **35a** weist sehr breite sich überlagernde Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren auf. Auffällig ist, dass die Fluoreszenz bei 80 K etwas hypsochrom verschoben erscheint. Das Emissionsmaximum verschiebt sich von 641 nm (300 K) zu 621 nm (80 K). Die Verschiebung resultiert möglicherweise aus dem Einfrieren von Schwingungsniveaus bei 80 K, sodass ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung der Phosphoreszenz bei 80 K angenommen wird. Das Phosphoreszenzspektrum bei 80 K überlappt in einem breiten Bereich mit den Fluoreszenzsignalen. Der On-Set-Wert der Phosphoreszenz ist dabei stärker hypsochrom verschoben als der On-Set-Wert der Fluoreszenz, sodass kein experimenteller ΔE_{ST} -Wert in Dichlormethan mit einem positiven Vorzeichen bestimmt werden kann. Demnach würde der Triplett-Zustand über dem Singulett-Zustand liegen, was aufgrund der Austauschwechselwirkung nicht plausibel erscheint. Zwar sind wenige Systeme bekannt in denen der Triplett-Zustand energetisch über dem Singulett-Zustand liegt, dennoch ist diese Überlegung wenig wahrscheinlich. Vermutlich liegen mehrere Spezies, beispielsweise Phenothiazin-Konformere, mit unterschiedlichen Zuständen vor.

Die Fluoreszenz von **35d** verschiebt sich ebenfalls bei tiefen Temperaturen hypsochrom. Bei 80 K weist der spektrale Verlauf überdies zwei Maxima bei 458 nm und 486 nm auf, was vermutlich durch eingefrorene Schwingungszustände hervorgerufen wird. Auch die Phosphoreszenz bei 80 K zeigt mehrere Emissionsmaxima. Die hypsochrome Emissionsbande ist deutlich weniger intensiv und weist ein Maximum bei 458 nm auf. Dieses Maximum entspricht dem Maximum der Fluoreszenz bei 80 K

und ist möglicherweise ein Artefakt der Fluoreszenz. Die anderen beiden Emissionsmaxima treten bei 540 nm und 573 nm auf und könnten möglicherweise auf das Einfrieren verschiedener Konformere bei tiefen Temperaturen zurückgeführt werden. Der aus den On-Set-Werten der intensiven Phosphoreszenzbande und der Fluoreszenzbande bestimmte ΔE_{ST} -Wert beträgt 0.34 eV und ist für effiziente TADF deutlich zu groß.^[7]

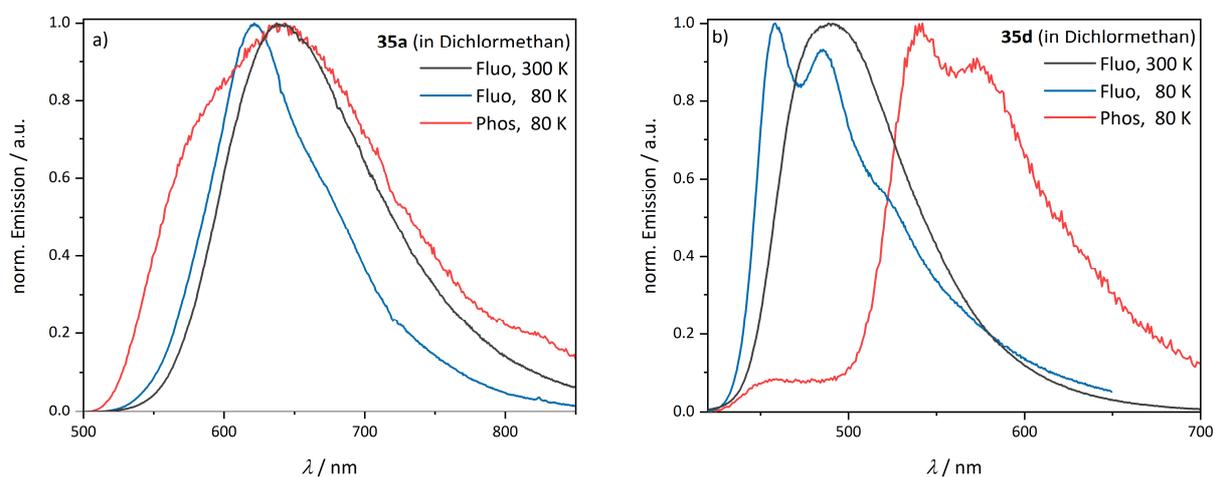


Abbildung 139. Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren bei 80 K und das Fluoreszenzspektrum bei 300 K in Dichlormethan von **a) 35a**; **b) 35d** ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, λ_{exc} (**35a**) = 464 nm, λ_{exc} (**35d**) = 375 nm).^[7]

3.4.2.3.3.5.2 Untersuchungen in Cyclohexan

In Cyclohexan zeigen **35a** und **35d** jeweils bei 300 K ein Emissionsspektrum mit mehreren Emissionsmaxima, die vermutlich durch Schwingungsauflösung hervorgerufen werden (Abbildung 140). Anders als in Dichlormethan bewirkt eine Temperaturerniedrigung um 50 K und dann um 100 K keine stufenweise bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums. Vielmehr weisen die Emissionsspektren bei 250 K und 200 K nahezu den gleichen spektralen Verlauf mit identischen Emissionsmaxima auf. Die Schwingungsauflösung des Spektrums von **35a** geht durch die Temperaturerniedrigung verloren und ist im Spektrum von **35d** nur noch an einer Schulter zu erkennen. Möglicherweise ist der Phosphoreszenzanteil an der Emission ab 250 K abwärts bereits so groß, dass die Emission in Cyclohexan im Vergleich zu Dichlormethan deutlich stärker bathochrom verschoben wird. Die Emission von **35a** verschiebt sich um 2965 cm^{-1} und ist noch größer als die Verschiebung der Emission von **35d** mit 1230 cm^{-1} .

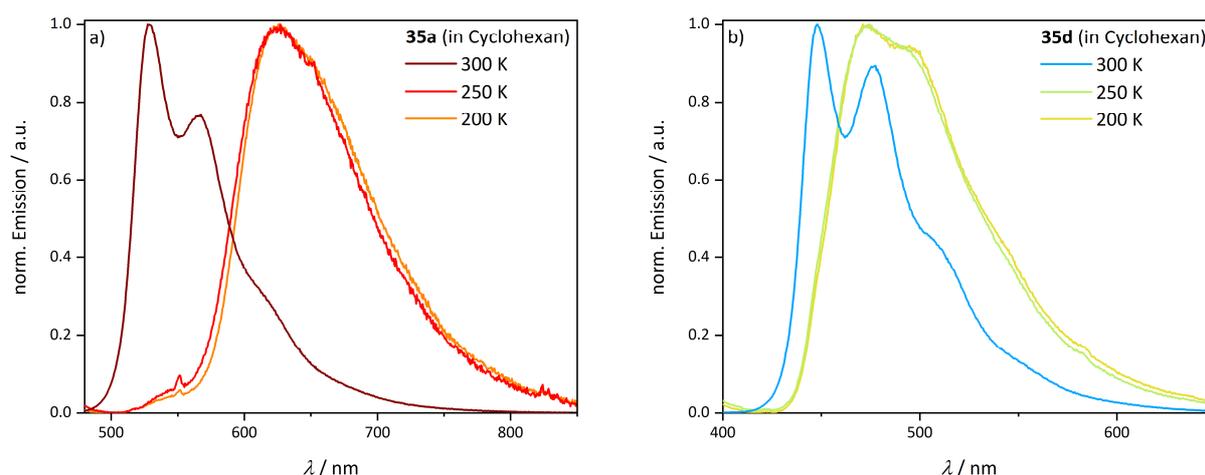


Abbildung 140. Emissionsspektren in Cyclohexan bei 300 K, 250 K und 200 K von **a) 35a**; **b) 35d** ($c = 10^{-7}$ mol/L, λ_{exc} (**35a**) = 442 nm, λ_{exc} (**35d**) = 375 nm).

Mittels der Messung der Fluoreszenzquantenausbeuten in entgastem und nicht entgastem Cyclohexan kann ein Anstieg der Fluoreszenzquantenausbeute von 61 % auf 66 % (**35a**) und von 33 % auf 48 % (**35d**) ermittelt werden (Abbildung 141). Die berechneten Quantenausbeutesteigerungen ohne Singulett-Löschung betragen 67 % (**35a**) und 36 % (**35d**). Sie liegt damit für **35a** im gleichen Bereich wie die experimentell ermittelte Fluoreszenzquantenausbeute in entgastem Lösungsmittel und ist um mehr als 10 % niedriger als die experimentell ermittelte Fluoreszenzquantenausbeute von **35d**. Diese Ergebnisse verweisen darauf, dass, anders als in Dichlormethan, möglicherweise in **35d** der Triplett-Zustand an der Fluoreszenz beteiligt ist. **35a** zeigt in Cyclohexan hingegen vermutlich keine Triplett-Beteiligung an der Emission bei Raumtemperatur.

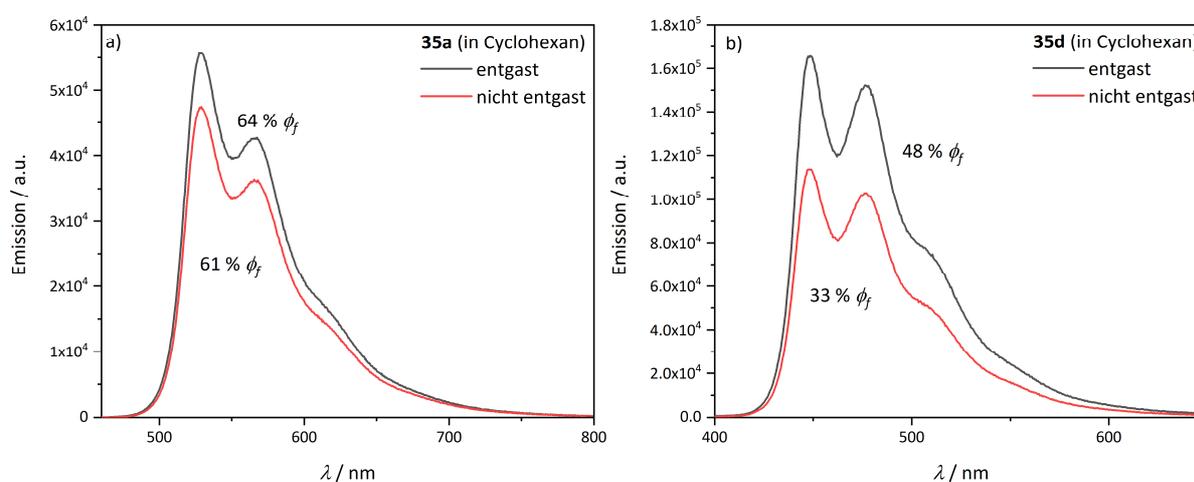


Abbildung 141. Emission in entgastem (schwarz) und nicht entgastem Cyclohexan (rot) sowie die dazugehörigen Quantenausbeuten der Lösungen von **a) 35a**; **b) 35d** ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, λ_{exc} (**35a**) = 442 nm, λ_{exc} (**35d**) = 375 nm).

Aus den Tieftemperaturmessungen der Phosphoreszenz und Fluoreszenz bei 80 K sowie der Fluoreszenzmessung bei 300 K sollte darüber hinaus der experimentelle ΔE_{ST} -Wert in Cyclohexan ermittelt werden (Abbildung 142). Aus den Entgasungsmessungen lässt sich ableiten, dass vermutlich nur **35d** messbare TADF-Eigenschaften in Cyclohexan besitzen könnte, sodass ein kleiner ΔE_{ST} -Wert für **35d** und ein größerer ΔE_{ST} -Wert für **35a** erwartet wird. Die Fluoreszenz von **35a** bei 80 K ähnelt in Form und Lage ihrer Emissionsbande den Emissionsbanden bei 250 K und 200 K. Das Emissionsmaximum bei 80 K verschiebt sich jedoch zu 622 nm. Auch bei 80 K zeigen die Spektren der Fluoreszenz und Phosphoreszenz keine Schwingungsauflösung. Das Phosphoreszenzsignal bei 80 K ist sehr breit und besitzt bei ca. 654 nm eine schwach intensive Schulter. Aus den Spektren von **35a** lässt sich ein ΔE_{ST} -Wert in Cyclohexan von 0.29 eV bestimmen. Bei 80 K ähneln sich die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von **35d** stark ihrem spektralen Verlauf und in der Lage des Emissionsmaximums. Während die Emissionsmaxima bei 300 K bei 445 nm und 477 nm liegen, erscheinen die Emissionsmaxima bei 80 K bei 445 nm und 557 nm. Die hypsochrome Emissionsbande ist allerdings bei 80 K deutlich weniger intensiv als die bathochrome Emissionsbande. Die Phosphoreszenzbande von **35d** weist bei 80 K ein Emissionsmaximum bei 654 nm auf und zeigt bei ca. 549 nm eine sehr schwach angedeutete Bande. Möglicherweise stammen die beiden Banden der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz jeweils von verschiedenen Konformeren. Mittels der Tieftemperaturspektren von **35d** konnte ein ΔE_{ST} -Wert in Cyclohexan von 0.44 eV ermittelt werden. Die experimentellen ΔE_{ST} -Werte von **35a** und **35d** in Cyclohexan sind für das Auftreten effizienter TADF zu groß.

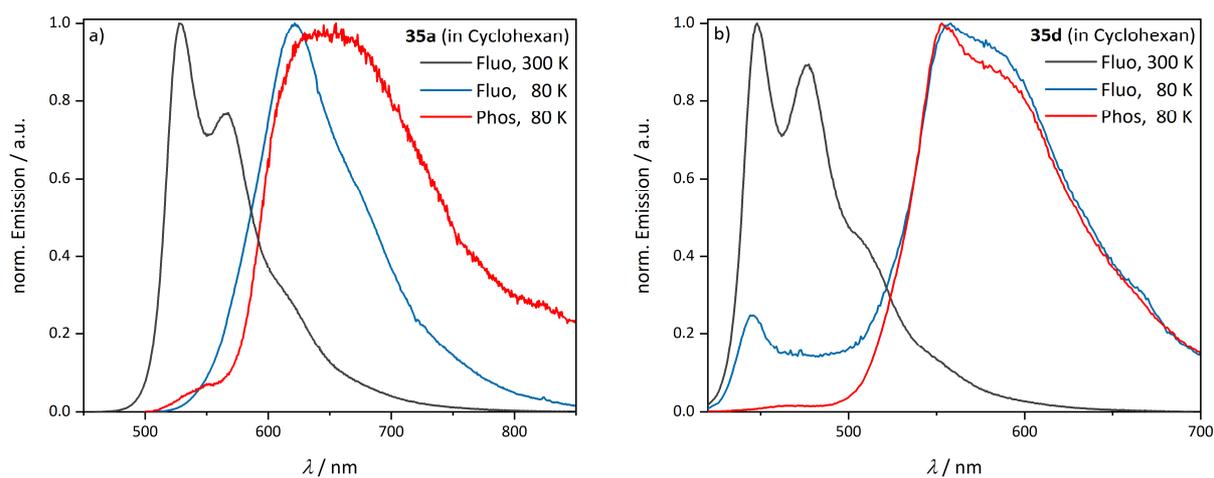


Abbildung 142. Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren bei 80 K und das Fluoreszenzspektrum bei 300 K in Cyclohexan von a) **35a**; b) **35d** ($T = 298$ K, $c = 10^{-7}$ mol/L, λ_{exc} (**35a**) = 442 nm, λ_{exc} (**35d**) = 375 nm).

3.4.2.3.3.6 Photophysikalische Untersuchung von 38a

Durch die Einführung eines elektronenziehenden Sauerstoffatoms am Phenothiazinschwefel sollte die Donorstärke des Phenothiazins herabgesenkt und als Konsequenz daraus die Emission hypsochrom verschoben werden (Kapitel 3.3.3.1.1). Sowohl im Festkörper als auch in Lösung kann dieser Effekt beobachtet werden (Abbildung 143, Abbildung 144). Im Festkörper verschiebt sich das Emissionsmaximum von 631 nm zu 598 nm (Abbildung 145). In Lösung verschiebt sich erwartungsgemäß neben der Emission auch die Absorption hypsochrom, sodass die Lösungen von **38a** nahezu farblos erscheinen (Abbildung 144).

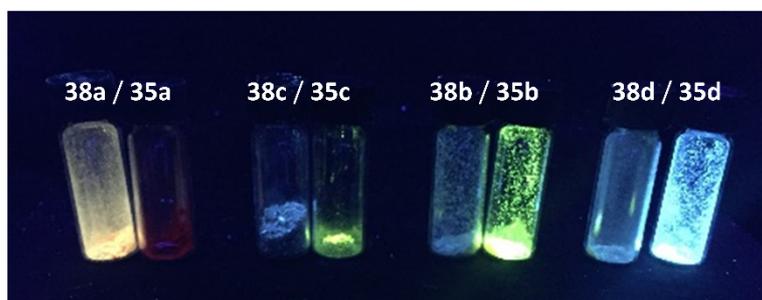


Abbildung 143. Festkörperemission ($\lambda_{exc} = 365$ nm) von **38a/35a**, **38c/35c**, **38b/35b** und **38d/35d** (von links nach rechts).



Abbildung 144. Sichtbare Absorption bei Tageslicht (links) und die Emission (rechts, $\lambda_{exc} = 365$ nm) von **38a** in Cyclohexan, Toluol, Dichlormethan, Aceton, Tetrahydrofuran und Ethanol (von links nach rechts) ($T = 298$ K, $c = 10^{-6}$ mol/L).

Die Absorptionsspektren von **38a** ähneln sich in ihrer Form und Lage. Die Absorptionsmaxima liegen zwischen 383 – 373 nm und zeigen negative Solvatochromie. Die Absorptionskoeffizienten decken einen Bereich von 10500 – 32800 L·mol⁻¹·cm⁻¹ ab und sind deutlich größer als die Absorptionskoeffizienten von **35a** (11300 – 15500 L·mol⁻¹·cm⁻¹). Die Emissionsmaxima (455 – 510 nm) werden mit steigender Polarität des Lösungsmittels bathochrom verschoben. Auch die Stokes-Verschiebungen vergrößern sich mit zunehmender Polarität (4100 – 7200 cm⁻¹) (Abbildung 145, Tabelle 40).

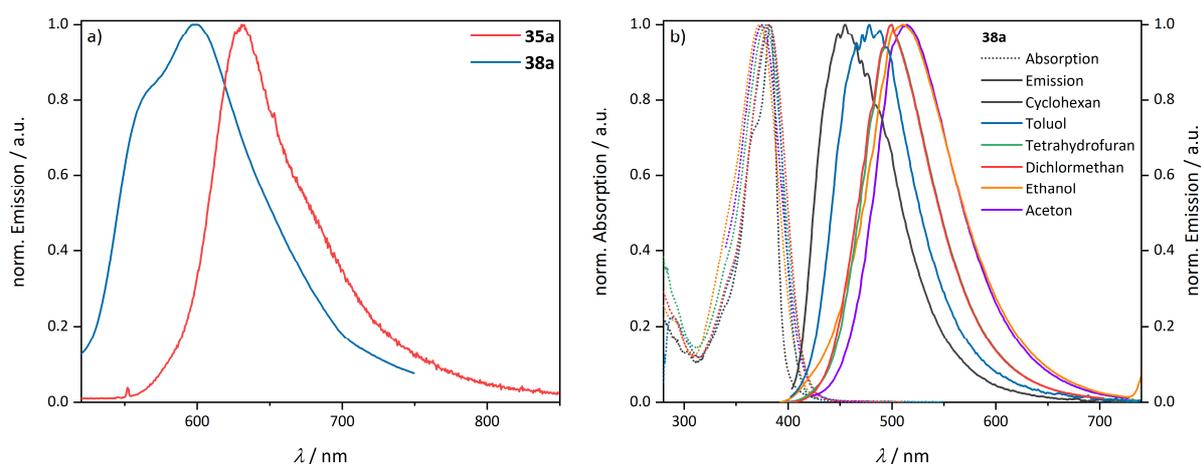


Abbildung 145. a) Festkörperemissionsspektren von **35a** und **38a** ($T = 298$ K, λ_{exc} (**35a**) = 350 nm, λ_{exc} (**38a**) = 349 nm); b) Absorptions- und Emissionsspektren von **38a** in Cyclohexan, Toluol, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Ethanol und Aceton ($T = 298$ K, $c = 10^{-6}$ mol/L, λ_{exc} = jeweils das am stärksten bathochrom verschobene Absorptionsmaximum).

Tabelle 40. Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die bestimmten molaren Extinktionskoeffizienten und Stokes-shift von **38a** in Cyclohexan, Toluol, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Ethanol und Aceton ($T = 298$ K, $c = 10^{-6}$ mol/L, λ_{exc} = jeweils das am stärksten bathochrom verschobene Absorptionsmaximum).

	$\lambda_{abs} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	λ_{em} / nm	$\Delta\tilde{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$
Cyclohexan	383	10500	455	4100
Toluol	382	30800	478	5300
Dichlormethan	382	32800	499	6100
Tetrahydrofuran	378	30900	499	6400
Aceton	375	37000	514	7200
Ethanol	373	30500	510	7200

38a kann in Dichlormethan reversibel protoniert werden. Im Gegensatz zur protonierten Form von **35a** zeigt die protonierte Form von **38a** Emissionslöschung (Abbildung 146).



Abbildung 146. Emission von **38a** (links) sowie **38a+H+** (rechts) in Dichlormethan ($T = 298$ K, $c = 10^{-6}$ mol/L, $\lambda_{exc} = 375$ nm).

3.4.2.3.3.7 Fazit zu den Triazin-Phenothiazinen

Die entwickelte Syntheseroute der Triazin-Phenothiazine bietet das Potential, eine Vielzahl verschieden substituierter Triazine-Phenothiazine zugänglich zu machen. Zudem kann eine Kreuzkupplungsreaktion an die Synthesesequenz angeschlossen und so das mögliche Substratspektrum um arylierte Substituenten erweitert werden.

Der elektronische Charakter des Substituenten beeinflusst die Acceptorstärke des Triazins und damit die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften des gesamten Donor-Acceptor-Konjugats. Elektronendonierende Substituenten verschieben das Oxidationspotential der Verbindung kathodisch und bewirken eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionseigenschaften im Festkörper und in Lösung. Die Acceptorstärke kann durch den σ_m -Hammett-Parameter abgeschätzt werden, da dieser sehr gut mit den untersuchten Eigenschaften, beispielsweise der quantenchemisch ermittelten HOMO-LUMO-Energiedifferenz, korreliert. Mithilfe der σ_m -Hammett-Parameter können somit die Eigenschaften der Triazin-Phenothiazine vorhergesagt und somit moduliert werden.

Alle Triazin-Phenothiazine können reversibel protoniert werden und zeigen in einem Fall sogar eine weißlichtähnliche Emission, die durch Mischung der Emissionsfarben der protonierten und unprotonierten Form hervorgerufen wird. Die Emissionen der protonierten und unprotonierten Form weisen beide hohe Fluoreszenzquantenausbeuten von über 40 % auf. Möglicherweise wird die Emission der protonierten Form durch einen Energietransfer hervorgerufen bzw. verstärkt.

Erste TADF-Untersuchungen weisen darauf hin, dass unterschiedlich substituierte Triazin-Verbindungen unterschiedliche TADF-Aktivitäten aufweisen. Die ermittelten ΔE_{ST} -Werte aller untersuchten Triazin-Phenothiazine charakterisieren die Verbindungen jedoch als nicht TADF-aktiv. Einzig **35a** könnte in Dichlormethan TADF-Eigenschaften aufweisen. Der E_{ST} -Wert dieser Verbindung konnte mit der angewendeten Methode nicht ermittelt werden, dennoch deutet die Überlappung der Phosphoreszenz- und Fluoreszenzspektren an, dass **35a** in Dichlormethan möglicherweise einen sehr kleinen E_{ST} -Wert besitzt.

Die Triazin-Phenothiazine können zu den analogen Sulfoxide oxidiert werden und weisen daraufhin hypsochrom verschobene Absorptions- und Emissionseigenschaften im Festkörper und in Lösung auf. Auch die Sulfoxid-Verbindungen können reversibel protoniert werden. Durch die Protonierung wird die Emission der Sulfoxid-Verbindungen gelöscht.

3.5 Ausblick

Das Strukturmotiv des Triphenylamino-Donors mit der sterischen Einschränkung durch die beiden Methylgruppen erlaubt durch die Variation der Acceptoren vermutlich eine massive Änderung der Emissionseigenschaften wie schon die Eigenschaften der Verbindungen **4e**, **6** und **7** zeigen. Sowohl die Art der Emission als auch die Emissionsfarbe können durch die Acceptoren verändert werden. Durch die sterische Einschränkung aufgrund der beiden Methylgruppen können vermutlich besondere Effekte wie das Auftreten von TICT und möglicherweise auch RTP und TADF hervorgerufen werden. Die vermuteten Eigenschaften sollten noch näher quantenchemisch und spektroskopisch untersucht werden. Insbesondere die Geometrie des Aldehyds im angeregten Zustand ist hierfür interessant. Eine systematische Synthese von Verbindungen mit unterschiedlichen Acceptoren und deren anschließende Untersuchung wäre eine Möglichkeit noch effizientere Fluorophore zu generieren (Abbildung 147).

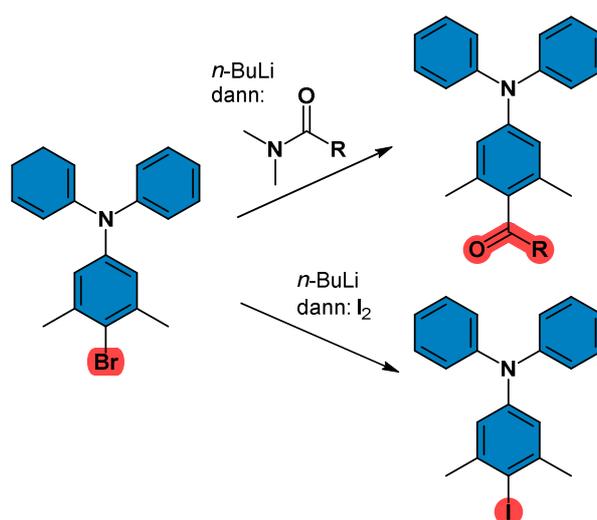


Abbildung 147. Mögliche Variationen von **4e**.

Alle *N*-Acceptor-Phenothiazine könnten im Rahmen des GRKs intensiv auf ihre TADF-Aktivität hin untersucht und in Devices eingebaut werden. Da die Effizienz der *N*-Acceptor-Phenothiazine aufgrund des Auftretens mehrerer unterschiedlich TADF-aktiver Konformere limitiert ist, sollte hier der Fokus verstärkt auf der Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der TADF-Emitter liegen.

Verschiedene Eigenschaften der 3- und 3,7-Acceptor-Phenothiazine könnten noch näher untersucht werden. Beispielsweise deuten erste Experimente auf AIEE (durch Aggregation induzierte gesteigerte Emission) der 3,7-Dinitril-Phenothiazine hin. Nahezu alle 3-Acceptor-Phenothiazine sind mechanochrom, sodass die Messung der Emissionsspektren in Abhängigkeit des Drucks sinnvoll wäre.

Da im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass insbesondere 3-Acceptor substituiertere Verbindungen TADF-aktiv sein können (Kapitel 3.4.2.1.3), sollte die Substanzklasse der 3-Acceptor-Phenothiazine systematisch durch den Einsatz verschiedener Acceptoren erweitert werden. Wichtig hierbei ist jedoch, dass zwischen Donor- und Acceptor-Einheit ein Linker eingebaut ist, da nur 3-Acceptor-Phenothiazine mit Linker effiziente TADF-Eigenschaften aufweisen. Der sterische Anspruch des Linkers sollte hierbei variiert werden können. Denkbar wäre auch eine Verdrillung, die durch Methylgruppen in 2- und/oder 4-Position des Phenothiazins angebracht sind. Ohne Linker könnten darüber hinaus organische Verbindungen mit Raumtemperaturphosphoreszenz zugänglich gemacht werden. *N*-Anisyl-Phenothiazine haben sich gegenüber den *N*-Alkyl-Phenothiazinen durch eine hypsochrom verschobene Emission ausgezeichnet. Da intensiv blau emittierende Moleküle nach wie vor selten sind, sollten die neuartigen Phenothiazine möglichst einen *N*-Anisylrest tragen (Abbildung 148). Zur Synthese neuer 3-Acceptor-Phenothiazine eignet sich Verbindung **AP1** (Kapitel 5.1). Ausgehend von **AP1** könnten mittels einfacher BLEBS-Sequenzen verschiedene halogenierte Acceptoren gekuppelt werden.

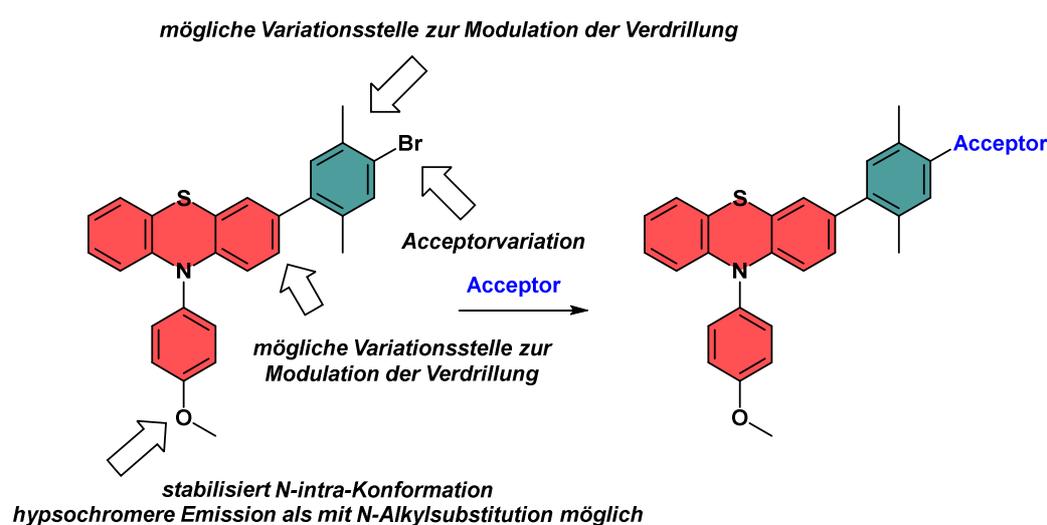


Abbildung 148. Mögliche Variationspositionen zur Modulierung effizienter 3-Acceptor-Phenothiazin-TADFs.

Die Untersuchung der 3-Pyrimidin-Phenothiazine zeigt, dass heterocyclische Linker zur Konstruktion von TADF-Molekülen sinnvoll sein können. Beispielsweise könnte die Art der Verknüpfung des Pyrimidins verändert werden. Darüber hinaus könnten beide Pyrimidin-Phenothiazine im Anschluss durch eine BLEBS-Sequenz aus **32a** mit weiteren halogenierten Acceptoren verbunden werden (Abbildung 149).

2- und 4-Position: Modulation der Verdrihlung

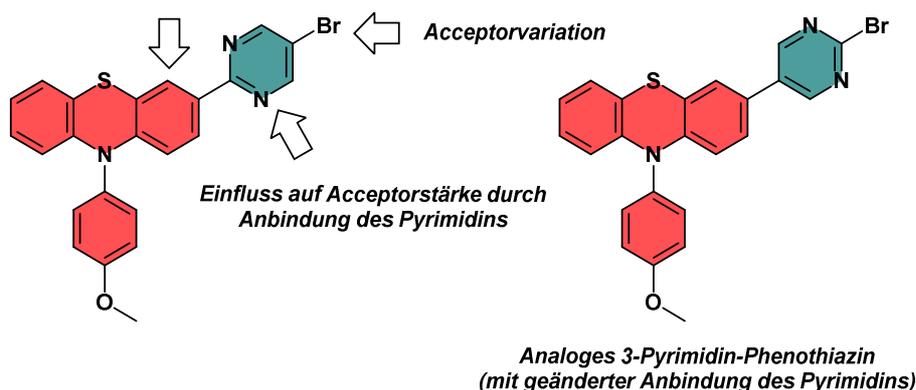


Abbildung 149. Mögliche Variationsstellen von **32a** sowie das analoge 3-Pyrimidin-Phenothiazin mit geänderter Anbindung.

Die Synthese der Triazin-Phenothiazine könnte mittels verschiedener Nucleophile wie Thiolen, Aminen oder Halogeniden erweitert werden. Besonders interessant ist der Einsatz verschiedener Aminosäurederivate zur Herstellung hoch fluoreszenter Aminosäurederivate für Anwendungen in der biochemischen Forschung. **35a** könnte in verschiedenen Kreuzkupplungen eingesetzt und arylsubstituierte Triazin-Phenothiazine zugänglich gemacht werden. Diese sind aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu bereits bekannten effizienten Triazin-TADF's besonders interessant (Abbildung 150).

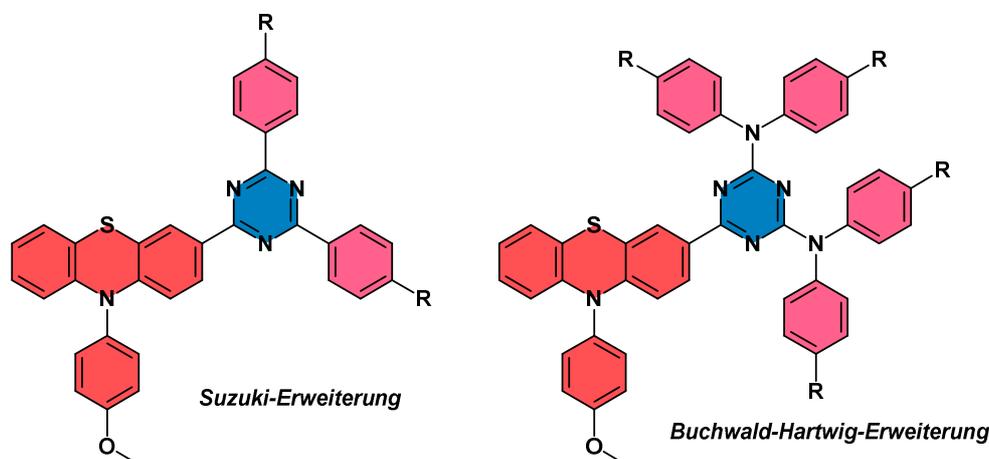


Abbildung 150. Mögliche Kreuzkupplungsprodukte der erweiterten Triazin-Phenothiazin-Synthese.

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Angaben zu Versuchsbedingungen und Analytik

Sämtliche Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in Schlenk- oder Mehrhalskolben unter Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre durchgeführt. Dabei wurde die Septum- und Spritzentechnik verwendet. Getrocknete Lösemittel (THF, 1,4-Dioxan, Dichlormethan) wurden der Lösemittelrocknungsanlage MB-SPS 800 (M. Braun) entnommen. Toluol wurde frisch nach Standardvorschrift unter Stickstoffatmosphäre mit Natrium/Benzophenon destilliert. Die Reaktionstemperatur wurde mit vorgeheizten Silikonölbädern oder Kühlbädern (Trockeneis/Isopropanol für -78 °C bzw. Eis/Wasser für 0 °C) eingestellt. Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden von ABCR, ACROS, Alfa Aesar, Fluorochem, Macherey-Nagel, Merck, Roth, Sigma Aldrich und VWR bezogen und darauffolgend ohne weitere Reinigung verwendet. Für die Reaktionskontrolle wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien mit einem Fluoreszenzindikator zur Dünnschichtchromatographie verwendet (60 F254, Merck). Zur Auswertung der Dünnschichtchromatographie wurden die Folien mit UV-Licht ($\lambda_{exc} = 254$ und 356 nm) bestrahlt und anschließend mit Iod angefärbt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit der Flash-Technik (Überdruck von ca. 2 bar Druckluft) an Kieselgel M60 (mesh 230 – 400, Macherey-Nagel, Düren) durchgeführt. Die für die Chromatographie eingesetzten Lösungsmittel (*n*-Hexan, Ethylacetat, Dichlormethan, Aceton) wurden als technische Lösungsmittel erworben und vor dem Einsatz am Rotationsverdampfer destilliert. Alle NMR-Spektren ^1H -, ^{13}C -, DEPT-135- und 2D-NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 293 K auf den Geräten Bruker Avance III 600 (600 MHz), Bruker Avance DRX 500 (500 MHz) sowie Bruker Avance III 300 (300 MHz) gemessen. Als Lösungsmittel wurden Aceton- d_6 , CDCl_3 , CD_2Cl_2 und $\text{DMSO-}d_6$ verwendet. Das Restprotonensignal der entsprechenden Lösungsmittel (Aceton- d_6 , $\delta\text{ H } 2.04$, $\delta\text{ C } 29.84$, 206.26 ; CDCl_3 , $\delta\text{ H } 7.26$, $\delta\text{ C } 77.16$; CD_2Cl_2 , $\delta\text{ H } 5.32$, $\delta\text{ C } 54.00$; $\text{DMSO-}d_6$, $\delta\text{ H } 2.50$, $\delta\text{ C } 39.52$) wurde als interner Standard bei der Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren und ^{13}C -NMR-Spektren gelockt. Die Spinmultiplizitäten der jeweiligen Signale werden folgendermaßen abgekürzt: s: Singulett; d: Dublett, dd: Dublett von Dublett; ddd: Dublett von Dublett von Dublett; dt: Dublett eines Triplets; t: Triplet, q: Quintett, se: Septett und m: Multiplett. Quartäre Kohlenstoffkerne wurden mit ($\text{C}_{\text{quart.}}$), sowie die Kohlenstoffkerne der Methin-Kohlenstoffkerne mit (CH), Methylen-Kohlenstoffkerne mit (CH_2) und Methylkohlenstoffkerne mit (CH_3) angegeben und mittels DEPT-135-Spektren zugeordnet. Alle Schmelzpunkte und Schmelzbereiche (unkorrigiert) wurden auf dem Gerät Büchi B545 bestimmt. Alle EI-Massenspektren wurden mit dem Tripel-Quadrupol Massenspektrometer TSQ 7000 (Finnigan

MAT) aufgenommen. Angegeben sind alle EI-Massenpeaks mit einer Intensität > 10 % des Basispeaks, der Molpeak und eventuell charakteristische Fragmentpeaks mit einer Intensität < 10 %. Alle ESI-Massenspektren wurden auf dem Ion-Trap-API Massenspektrometer Finnigan LCQ Deca (Thermo Quest), die HR-ESI-Massenspektren auf dem UHR-QTOF maXis 4G Massenspektrometer (Bruker Daltonics) und die MALDI-TOF-Massenspektren auf dem Gerät UltrafleXtreme (Bruker Daltonics) aufgenommen. Die IR-Spektren wurden auf dem Gerät IRAffinity-1 (Shimadzu) gemessen (Einfachreflexions-ATR-Einheit mit Diamant ATR-Kristall, Wellenzahlbereich 4000 – 600 cm⁻¹). Die Intensitäten der IR-Absorptionsbanden werden als s (stark), m (mittel) und w (schwach) angegeben. Alle Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität auf einem Perkin Elmer Series II Analyser gemessen. Alle UV/vis-Spektren wurden in Cyclohexan, Toluol, Tetrahydrofuran, Ethylacetat, Dichlormethan und/oder Ethanol (HPLC-grade) bei 293 K auf dem Gerät Perkin Elmer UV/vis/NIR Lambda 19 aufgenommen. Zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten wurden Absorptionsmessungen bei mindestens fünf verschiedenen Konzentrationen durchgeführt und auf die Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes geachtet (lineare Korrelation, Konzentrationsbereich $\approx 10^{-5}$ M). Die steady-state und zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren wurden in Cyclohexan, Toluol, Tetrahydrofuran, Ethylacetat, Dichlormethan und/oder Ethanol (HPLC-grade) bei 298 K auf den Geräten Perkin Elmer LS55 und/oder FS5 (Edinburgh Instruments) aufgenommen. Die Bestimmung der absoluten Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_f im Festkörper, im Film und in Lösung erfolgte mittels einer Ulbricht-Kugel auf dem FS5. Alternativ wurde die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_f in Lösung mittels der Relativmethode durchgeführt und hierfür Messungen bei fünf verschiedenen Konzentrationen (Konzentrationsbereich $\approx 10^{-6}$ M) vorgenommen.^[182] Als Fluoreszenzstandards kamen 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(*p*-dimethyl-aminostyryl)-4*H*-pyran in Methanol, ($\lambda_{exc} = 430$ nm, $\phi_f = 0.43$,^[191] für Verbindung **35a**), Coumarin 6 in Ethanol ($\lambda_{exc} = 420$ nm, $\phi_f = 0.78$,^[181] für die Verbindungen **26a**, **26b**, **35b**, und **35c**) und Coumarin 343 in Ethanol ($\lambda_{exc} = 400$ nm, $\phi_f = 0.63$,^[192] für Verbindung **35d**) zum Einsatz. Die Fluoreszenzlebenszeiten τ wurden auf dem FS5 im TCSPC-Mode gemessen. Zur Anregung wurden jeweils gepulste Laserdioden verwendet, welche der Anregungswellenlänge am nächsten kamen (EPL320, $\lambda_{exc} = 313.5$ nm; EPL375, $\lambda_{exc} = 372.2$ nm; EPL450, $\lambda_{exc} = 448.8$ nm). Zur Bestimmung längerer Lebenszeiten wurde der MCS-Modus eingestellt und eine gepulste Laserdiode oder eine gepulste Xenon-Flashlampe verwendet. Als Stoppkondition wurde jeweils ein Bereich zwischen 1000 – 1000000 Counts gewählt. Die Gerätefunktion (instrumental response function (IRF)) wurde unter gleichen Messbedingungen, jedoch bei Detektion der Anregungswellenlänge, durchgeführt. Als Streulösung wurde hierfür eine sehr stark verdünnte Ludox®-Wasser-Lösung verwendet. Zur Auswertung der Lebenszeiten wurden die Auswertungsprogramme des FS5 genutzt und ein Fit mit einem Residuum zwischen 1.0 – 1.3

gewählt. Alle sauerstofffreien Proben wurden entweder durch 45-minütiges Einleiten von Argon oder durch dreimalige Durchführung von 30-minütigen Gefrier-Tau-Zyklen hergestellt.^[197] Zur Herstellung von Emissionsfilmen wurden 1–10 Gewichtsprozent der Verbindung, sowie ein Polymer (Polymethylmethacrylat oder Polystyrol) in Dichlormethan gelöst, in Formen gegossen und anschließend bei 80 °C im Trockenschrank aufgehärtet. Alle Emissionsmessungen bei tiefen Temperaturen wurden mit entgasten Probelösungen und durch Abkühlen mit flüssigem Stickstoff durchgeführt. Alle cyclovoltammetrischen Messungen wurden bei 298 K in einer kleinvolumigen Zelle (3.0 mL) mit einer Dreielektrodenanordnung aufgenommen. Als Potentiostat/Galvanostat diente das Gerät VersaSTAT des Herstellers Princeton Applied Research, das mit der Software Versa studio desselben Herstellers bedient wurde. Als Elektroden wurden eine Platin-Arbeits Elektrode (2 mm Platinscheibe), eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 M NaCl-Lösung) und eine Platindraht-Gegenelektrode eingesetzt. Als Elektrolyt diente eine mit Argon entgaste Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat-Lösung (1 M in trockenem Dichlormethan).^[146] Decamethylferrocen (FeCp^*_2) wurde als interner Standard verwendet.^[198] Durch eine Messung gegen Ferrocen (FeCp_2 , $E_0^{0/+1} = 450 \text{ mV}$)^[150, 151] wurde das Redoxpotential des Decamethylferrocens auf -95 mV festgelegt.^[199] Zusätzlich wurde bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten ν gemessen ($\nu = 100, 250, 500$ und 1000 mV/s). Alle quantenchemischen Berechnungen wurden auf dem HPC-Cluster Ivybridge des Zentrums für Informations- und Medientechnologie (ZIM) der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit dem Programmpaket Gaussian 09^[111-115] durchgeführt. Für die quantenchemischen Berechnungen kamen Methoden der Dichtefunktional-Theorie zum Einsatz. Alle optimierten Molekülgeometrien wurden durch Frequenzanalysen auf das Vorhandensein von Minimumstrukturen (keine imaginären Schwingungsniveaus) oder Übergangszustände (genau ein negatives Schwingungsniveau) geprüft. Alle Methoden, Funktionale und Basissätze wurden unter den jeweiligen Ergebnissen angegeben.

4.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

4.2.1 Ullmann-Kupplung (AV1)

In einem zuvor sekurierten Schlenkrohr wurden im Stickstoffgegenstrom 1 Äq. (10 mmol) substituiertes Anilin, Kupfer(I)iodid, Phenanthrolin und Kaliumhydroxid eingefüllt und in trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wurden verschiedene Iodbenzole im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben und der Ansatz im Ölbad gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und mehrfach mit Dichlormethan extrahiert (3 x 20.0 ml). Die vereinten organischen Phasen wurden mit 30.0 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und anschließend mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der dabei erhaltene Rückstand wurde an Celite® adsorbiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat als Eluent. Das dabei erhaltene Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert und anschließend bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 41. Ansatzgrößen und Versuchsangaben zur Ullmann-Kupplung (AV1) der Verbindungen 4a –e.

Ansatzgrößen	4a	4b	4c	4d	4e
Anilin [g]	1.86	1.86	1.86	2.14	2.00
	3a	3b	3c	3d	3e
CuI [g]	0.190	0.381	0.190	0.0381	0.0381
(Äq. / n [mmol])	(0.100 / 1.00)	(0.200 / 2.00)	(0.100 / 1.00)	(0.0200 / 0.200)	(0.0200 / 0.200)
Phenanthrolin [g]	0.180	0.360	0.180	0.0721	0.0721
(Äq. / n [mmol])	(0.100 / 1.00)	(0.200 / 2.00)	(0.100 / 1.00)	(0.0400 / 0.400)	(0.0400 / 0.400)
KOH [g]	1.96	1.96	1.96	3.37	3.40
(Äq. / n [mmol])	(3.50 / 35.0)	(3.50 / 35.0)	(3.50 / 35.0)	(3.00 / 30.0)	(3.00 / 30.0)
Aryliodid [g] oder [ml]	2.79 ml	3.40 ml	5.85 g	2.79 ml	3.40 ml
	(2.50 / 25.0)	(3.00 / 30.0)	(2.50 / 25.0)	(2.50 / 25.0)	(3.00 / 30.0)

Experimenteller Teil

(Äq. / n [mmol])	Iodobenzol	Iodobenzol	<i>p</i> -Iodanisol	Iodobenzol	Iodobenzol
Toluol [ml]	30.0	30.0	50.0	20.0	20.0
<i>T</i> [°C]	110	130	110	110	110
<i>t</i> [h]	19	24	19	16	19
<i>n</i> -Hex/EE	20:1	20:1	20:1	40:1	40:1
Ausbeute [%]	39 (4a)	31 (4b)	30 (4c)	83 (4d)	76 (4e)

4.2.2 Buchwald-Hartwig-Aminierung (AV2)

4.2.2.1 *N*-Acceptor-Phenothiazine 11a, 18a, 19a, 18b und 19b (AV2a)

In einem sekurierten Schlenkrohr wurde unter Stickstoffatmosphäre 10*H*-Phenothiazin (**10**) in trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Zu der Lösung wurden im Anschluss der Katalysator Pd(*dba*)₂, der Ligand HP(*t*-Bu)₃BF₄, die Base NaO*t*-Bu sowie der halogenierte Acceptor hinzugegeben und 16 h lang im Ölbad bei 100 °C gerührt. Nach der Reaktion wurde mit wenigen ml Ethylacetat gelöscht und anschließend an Celite® adsorbiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat als Eluent. Das erhaltene Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle 42. Ansatzgrößen und Versuchsangaben zur Buchwald-Hartwig-Aminierung von **11a**, **18a – b** und **19 – b**.

	11a	18a	18b	19a	19b
10 [g]	0.199	0.504	0.175	0.0438	0.0438
(Äq. / n [mmol])	(1.00 / 1.00)	(2.20 / 2.53)	(2.20 / 0.880)	(2.20 / 0.220)	(2.20 / 0.220)
1,4-Dioxan [ml]	5.00	5.00	5.00	1.00	2.00
Pd(<i>dba</i>)₂ [mg]	29.0	80.0	23.0	5.80	5.80
(Äq. / n [μmol])	(0.0500 / 50.0)	(0.120 / 139)	(0.100 / 40.0)	(0.100 / 10.0)	(0.100 / 10.0)
HP(<i>t</i>-Bu)₃BF₄ [mg]	17.0	33.0	13.9	3.50	3.50
(Äq. / n [μmol])	(0.0600 / 60.0)	(0.100 / 115)	(0.120 / 48.0)	(0.120 / 12.0)	(0.120 / 12.0)
NaO<i>t</i>-Bu [mg]	125 (1.30 /	265 (2.40 /	92.3 (2.40 /	23.0 (2.40 /	23.0 (2.40 /

Experimenteller Teil

(Äq. / n [mmol])	1.30)	2.76)	0.960)	0.240)	0.240)
Acceptor [mg]	425	450	179	39.0	44.6
(Äq. / n [mmol])	(1.50 / 1.50) 9a	(1.00 / 1.15) 16a	(1.00 / 0.400) 16b	(1.00 / 0.10) 17a	(1.00 / 0.100) 17b
<i>n</i> -Hex/EE	9:1	4:1	9:1 → 1:1 → 3:1	9:1 → 1:1 → 3:1	9:1 → 1:1 → 3:1
Ausbeute [%]	89 (11a)	56 (18a)	90 (18b)	99 (19a)	86 (19b)

4.2.2.2 *N*-Anisyl-Phenothiazine **21**, **22a** und **22b** (AV2b)

In einem sekurierten Schlenkrohr wurde unter Stickstoff-Atmosphäre ein Phenothiazin (**PT**), *p*-Iodanisol, Pd(dba)₂, HP(*t*-Bu)₃BF₄ und NaOt-Bu in 50.0 ml trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Die entstandene Lösung wurde 18 h lang bei 100 °C gerührt und der Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). Das Reaktionsgemisch wurde mit wenig Ethylacetat versetzt und unter vermindertem Druck an Celite® adsorbiert. Anschließend erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat im Verhältnis 20:1. Das Produkt wurde im Anschluss bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 43. Ansatzgrößen und Versuchsangaben zur Buchwald-Hartwig-Aminierung zu **21** und **22a** – **b**.

	21	22a	22b
PT [g]	0.996	2.78	3.58
(Äq. / n [mmol])	(1.00 / 5.00) 10a	(1.00 / 10.0) 10b	(1.00 / 10.0) 10c
Pd(dba) ₂ [mg]	173	288	288
(Äq. / n [μmol])	(0.0500 / 250)	(0.0500 / 500)	(0.0500 / 500)
HP(<i>t</i> -Bu) ₃ BF ₄ [mg]	72.5 (0.0600 / 30.0)	145 (0.0500 / 500)	174 (0.0600 / 600)
(Äq. / n [μmol])	/		
NaOt-Bu [g]	0.577	1.15	1.15
(Äq. /	(1.20 / 6.0)	(1.20 / 12.0)	(1.20 / 12.0)

n [mmol])			
<i>p</i> -Iodanisol [g]	1.29 (1.10 / 5.50)	2.24 (1.10 / 11.0)	2.04 (1.00 / 10.0)
(Äq. /			
n [mmol])			
Ausbeute [%]	99 (21)	57 (22a)	99 (22b)

4.2.3 Brom-Lithium-Austausch-Borylierung-Suzuki-Kupplungssequenz (BLEBS) (AV3)

4.2.3.1 Triphenylamine 5a – e (AV3a)

In einem sekurierten Schlenkrohr wurde im Stickstoffgegenstrom ein bromiertes Triphenylamin (**4a** – **4e**) in trockenem THF gelöst und im Isopropanol/Trockeneis-Bad auf -78 °C abgekühlt. Bei -78 °C wurde zunächst eine frisch titrierte *n*-BuLi-Lösung (1.50 – 1.60 M in *n*-Hexan) hinzugegeben und die Lösung anschließend mehrere Minuten lang (*t*) bei -78 °C gerührt. Nachfolgend erfolgte die Zugabe von Trimethylborat bei -78 °C bevor der Reaktionsansatz langsam auf Raumtemperatur aufgetaut wurde. Für die nachfolgende Suzuki-Kupplung wurden im Stickstoffgegenstrom der Katalysator, Ligand, Base und der halogenierte Acceptor **1d** eingefüllt und die Reaktionslösung im Anschluss 18 h lang im Ölbad bei 80 °C gerührt. Nach der Reaktion wurde mit Ethylacetat gelöscht und an Celite® adsorbiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat (10:1) als Eluent. Das dabei erhaltene Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert und anschließend bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 44. Ansatzgrößen und Versuchsangaben zur BLEBS-Reaktion der Triphenylamine **5a** – **e**.

	5a	5b	5c	5d	5e*
Edukt [mg]	972	338	972	972	176
(Äq. / n [mmol])	(1.00 / 3.00)	(1.00 / 1.00)	(1.00 / 2.40)	(1.00 / 1.00)	(1.00 / 0.500)
	4a	4b	4c	4d	4e
THF [ml]	10.0	5.00	30.0	10.0	5.00
<i>n</i>-BuLi [ml]	2.14	0.770	2.49	0.750	0.930
(Äq. / n [mmol])	(1.20 / 3.40)	(1.20 / 1.20)	(1.30 / 3.12)	(1.20 / 1.20)	(3.00 / 1.50)
(M)	(1.59 M)	(1.56 M)	(1.50 M)	(1.59 M)	(1.60 M)
<i>t</i> [min]	5	20	5	5	5
B(OMe)₃ [ml]	1.18	0.460	0.697	0.430	0.540
(Äq. / n [mmol])	(1.30 / 3.60)	(1.40 / 1.40)	(1.30 / 3.00)	(1.30 / 1.30)	(3.30 / 1.65)

Experimenteller Teil

Katalysator	173	58.0	13.9	116	46.0
[mg]	(0.0500 /	(0.0500 /	(0.0500 / 120)	(0.0500 / 50.0)	(0.100/ 50.0)
(Äq. / n [μmol])	150)	50.0)	Pd(PPh ₃) ₄	Pd(PPh ₃) ₄	Pd ₂ (dba) ₃
	Pd(PPh ₃) ₄	Pd(PPh ₃) ₄			
Base [mg]	762	427	592	135	159
(Äq. / n [mmol])	(1.00 / 3.00)	(2.40 / 2.40)	(2.20 / 5.28)	(1.20 / 1.20)	(1.50 / 0.750)
	KOt-Bu	KOt-Bu	KOt-Bu	KOt-Bu	K ₃ PO ₄
1d [mg]	505	278	610	254	127
(Äq. / n [mmol])	(1.50 / 4.50)	(1.10 / 1.10)	(1.00 / 2.40)	(1.00 / 1.00)	(1.00 / 0.500)
Ausbeute [%]	94 (5a)	99 (5b)	82 (5c)	82 (5d)	14 (5e)

* Zusätzlich zum Katalysator wurden noch 0.0175 g (0.100 Äq., 0.0500 mmol) des Liganden CyPhos eingesetzt.

4.2.3.2 Linker-Acceptor-Zwischenstufen 9a – b, 14 (AV3b)

In einem sekurierten Schlenkrohr wurde im Stickstoffgegenstrom ein Dibromaryl **9** in trockenem THF gelöst und im Isopropanol/Trockeneis-Bad auf -78 °C abgekühlt. Bei -78 °C wurde frisch titrierte *n*-BuLi-Lösung (1.50 – 1.60 M in *n*-Hexan) hinzuge tropft und die Lösung anschließend mehrere Minuten lang (*t*) bei -78 °C gerührt. Nachfolgend erfolgte die Zugabe von Trimethylborat bei -78 °C bevor der Reaktionsansatz langsam auf Raumtemperatur aufgetaut wurde. Für die nachfolgende Suzuki-Kupplung wurden im Stickstoffgegenstrom Pd(PPh₃)₄, KOt-Bu und ein halogenierter Acceptor eingefüllt und die Reaktionslösung im Anschluss 18 h lang im Ölbad bei 80 °C gerührt. Nach der Reaktion wurde mit Ethylacetat gelöscht und an Celite® adsorbiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat (20:1) als Eluent. Das dabei erhaltene Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert und anschließend bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 45. Ansatzgrößen und Versuchsangaben zur BLEBS-Reaktion der Edukte **9a – b, 14**.

	9a	9b	14
Edukt [g]	0.472 (1.00 / 2.00)	0.270 (1.00 / 1.00)	2.36 (1.00 / 10.0)
(Äq. / n [mmol])	<i>p</i> -Dibrombenzol	<i>p</i> -Dibromxylo	<i>p</i> -Dibrombenzol
THF [ml]	20.0	10.0	50.0
<i>n</i>-BuLi [ml]	1.28 (1.00 / 2.00)	0.640 (1.00 / 1.00)	6.25 (1.00 / 10.0)
(Äq. / n [mmol])	(1.56 M)	(1.56 M)	(1.56 M)
(M)			
<i>t</i> [min]	7	5	30
B(OMe)₃ [ml]	0.720 (1.10 / 2.20)	0.360 (1.10 / 1.10)	4.26 (1.30 / 13.0)

(Äq. / n [mmol])			
Pd(PPh₃)₄ [mg]	116 (0.0500 / 100)	58.0 (0.0500 / 50.0)	578 (0.0500 / 500)
(Äq. / n [μmol])			
KOt-Bu [g]	0.539 (2.40 / 4.80)	0.270 (2.40 / 2.40)	2.36 (2.10 / 21.0)
(Äq. / n [mmol])			
Acceptor [g]	0.533 (1.05 / 2.10)	0.267 (1.05 / 1.05)	2.85 (1.00 / 10.0)
(Äq. / n [mmol])	1d	1d	15c*
Ausbeute [%]	99 (9a)	99 (9b)	79 (9c)

*Der Acceptor **15c** wurde von B. O. A. Tasch synthetisiert. ^[200]

4.2.3.3 Linker-Acceptor-Linker-Zwischenstufen **16a – b** und **17a – b** (AV3c)

In einem sekurierten Schlenkrohr wurde im Stickstoffgegenstrom ein Dibromaryl **14** in trockenem THF gelöst und im Isopropanol/Trockeneis-Bad auf -78 °C abgekühlt. Bei -78 °C wurde frisch titrierte *n*-BuLi-Lösung (1.50 – 1.60 M in *n*-Hexan) hinzugegeben und die Lösung anschließend mehrere Minuten lang (*t*₁) bei -78 °C gerührt. Nachfolgend erfolgte die Zugabe von Trimethylborat bei -78 °C bevor der Reaktionsansatz langsam auf Raumtemperatur aufgetaut wurde. Für die nachfolgende Suzuki-Kupplung wurden im Stickstoffgegenstrom Pd(PPh₃)₄, KOt-Bu und ein dihalogener Acceptor eingefüllt und die Reaktionslösung im Anschluss mehrere Stunden lang (*t*₂) im Ölbad bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionslösung mit Wasser und Ethylacetat gelöscht und anschließend fünf Mal mit 15.0 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und danach mit Natriumsulfat getrocknet. Im Anschluss wurde die organische Phase an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat (20:1). Das dabei erhaltene Rohprodukt wurde anschließend bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 46. Ansatzgrößen und Versuchsangaben zur BLEBS-Reaktion der Edukte **16a – b** und **17a – b**.

	16a	16b	17a	17b
Edukt [g]	0.944	1.35	0.472	0.540
(Äq. / n [mmol])	(2.00 / 4.00) 14a	(2.00 / 5.00) 14b	(2.00 / 2.00) 14a	(2.00 / 2.00) 14b
THF [ml]	30.0	30.0	5.00	5.00
<i>n</i>-BuLi (ml)	2.50	3.30	1.30	1.30
(Äq. / n [mmol])	(2.00 / 4.00)	(2.00 / 5.00)	(2.00 / 2.00)	(2.00 / 2.00)
(M)	(1.60 M)	(1.50 M)	(1.53 M)	(1.53 M)
<i>t</i>₁ [min]	15	15	25	25

Experimenteller Teil

B(OMe)₃ [ml]	1.44	1.80	0.720	0.720
(Äq. / n [mmol])	(2.20 / 4.40)	(2.20 / 2.20)	(2.20 / 2.20)	(2.20 / 2.20)
Pd(PPh₃)₄ [mg]	231	58.0	116	116
(Äq. / n [μmol])	(0.100 / 200)	(0.200 / 500)	(0.100 / 100)	(0.100 / 100)
KOt-Bu [g]	1.08	1.35	0.494	0.494
(Äq. / n [mmol])	(4.80 / 9.60)	(4.80 / 12.0)	(4.40 / 4.40)	(4.40 / 4.40)
Acceptor [mg]	996	830	331	331
(Äq. / n [mmol])	(1.50 / 3.00) 15a	(1.00 / 2.50) 15a	(1.00 / 1.00) 15b	(1.00 / 1.00) 15b
t₂ [h]	14	14	87	87
n-Hex/EE	20:1	20:1	4:1	4:1
Ausbeute [%]	54 (16a)	78 (16b)	56 (17a)	75 (17b)

4.2.3.4 3-Dinitrilacceptor-substituierte Phenothiazine 29a – b, 24a und 26a – b (AV3d)

In einem sekurierten Schlenkrohr wurde im Stickstoffgegenstrom ein Dibromaryl in trockenem THF gelöst und im Isopropanol/Trockeneis-Bad auf -78 °C abgekühlt. Bei -78 °C wurde frisch titrierte *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan (1.60 M) hinzugegeben und anschließend 20 min lang bei -78 °C gerührt. Dann erfolgte die Zugabe von Trimethylborat bei -78 °C bevor der Reaktionsansatz langsam auf Raumtemperatur aufgetaut wurde. Für die nachfolgende Suzuki-Kupplung wurden im Stickstoffgegenstrom 58.0 mg (0.050 Äq., 50 μmol) Pd(PPh₃)₄, KOt-Bu und ein halogenierter Acceptor eingefüllt und die Reaktionsmischung im Anschluss mehrere Stunden lang im Ölbad bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Wasser und Ethylacetat gelöscht, an Celite® adsorbiert und anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat. Das dabei erhaltene Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert und anschließend bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 47. Ansatzgrößen und Versuchsangaben zur BLEBS-Reaktion der 3-Dinitril-Phenothiazine **29a – b**, **24a** und **26a – b**.

	29a	29b	24a	26a	26b
Edukt [mg]	292	362	384	384	384
(Äq. / n [mmol])	(1.00 / 1.00)	(1.00 / 1.00)	(1.00 / 1.00)	(1.00 / 1.00)	(1.00 / 1.00)
	28a	28b*	22a	22a	22a
THF [ml]	2.00	2.00	5.00	10.0	5.00
<i>n</i>-BuLi [ml]	0.690	0.690	0.690	0.810	0.760

Experimenteller Teil

(Äq. / n [mmol])	(1.10 / 1.10)	(1.10 / 1.10)	(1.10 / 1.00)	(1.30 / 1.30)	(1.20 / 1.20)
B(OMe) ₃ [μl]	430	430	430	490	460
(Äq. / n [mmol])	(1.30 / 1.30)	(1.30 / 1.30)	(1.30 / 1.30)	(1.50 / 1.50)	(1.20 / 1.20)
KOt-Bu [mg]	135	135	135	269	135
(Äq. / n [mmol])	(1.20 / 1.20)	(1.20 / 1.20)	(1.20 / 1.20)	(2.40 / 2.40)	(1.20 / 1.20)
Acceptor [mg]	254	254	254	311	272
(Äq. / n [mmol])	(1.00 / 1.00)	(1.00 / 1.00)	(1.00 / 1.00)	(1.10 / 1.10)	(0.870 / 0.870)
	1d	1d	1d	9a	9b
t [h]	16	16	19	64	16
n-Hex/EE	4:1	4:1	9:1	5:1	4:1
Ausbeute [%]	70 (29a)	82 (29b)	85 (24a)	45 (26a)	78 (26b)

* Das Edukt **28b** wurde von H. Khelwati synthetisiert.

4.2.3.5 3,7-Dinitrilacceptor-substituierte Phenothiazine **31a – b**, **24b** und **27a – b** (AV3e)

In einem sekurierten Schlenkrohr wurde im Stickstoffgegenstrom ein Dibromaryl in trockenem THF gelöst und im Isopropanol/Trockeneis-Bad auf -78 °C abgekühlt. Bei -78 °C wurde frisch titrierte *n*-BuLi-Lösung (1.50 – 1.60 M in *n*-Hexan) hinzugegeben und die Lösung anschließend mehrere Minuten lang (*t*₁) bei -78 °C gerührt. Dann erfolgte die Zugabe von Trimethylborat bei -78 °C bevor der Reaktionsansatz langsam auf Raumtemperatur aufgetaut wurde. Für die nachfolgende Suzuki-Kupplung wurden im Stickstoffgegenstrom Katalysator, Ligand, Base und ein halogenierter Acceptor eingefüllt und die Reaktionsmischung im Anschluss mehrere Stunden lang (*t*₂) im Ölbad bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Wasser und Ethylacetat gelöscht, an Celite® adsorbiert und anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat. Das dabei erhaltene Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert und anschließend bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 48. Ansatzgrößen und Versuchsangaben zur BLEBS-Reaktion der 3,7-Dinitril-Phenothiazine **31a – b**, **24a** und **27a – b**.

	31a	31b	24b	27a	27b
Edukt [mg]	371	441	232	97.3	167
(Äq. / n [mmol])	(1.00 / 1.00)	(1.00 / 1.00)	(1.00 / 0.500)	(1.00 / 0.200)	(1.00 / 0.360)
	30a	30b*	22b	22b	22b

Experimenteller Teil

THF [ml]	5.00	10.0	5.00	2.00	3.00
<i>n</i>-BuLi [ml]	1.52	1.40	0.800	0.320	0.550
(Äq. /	(2.40 / 2.40)	(2.20 / 2.20)	(2.40 / 1.20)	(2.40 / 0.500)	(2.40 / 0.860)
n [mmol])	(1.58 M)	(1.60 M)	(1.50 M)	(1.56 M)	(1.56 M)
(M)					
<i>t</i>₁ [min]	10	15	30	15	15
B(OMe)₃	850	800	430	179	310
[μl] (Äq. /	(2.60 / 2.60)	(2.40 / 2.40)	(2.60 / 1.30)	(2.60 / 0.567)	(2.60 / 0.940)
n [mmol])					
Pd(PPh₃)₄	116	116	58.0	24.3	42.0
[mg] (Äq. /	(0.100 / 100)	(0.100 / 100)	(0.100 / 50.0)	(0.100 / 21.0)	(0.100 / 740)
n [μmol])					
KOt-Bu	269	539	269	113	194
[mg] (Äq. /	(2.40 / 2.40)	(4.80 / 4.80)	(4.80 / 2.40)	(4.80 / 1.01)	(4.80 / 1.73)
n [mmol])					
Acceptor	508	533	254	120	230
[mg] (Äq. /	(2.00 / 2.00)	(2.10 / 2.10)	(2.00 / 0.500)	(2.00 / 0.420)	(2.00 / 0.740)
n [mmol])	1d	1d	1d	9a	9b
<i>t</i>₂ [h]	16	66.5	67	16	16
<i>n</i>-Hex/EE	1:1	4:1	4:1	20:1	20:1
Ausbeute	76 (31a)	85 (31b)	96 (24b)	98 (27a)	96 (27b)
[%]					

*Das Edukt **30b** wurde von H. Khelwati synthetisiert (HK234).

4..2.3.6 3-Pyrimidinacceptor-substituierte-Phenothiazine **32a – b** und **33**

(AV3f)

In einem sekurierten Schlenkrohr wurde im Stickstoffgegenstrom ein Bromaryl in trockenem THF gelöst und im Isopropanol/Trockeneis-Bad auf -78 °C abgekühlt. Bei -78 °C wurde frisch titrierte *n*-BuLi-Lösung (1.59 M in *n*-Hexan) hinzugesetzt und die Lösung anschließend mehrere Minuten lang (*t*₁) bei -78 °C gerührt. Nachfolgend erfolgte die Zugabe von Trimethylborat bei -78 °C bevor der Reaktionsansatz langsam auf Raumtemperatur aufgetaut wurde. Für die nachfolgende Suzuki-Kupplung wurden im Stickstoffgegenstrom der Palladiumkatalysator, eine Base und der Acceptor **15c** eingefüllt und die Reaktionsmischung im Anschluss mehrere Stunden lang (*t*₂) im Ölbad bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser und Ethylacetat gelöscht und anschließend fünf Mal mit je 15.0 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinten

organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und danach mit Natriumsulfat getrocknet. Im Anschluss wurde die organische Phase an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat im Verhältnis 20:1. Das dabei erhaltene Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert und anschließend bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 49. Ansatzgrößen und Versuchsangaben zur BLEBS-Reaktion zu den 3-Pyrimidinacceptor-substituierten Phenothiazinen **32a – b** und **33**.

	32a	32b	33
Edukt [mg]	384	390	235
(Äq. / n [mmol])	(1.00 / 1.00)	(1.00 / 3.00)	(1.00 / 0.500)
	22a	22b	32a
THF [ml]	5.00	30.0	2.00
<i>n</i>-BuLi [ml]	0.690	4.15	0.380
(Äq. / n [mmol])	(1.10 / 1.10)	(2.20 / 6.60)	(1.20 / 0.600)
<i>t</i>₁ [min]	10	30	10
B(OMe)₃ [ml]	0.430	2.20	0.213
(Äq. / n [mmol])	(1.30 / 1.30)	(2.20 / 6.60)	(1.30 / 0.65)
Pd(PPh₃)₄ [mg]	58.0	347	58.0
(Äq. / n [mmol])	(0.0500 / 0.0500)	(0.100 / 0.300)	(0.05 / 0.025)
KOt-Bu [mg]	135	808	67.0
(Äq. / n [mmol])	(1.20 / 1.20)	(2.40 / 7.20)	(1.20 / 0.600)
15c* [g] (Äq. / n [mmol])	0.284 (1.00 / 1.00)	1.71 (2.00 / 6.00)	0.127 (1.00 / 10.5)
<i>t</i>₂ [h]	16	18	17
Ausbeute [%]	75 (32a)	33 (32b)	24 (33)

*Der Acceptor **15c** wurde von B. O. A. Tasch synthetisiert.

4.2.4 3-Triazinacceptor-substituierte Phenothiazin-Synthese **35a – e** (AV4)

In einem Schlenkrohr wurde unter Stickstoff-Atmosphäre 0.384 g (1.00 Äq., 1.00 mmol) **22a** in 5.00 – 10.0 ml trockenem THF gelöst. Zu der entstandenen hellgelben Lösung wurde bei -78 °C (Isopropanol/Trockeneis) 0.650 ml (1.00 Äq., 1.00 mmol, 1.48 – 1.53 M in *n*-Hexan) *n*-BuLi-Lösung getropft. Die resultierende gelbe Lösung wurde weitere 10 – 30 min lang (*t*₁) bei -78 °C gerührt und daraufhin wurde 0.184 g (1.00 Äq., 1.00 mmol) 2,4,6-Trichlortriazin bei -78 °C zugegeben. Die nun orange-rote Lösung wurde 0.5 – 1.5 h lang (*t*₂) bei -78 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde

Experimenteller Teil

mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt (*n*-Hex/EE 20:1). Anschließend erfolgte die Zugabe des Nucleophils bei -78 °C, bevor das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und noch einige Zeit (t_3) gerührt wurde. Der Reaktionsfortschritt wurde erneut mittels Dünnschichtchromatographie beobachtet und anschließend mit wenig Wasser gelöscht bevor der Reaktionsansatz mit Ethylacetat extrahiert wurde. Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Trockenmittel abfiltriert wurde, erfolgte unter vermindertem Druck die Adsorption an Celite® bei gleichzeitigem Entfernen des Lösungsmittels. Anschließend erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat (20:1). Daraufhin wurde aus Ethanol umkristallisiert und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle 50. Ansatzgrößen und Versuchsangaben zur BLEBS-Reaktion zu den 3-Triazinacceptor-substituierten Phenothiazinen **35a – e**.

	35a	35b	35c*	35d	35e
THF [ml]	10.0	5.00	10.0	5.00	5.00
<i>n</i>-BuLi [μl]	650	650	0.780	740	740
(Äq. / <i>n</i> [mmol])	(1.00 / 1.00)	(1.00 / 1.00)	(1.20 / 1.20)	(1.10 / 1.10)	(1.10 / 1.10)
(M)	(1.53 M)	(1.53 M)	(1.53 M)	(1.48 M)	(1.48 M)
t_1 [min]	20	10	30	30	30
t_2 [h]	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Nucleophil [ml]	-	2.00	20.0	2.00	1.33
(Äq. / <i>n</i> [mmol])		(11.0 / 22.0)	(247 / 490)	(7.00 / 14.0)	(2.00 / 2.00)
		Anilin	Methanol	Triethylamin	Tetrabutylammonium-Hydroxid
t_3 [h]	1.3	3	0.5	1	18
Ausbeute [%]	66 (35a)	68 (35b)	54 (35c)	57 (35d)	8 (35e)

*Zusatz von 2.00 g (25.0 Äq., 50.0 mmol) NaOH gelöst in 10.0 ml Wasser zum Nucleophil.

4.2.5 Oxidation der Phenothiazine 11a, 18a, 24a, 32a und 35a – d (AV5)

In einem Rundkolben wurde ein substituiertes Phenothiazin in Dichlormethan gelöst. Dann wurde Kupfer(II)nitrat-Trihydrat in der Lösung mittels Ultraschall suspendiert. Die Suspension wurde 1 h lang bei Raumtemperatur im Ultraschallbad zur Reaktion gebracht. Hiernach wurden die nicht gelösten Anteile abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Tabelle 51. Ansatzgrößen und Versuchsangaben zur Oxidation von **11a, 18a, 24a** und **32a**.

	13a	20	25	34
PT [mg] (Äq. / n [mmol])	40.2 (1.00 / 0.100)	62.0 (1.00 / 0.100)	216 (1.00 / 0.500)	36.0 (1.00 / 0.0800)
	11a	18a	24a	32a
CH₂Cl₂ [ml]	3.00	4.00	3.00	3.00
Cu(II)(NO₃)₂ * 3 H₂O [mg] (Äq. / n [mmol])	145 (6.00 / 0.600)	145 (6.00 / 0.600)	362 (3.00 / 1.50)	58.0 (3.00 / 0.240)
Ausbeute [%]	78 (13a)	65 (20)	76 (25)	63 (34)

Tabelle 52. Ansatzgrößen und Versuchsangaben zur Oxidation von **35a – d**.

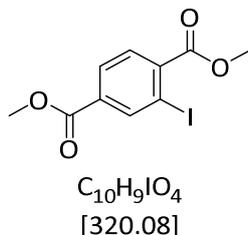
	38a	38b	38c	38d*
Edukt [mg] (Äq. / n [mmol])	227 (1.00 / 0.500)	283 (1.00 / 0.500)	445 (1.00 / 1.00)	263 (1.00 / 0.500)
	35a	35b	35c	35d
CH₂Cl₂ [ml]	2.50	2.50	5.00	5.00
Cu(II)(NO₂)₃ * 3 H₂O [mg] (Äq. / n [mmol])	362 (3.00 / 1.50)	362 (3.00 / 1.50)	725 (3.00 / 3.00)	362 (3.00 / 1.50)
Ausbeute [%]	78 (38a)	13 (38b)	66 (38c)	88 (38d)

*Die Reaktionszeit wurde auf 1 h und 45 min verlängert.

4.3 Synthesen

4.3.1 Synthesen der Triphenylamino-Vorstufen

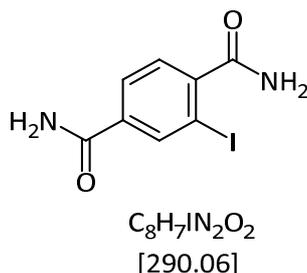
4.3.1.1 Dimethyl-2-iodterephthalat (**1b**)



In einem 2 L Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflusskühler wurden 21.0 g (1.00 Äq., 100 mmol) Dimethyl-2-aminoterephthalat (**1a**) in 320 ml kaltem Wasser suspendiert bevor 62.0 ml konz. Schwefelsäure hinzugegeben wurden. Die Mischung wurde 15 min lang in einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Parallel wurden 6.90 g Natriumnitrit (1.00 Äq., 100 mmol) in 40.0 ml Eiswasser gelöst und anschließend im Verlauf von 1 h zu der Reaktionslösung getropft. Die entstehende Suspension wurde eine weitere Stunde lang bei 0 °C gerührt. Danach wurden 16.6 g Kaliumiodid (1.00 Äq., 100 mmol) gelöst in 60.0 ml Wasser innerhalb von 20 min zur Reaktionslösung getropft. Die Temperatur wurde hierbei konstant bei 0 °C gehalten. Anschließend wurde so lange bei 0 °C gerührt bis keine Gasbildung mehr beobachtet werden konnte. Die tiefrote Reaktionslösung wurde 2 h lang bei 60 °C gerührt und anschließend wieder auf 20 °C abgekühlt. Dann wurde die Reaktionsmischung filtriert und der dunkelbraune Feststoff aus 300 ml Methanol umkristallisiert. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat (10:1) als Eluent gereinigt. Der erhaltene hellgelbe Feststoff wurde im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 89 % (28.5 g, 89.0 mmol), gelber Feststoff. **Smp.:** 78 °C. **R_f:** 0.19 (*n*-Hexan/Ethylacetat = 10:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.44 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H), 8.03 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H), 7.81 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 3.88 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 166.5 (C_{quart.}), 166.2 (C_{quart.}), 140.5 (CH), 132.9 (C_{quart.}), 130.2 (CH), 128.7 (CH), 94.1 (C_{quart.}), 52.8 (CH₃). **MS(EI) *m/z*** (%): 320 ([M]⁺, 65), 289 ([M-OMe]⁺, 100), 261 ([M-CO₂Me]⁺, 14), 246 ([M-CO₂Me-Me]⁺, 12), 229 ([M-(CO₂Me)₂]⁺, 6), 119 (14), 104 (13), 103 (24), 76 (18), 75 (22), 74 (29), 63 (11).

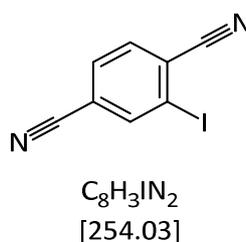
4.3.1.2 2-Iodterephthalamid (**1c**)



7.04 g (1.00 Äq., 22.0 mmol) Dimethyl-2-iodterephthalat **1b** wurden in ein sekuriertes Schlenkrohr im Stickstoffgegenstrom eingefüllt und in 35.0 ml wässriger Ammoniaklösung (25 %ig) suspendiert. Die Suspension wurde 4 h lang bei 100 °C gerührt und der entstehende farblose Feststoff anschließend abfiltriert und mit 100 ml Eiswasser gewaschen. Das Produkt wurde nachfolgend bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 55 % (2.81 g, 9.69 mmol), farbloser Feststoff. **Smp.:** 295 °C. **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.32 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.91 – 7.85 (m, 2H), 7.60 (s, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.39 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 1H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 170.1 (C_{quart.}), 165.8 (C_{quart.}), 145.4 (C_{quart.}), 137.9 (CH), 135.8 (C_{quart.}), 127.4 (CH), 127.0 (CH), 92.7 (C_{quart.}). **MS(EI) *m/z* (%)**: 289 ([M]⁺, 100), 261 (15), 246 ([M-CH₂NO]⁺, 12), 149 (13), 119 ([M-I-CH₂NO]⁺, 10), 105 (12), 104 (10), 103 (17), 77 (11), 75 (29), 74 (21), 73 (13), 69 (10), 60 (16), 57 (20), 55 (16).

4.3.1.3 2-Iodterephthalnitril (**1d**)

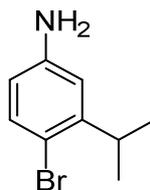


Im Stickstoffgegenstrom wurden 3.16 g (1.00 Äq., 10.9 mmol) 2-Iodterephthalamid **1c** in einem sekurierten Schlenkrohr in 8.00 ml (7.70 Äq., 84.0 mmol) Phosphoroxychlorid suspendiert bevor die Suspension im Ölbad 2 h lang bei 130 °C gerührt wurde. Nachdem die Reaktionsmischung abgekühlt wurde, wurde das verbleibende Phosphoroxychlorid vorsichtig unter Eiskühlung mit Eiswasser hydrolysiert. Der sich dabei bildende sandfarbene Feststoff wurde abfiltriert und mit wenigen Millilitern Eiswasser gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 92 % (2.55 g, 9.20 mmol), sandfarbener Feststoff. **Smp.:** 219 °C. **R_f:** 0.13 (*n*-Hexan/Ethylacetat = 4:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.60 (dd, ⁴*J* = 1.4 Hz, ⁵*J* = 0.6 Hz, 1H), 8.02 – 8.11 (m, 2H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 142.1 (CH), 135.0 (CH), 132.2 (CH), 123.5 (C_{quart.}),

118.6 (C_{quart.}), 116.5 (C_{quart.}), 116.3 (C_{quart.}), 101.0 (C_{quart.}). **EA:** ber. für: C₈H₃IN₂ (254.03): C 37.82, H 1.19, N 11.03, gef.: C 37.81, H 1.13, N 11.03. **MS(EI)** *m/z* (%): 254 ([M]⁺, 100), 127 ([I-M]⁺, 80), 100 ([I-CN-M]⁺, 34), 75 ([I-(CN)₂-M]⁺, 12). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1508 (w), 1452 (s), 1437 (w), 1379 (w), 1300 (w), 1281 (w), 1244 (s), 1196 (w), 1163 (w), 1155 (w), 1140 (w), 1123 (w), 1032 (w), 963 (w), 905 (w), 866 (w), 851 (m), 831 (m), 801(m), 721 (w), 623 (s).

4.3.1.4 4-Brom-3-isopropylanilin (3c)

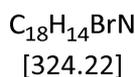
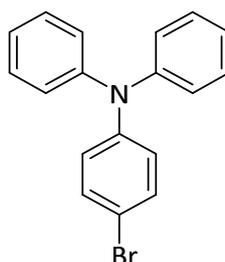


C₉H₁₂BrN
[214.11]

In einem 20 ml-Rundkolben wurden 5.00 ml (1.00 Äq., 37.0 mmol) 3-Isopropylanilin tropfenweise unter Eiskühlung mit einer Lösung aus 5.20 ml (1.50 Äq., 56.0 mmol) Essigsäureanhydrid und 5.30 ml (2.50 Äq., 93.0 mmol) Essigsäure versetzt. Die Reaktionslösung wurde 1 h lang im Ölbad bei 60 °C gerührt und anschließend auf -20 °C im Kochsalz-Eisbad abgekühlt. Bei -20 °C erfolgte die tropfenweise Zugabe von 5.60 g (1.00 Äq., 37.0 mmol) Brom. Die Reaktionslösung wurde zunächst 10 min lang gerührt und anschließend der entstandene rosafarbene Feststoff abfiltriert und mit 50 ml kaltem Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde nachfolgend in 100 ml einer 6 N KOH-Lösung (in Wasser/Methanol 1:1) 2 h lang im Ölbad bei 90 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 20 °C abgekühlt und drei Mal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit 50 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der rot-braune ölige Rückstand wurde anschließend im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 99 % (5.7 g, 9.8 mmol), rot-braunes Öl. **R_f:** 0.37 (*n*-Hexan/Ethylacetat = 4:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-d₆) δ = 7.12 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 6.57 (d, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1H), 6.34 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1H), 5.16 (s, 2H), 3.10 (hept, ³*J* = 6.9 Hz, 1H), 1.13 (d, ⁴*J* = 6.8 Hz, 2H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-d₆) δ = 148.6 (C_{quart.}), 146.5 (C_{quart.}), 132.4 (CH), 113.6 (CH), 112.1 (CH), 108.2 (C_{quart.}), 32.2 (CH), 22.7 (CH₃). **MS(ESI)** *m/z* (%): 216 ([⁸¹Br-M]⁺, 100), 214 ([⁷⁹Br-M]⁺, 90).

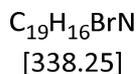
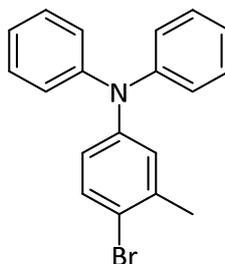
4.3.1.5 4-Brom-*N,N*-diphenylanilin (**4a**)



Verbindung **4a** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AV1** (Tabelle 41) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 39 % (3.90 mmol, 1.27 g) brauner Feststoff. **Smp.:** 98 – 103 °C. **R_f:** 0.84 (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.42 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H), 7.37 – 7.26 (m, 4H), 7.11 – 6.92 (m, 6H), 6.89 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 146.7 (C_{quart.}), 132.2 (CH), 129.7 (CH), 124.6 (CH), 124.2 (CH), 123.7 (C_{quart.}), 123.5 (CH), 113.8 (C_{quart.}). **MS(EI) *m/z*** (%): 326 ([⁸¹Br-M+H⁺] 17), 325 ([⁸¹Br-M]⁺, 96), 324 (28), 323 ([⁷⁹Br-M]⁺, 100), 261 (14), 245 (40), 244 (50), 243 (84), 242 (26), 241 (19), 167 (47), 166 (52), 142 (10), 141 (27), 140 (17), 139 (19), 121 (27), 120 (19), 115 (22), 77 ([C₆H₅]⁺, 24), 51 (22).

4.3.1.6 4-Brom-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**4b**)

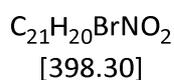
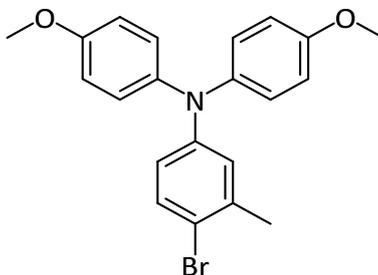


Verbindung **4b** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AV1** (Tabelle 41) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 31 % (3.12 mmol, 1.05 g), roter Feststoff. **Smp.:** 144 °C. **R_f:** 0.78 (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.45 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1H), 7.36 – 7.25 (m, 4H), 7.11 – 6.92 (m, 1H), 6.72 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.8 Hz, 1H), 2.23 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 146.9 (C_{quart.}), 146.9 (C_{quart.}), 138.2 (C_{quart.}), 132.9 (CH), 129.6 (CH), 125.5 (CH), 124.0 (CH), 123.3 (CH), 122.7 (CH), 117.0 (C_{quart.}), 22.5 (CH₃). **MS(EI) *m/z*** (%): 340 ([⁸¹Br-M-H⁺]⁺, 18), 339 ([⁸¹Br-M]⁺, 96), 338 ([⁷⁹Br-M-H⁺]⁺, 25), 337 ([⁷⁹Br-M]⁺, 100), 258 (C₁₉H₁₆N⁺, 17), 257 (51), 257 (51), 256 (19), 243 (C₁₈H₁₃N²⁺, 40), 242 (15),

180 (26), 167 (10), 166 (11), 155 (11), 153 (11), 152 (12), 129 (15), 128 (20), 127 (11), 120 (14), 115 (11), 77 (26), 51 (16).

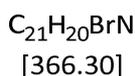
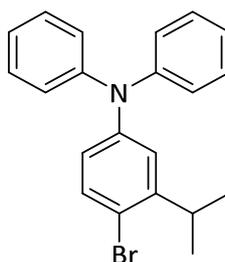
4.3.1.7 4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (**4c**)



Verbindung **4c** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AV1** (Tabelle 41) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 30 % (3.00 mmol, 1.18 g), brauner Feststoff. **Smp.:** 146 °C. **R_f:** 0.42 (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.32 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1H), 7.04 – 6.95 (m, 4H), 6.94 – 6.86 (m, 4H), 6.72 (d, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1H), 6.50 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.8 Hz, 1H), 3.73 (s, 6H), 2.17 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 155.9 (C_{quart.}), 148.1 (C_{quart.}), 139.8 (C_{quart.}), 137.5 (C_{quart.}), 132.4 (CH), 126.7 (CH), 121.4 (CH), 118.8 (CH), 115.0 (CH), 113.9 (C_{quart.}), 55.2 (CH₃), 22.6 (CH₃). **MS(EI) *m/z* (%):** 400 ([⁸¹Br-M-H⁺]⁺, 21), 399 ([⁷⁹Br-M-H⁺]⁺, 94), 398 ([⁸¹Br-M]⁺, 24), 397 ([⁷⁹Br-M]⁺, 100), 385 (14), 384 (64), 383 (16), 382 (68), 198 (12), 159 (12), 151 (12), 142 (10), 115 (14), 90 (11), 89 (12).

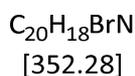
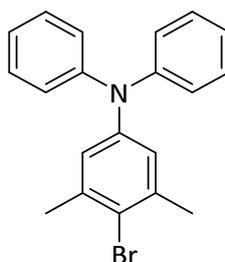
4.3.1.8 4-Brom-3-isopropyl-*N,N*-diphenylanilin (**4d**)



Verbindung **4d** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AV1** (Tabelle 41) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 83 % (8.30 mmol, 3.05 g), gelber Feststoff. **Smp.:** 75 - 83 °C. **R_f:** 0.75 (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.43 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1H), 7.24 – 7.35 (m, 4H), 6.97 – 7.11 (m, 6H), 6.95 (d, ⁴*J* = 2.8 Hz, 1H), 6.69 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.8 Hz, 1H), 3.16 (hept, ³*J* = 6.8 Hz, 1H), 1.06 (d, ⁴*J* = 6.8 Hz, 7H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 147.3 (C_{quart.}), 147.2 (C_{quart.}), 146.8 (C_{quart.}), 133.2 (CH), 129.6 (CH), 124.1 (CH), 123.4 (CH), 122.3 (CH), 121.1 (CH), 115.8 (C_{quart.}), 32.4 (CH), 22.4 (CH₃). **MS(EI)** *m/z* (%): 368 (20), 367 ([⁸¹Br-M]⁺, 99), 366 (23), 365 ([⁷⁹Br-M]⁺, 100), 287 (26), 285 (14), 272 (14), 271 (53), 270 (25), 256 (14), 254 (13), 245 (13), 244 (29), 243 (40), 242 (14), 241 (12), 168 (13), 167 (33), 166 (20), 165 (11), 128 (12), 127 (16), 121 (10), 115 (12), 77 ([C₆H₅]⁺, 21).

4.3.1.9 4-Brom-3,5-dimethyl-*N,N*-diphenylanilin (**4e**)



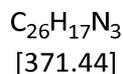
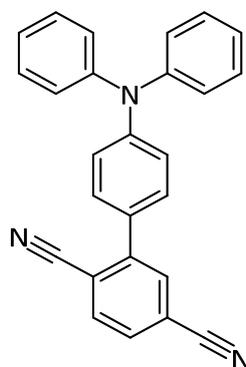
Verbindung **4e** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AV1** (Tabelle 41) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 76 % (7.60 mmol, 2.60 g), gelbe Kristalle. **Smp.:** 176 °C. **R_f:** 0.74 (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆, 80°C) δ = 7.29 (t, ³*J* = 7.9 Hz, 4H), 7.04 (t, ³*J* = 8.0 Hz, 2H), 7.00 (d, ³*J* = 9.7 Hz, 4H), 6.81 (s, 2H), 2.26 (s, 6H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆, 80°C) δ = 146.7 (C_{quart.}), 145.8 (C_{quart.}), 138.2 (C_{quart.}), 129.1 (CH), 123.5 (CH), 123.2 (CH), 122.7 (CH), 119.8 (C_{quart.}), 22.9 (CH₃). **MS(EI)** *m/z* (%): 354 (19), 353 ([⁸¹Br-M]⁺, 99), 352 (20), 351 ([⁷⁹Br-M]⁺, 100), 272 (14), 271 (46), 257 (47), 256

(27), 180 (10), 169 (17), 136 (15), 128 (15), 127 (11), 127 (23), 121 (16), 77 ($[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 14). **EA:** ber. für: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BrN}$ (352.28): C 68.19, H 5.15, N 3.98; gef.: C 68.47, H 5.02, N 3.86. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1574 (m), 1481 (m), 1466 (m), 1454 (w), 1433 (w), 1408 (w), 1377 (w), 1343 (m), 1323 (w), 1308 (w), 1292 (m), 1279 (m), 1233 (m), 1177 (w), 1155 (w), 1074 (w), 1028 (w), 1017 (w), 984 (w), 961 (w), 867 (w), 858 (m), 831 (w), 806 (w), 758 (m), 694 (s), 658 (w), 637 (m), 617 (w).

4.3.2 Synthese der Triphenylamino-Produkte

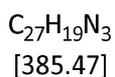
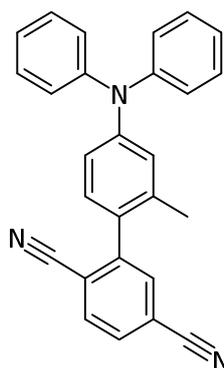
4.3.2.1 4'-(Diphenylamin)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (**5a**)



Die Verbindung **5a** wurde analog der **AV3a** (Tabelle 44) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 44 % (1.22 mmol, 453 mg), gelber Feststoff. **Smp.:** 175 – 189 °C. **R_f:** 0.51 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.14 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H), 7.99 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H), 7.56 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H), 7.44 – 7.32 (m, 4H), 7.22 – 7.09 (m, 6H), 7.02 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 148.5 (C_{quart.}), 146.5 (C_{quart.}), 144.8 (C_{quart.}), 134.9 (CH), 133.3 (CH), 130.8 (CH), 130.0 (CH), 129.8 (CH), 128.5 (C_{quart.}), 125.2 (CH), 124.2 (CH), 121.0 (CH), 117.6 (C_{quart.}), 117.5 (C_{quart.}), 115.9 (C_{quart.}), 113.9 (C_{quart.}). **MS(HR-ESI) *m/z* (%)**: ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_3$: 372.1498, gef.: 372.1495 ($[\text{M}]^+$). **EA:** ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3$ (371.44): C 84.07, H 4.61, N 11.31, gef.: C 83.97, H 4.64, N 11.15. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1587 (m), 1545 (w), 1512 (w), 1481 (m), 1451 (w), 1420 (w), 1391 (w), 1327 (w), 1317 (w), 1273 (m), 1259 (m), 1196 (w), 1179 (w), 1157 (w), 1115 (w), 1076 (w), 1042 (w), 1028 (w), 1013 (w), 1001 (w), 959 (w), 924 (w), 912 (w), 897 (w), 870 (w), 835 (m), 750 (m), 729 (w), 694 (s), 662 (w), 637 (w), 623 (m).

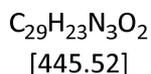
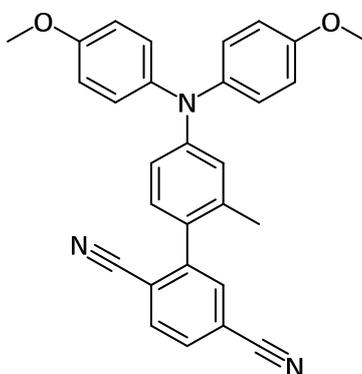
4.3.2.2 4'-(Diphenylamin)-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (**5b**)



Die Verbindung **5b** wurde analog der **AV3a** (Tabelle 44) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 99 % (0.990 mmol, 385 mg), gelber Feststoff. **Smp.:** 165 °C. **R_f:** 0.14 (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.17 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1H), 8.09 – 7.99 (m, 2H), 7.39 – 7.32 (m, 4H), 7.17 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1H), 7.13 – 7.07 (m, 6H), 6.93 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H), 6.85 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1H), 2.04 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 148.1 (C_{quart.}), 146.8 (C_{quart.}), 145.4 (C_{quart.}), 136.7 (C_{quart.}), 134.2 (CH), 134.1 (CH), 131.5 (CH), 130.8 (CH), 129.7 (C_{quart.}), 129.7 (CH), 124.7 (CH), 123.7 (CH), 123.2 (CH), 119.4 (CH), 117.5 (C_{quart.}), 117.0 (C_{quart.}), 116.4 (C_{quart.}), 115.5 (C_{quart.}), 19.7 (CH₃). **MS(EI)** *m/z* (%): 386 ([M+H]⁺, 22), 385 ([M]⁺, 100), 166 (10). **EA:** ber. für C₂₇H₁₉N₃ (385.47): C 84.13, H 4.97, N 10.90, gef.: C 84.02, H 4.89, N 10.77. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1607 (w), 1586 (m), 1477 (m), 1456 (m), 1418 (m), 1373 (m), 1337 (m), 1308 (m), 1271 (m), 1252 (s), 1192 (w), 1171 (w), 1126 (w), 1107 (w), 1067 (m), 1005 (m), 928 (w), 866 (w), 822 (m), 802 (m), 777 (m), 758 (s), 748 (m), 729 (m), 700 (s), 640 (m), 623 (s), 611 (m).

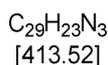
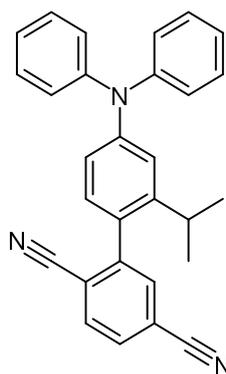
4.3.2.3 4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (**5c**)



Die Verbindung **4c** wurde analog der **AV3a** (Tabelle 44) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 82 % (1.96 mmol, 874 mg), gelber Feststoff. **Smp.:** 175 °C. **R_f:** 0.38 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.14 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 0.6 Hz, 1H), 7.97 – 8.06 (m, 2H), 7.08 – 7.15 (m, 4H), 7.06 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1H), 6.91 – 6.99 (m, 4H), 6.68 (d, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1H), 6.61 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1H), 3.75 (s, 6H), 2.00 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 156.4 (C_{quart.}), 149.3 (C_{quart.}), 145.72 (C_{quart.}), 139.5 (C_{quart.}), 136.2 (C_{quart.}), 134.4 (CH), 134.1 (CH), 131.3 (CH), 130.6 (CH), 127.5 (CH), 127.0 (C_{quart.}), 119.0 (CH), 117.5 (C_{quart.}), 117.1 (C_{quart.}), 116.4 (C_{quart.}), 115.5 (C_{quart.}), 115.4 (CH), 115.1 (CH), 55.2 (CH₃), 19.81 (CH₃). **MS(EI) *m/z* (%)**: 446 ([M+H]⁺, 32), 445 ([M]⁺, 100), 431 (23), 430 (77). **EA:** ber. für C₂₉H₂₃N₃O₂ (445.52): C 78.18, H 5.20, N 9.43, gef.: C 78.16, H 5.17, N 9.29. **IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:** 1601 (w), 1505 (m), 1481 (w), 1456 (m), 1441 (m), 1418 (w), 1393 (w), 1337 (w), 1298 (w), 1279 (w), 1242 (s), 1167 (w), 1140 (w), 1101 (w), 1036 (m), 922 (w), 872 (w), 822 (s), 779 (w), 745 (w), 723 (w), 712 (w), 633 (w).

4.3.2.4 4'-(Diphenylamin)-2'-isopropyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (**5d**)

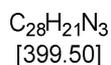
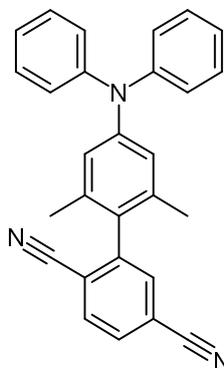


Die Verbindung **5d** wurde analog der **AV3a** (Tabelle 44) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 82 % (0.820 mmol, 339 mg), gelber Feststoff. **Smp.:** 132 – 148 °C. **R_f:** 0.62 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.18 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 0.9 Hz, 1H), 8.04 – 8.10 (m, 2H), 7.31 – 7.42 (m, 4H), 7.05 – 7.18 (m, 6H), 7.02 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1H), 6.81 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1H), 2.58 (hept, ³*J* = 6.8 Hz, 1H), 1.08 – 0.79 (m, 6H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 148.3 (C_{quart.}), 147.2 (C_{quart.}), 146.7 (C_{quart.}), 145.6 (C_{quart.}), 134.2 (CH), 133.9 (CH), 131.7 (CH), 130.7 (CH), 129.7 (CH), 128.7 (C_{quart.}), 124.6 (CH), 123.8 (CH), 119.1 (CH), 118.5 (CH), 117.5 (C_{quart.}), 116.9 (C_{quart.}), 116.8 (C_{quart.}), 115.5 (C_{quart.}), 29.7 (CH), 23.8 (CH₃), 23.0 (CH₃). **MS(HR-ESI) *m/z* (%)**: ber. für C₂₉H₂₄N₃: 414.1967, gef.: 414.1965 ([M]⁺, 100). **EA:** ber. für C₂₉H₂₃N₃ (413.52): C 84.23, H 5.61, N 10.16, gef.: C 84.45, H 5.40, N 9.97. **IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:** 1607 (w), 1589 (m), 1553 (w), 1476 (m), 1447 (w), 1424 (w), 1398 (w), 1383 (w), 1350 (w), 1331 (m), 1304 (w), 1265 (m), 1256 (m), 1204 (w), 1153 (w), 1130 (w), 1113

(w), 1074 (w), 1024 (w), 990 (w), 970 (w), 951 (w), 924 (w), 893 (w), 862 (w), 824 (m), 804 (w), 791 (w), 760 (m), 747 (w), 704 (s), 685 (w), 658 (w), 631 (m), 619 (w).

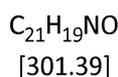
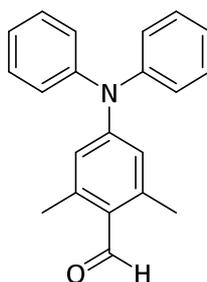
4.3.2.5 4'-(Diphenylamin)-2',6'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (5e)



Die Verbindung **5e** wurde analog der **AV3a** (Tabelle 44) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 14 % (0.070 mmol, 28.0 mg), gelber Feststoff. **¹H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.88 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H), 7.75 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H), 7.65 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1H), 7.30 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H), 7.14 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H), 7.11 – 7.01 (m, 2H), 6.83 (s, 2H), 1.90 (s, 6H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, CDCl₃) δ = 148.6 (C_{quart.}), 147.6 (C_{quart.}), 147.2 (C_{quart.}), 136.7 (C_{quart.}), 134.6 (CH), 133.8 (CH), 130.7 (CH), 129.5 (CH), 125.1 (CH), 123.4 (C_{quart.}), 122.1 (CH), 118.3 (C_{quart.}), 117.4 (C_{quart.}), 116.8 (C_{quart.}), 116.6 (C_{quart.}), 20.7 (CH₃). **MS(HR-ESI) m/z (%)**: ber. für C₂₈H₂₂N₃: 400.1807, gef.: 400.1808 ([M]⁺).

4.3.2.6 4-(Diphenylamin)-2,6-dimethylbenzaldehyd (6)

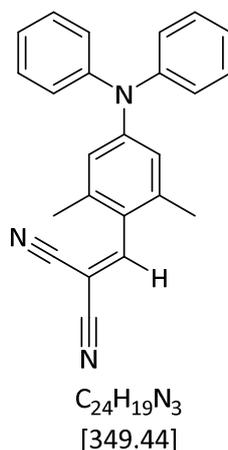


In einem sekurierten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 0.352 g (1.00 Äq., 1.00 mmol) **3e** in 5.00 ml trockenem THF gelöst und in einem Isopropanol/Trockeneis-Bad auf -78 °C abgekühlt. Bei -78 °C erfolgte die Zugabe von 0.690 ml n-BuLi (1.10 Äq., 1.10 mmol, 1.56 M in n-Hexan) bevor die Reaktionslösung 30 min lang bei -78 °C gerührt und anschließend in einem Eisbad auf 0 °C aufgetaut wurde. Bei 0 °C erfolgte die Zugabe von 0.115 ml (1.50 Äq., 1.50 mmol) trockenem DMF.

Die Reaktionslösung wurde 1 h lang bei 0 °C gerührt und währenddessen mittels Dünnschichtchromatographie der Reaktionsfortschritt verfolgt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit wenigen ml Wasser gelöscht und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Trockenmittel abfiltriert wurde, erfolgte unter vermindertem Druck die Adsorption an Celite® und gleichzeitig das Entfernen des Lösungsmittels. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/ Ethylacetat 20:1) und das erhaltene Produkt im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 48 % (0.480 mmol, 145 mg), farblose Kristalle. **Smp.:** 176.8 °C. **R_f:** 0.17 (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 10.30 (s, 1H), 7.45 – 7.34 (m, 4H), 7.25 – 7.11 (m, 6H), 6.49 (s, 2H), 2.41 (s, 6H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 191.2 (CH), 151.1 (C_{quart.}), 145.7 (C_{quart.}), 143.0 (C_{quart.}), 129.3 (C_{quart.}), 126.2 (CH), 125.2 (CH), 124.9 (CH), 119.2 (CH), 20.7 (CH₃). **MS(EI) *m/z* (%)**: 302 ([M+H]⁺, 20), 301 ([M]⁺, 100), 300 (66), 257 (27), 256 (24), 77 ([C₆H₅]⁺, 16). **EA:** ber. für C₂₁H₁₉NO (301.39): C 83.69, H 6.35, N 4.65, gef.: C 83.23, H 6.40, N 4.59. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1672 (m), 1603 (w), 1582 (s), 1553 (w), 1485 (m), 1462 (w), 1451 (w), 1439 (w), 1424 (w), 1339 (m), 1304 (m), 1281 (m), 1273 (m), 1256 (w), 1227 (w), 1209 (m), 1175 (w), 1144 (m), 1103 (w), 1074 (w), 1028 (w), 864 (w), 833 (w), 758 (s), 716 (w), 694 (s), 642 (w).

4.3.2.7 2-(4-(Diphenylamin)-2,6-dimethylbenzyliden)malodinitril (7)



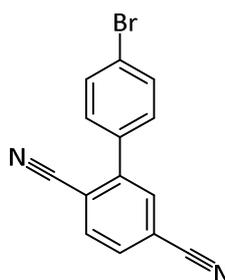
In einem sekurierten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffgegenstrom 0.350 g (1.00 Äq., 1.00 mmol) **3e** in 5.00 ml trockenem THF gelöst und in einem Isopropanol/Trockeneis-Bad auf -78 °C abgekühlt. Bei -78 °C erfolgte die Zugabe von 0.690 ml *n*-BuLi (1.10 Äq., 1.10 mmol, 1.56 M in *n*-Hexan) bevor die Reaktionslösung 5 min lang bei -78 °C gerührt und anschließend in einem Eisbad auf 0 °C aufgetaut wurde. Bei 0 °C erfolgte die Zugabe von 0.115 ml (1.50 Äq., 1.50 mmol) trockenem DMF. Die Reaktionslösung wurde 1 h lang bei 0 °C gerührt und währenddessen mittels Dünnschichtchromatographie der Reaktionsfortschritt verfolgt. Anschließend wurde der

Reaktionsansatz auf Raumtemperatur aufgetaut und weitere 4.00 ml trockenes THF hinzugegeben, bevor 0.286 ml (5.00 Äq., 5.00 mmol) Essigsäure zugesetzt und der Ansatz 15 min lang bei Raumtemperatur gerührt wurde. Darauffolgend wurden 991.0 mg (1.50 Äq., 1.50 mmol) Malodinitril hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels Dünnschichtchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) beobachtet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit wenigen ml Wasser gelöscht und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Trockenmittel abfiltriert wurde, erfolgte unter vermindertem Druck die Adsorption an Celite® und gleichzeitig das Entfernen des Lösungsmittels. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und das erhaltene Produkt im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 74 % (0.740 mmol, 259 mg) orange Kristalle. **Smp.:** 155-157 °C. **R_f:** 0.17 (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.65 (s, 1H), 7.42 – 7.33 (m, 4H), 7.21 – 7.12 (m, 2H), 7.12 – 7.07 (m, 4H), 6.63 (s, 2H), 2.19 (s, 6H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 163.8 (CH), 155.1 (C_{quart.}), 149.8 (C_{quart.}), 146.0 (C_{quart.}), 138.7 (C_{quart.}), 129.9 (CH), 125.7 (CH), 124.7 (CH), 124.2 (C_{quart.}), 119.4 (CH), 113.1 (C_{quart.}), 86.9 (C_{quart.}), 20.3 (CH₃). **MS(EI) *m/z* (%):** 350 ([M+H]⁺, 15), 349 ([M]⁺, 61), 302 (20), 301 (100), 300 (72), 257 (25), 256 (22), 167 (11), 77 (12). **EA:** ber. für C₂₄H₁₉N₃ (349.44): C 82.49, H 5.48, N 12.03, gef.: C 82.68, H 5.36, N 11.79. **IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:** 1603 (w), 1587 (m), 1568 (m), 1548 (w), 1484 (m), 1451 (w), 1420 (w), 1339 (m), 1308 (w), 1294 (w), 1269 (m), 1234 (w), 1215 (m), 1171 (w), 1159 (w), 1144 (w), 1123 (w), 1074 (w), 1026 (w), 1001 (w), 926 (w), 897 (w), 868 (m), 839 (w), 828 (w), 783 (w), 752 (m), 694 (s), 640 (m), 611 (s).

4.3.3 Synthese der *N*-Acceptor-Phenothiazin-Vorstufen

4.3.3.1 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (9a)

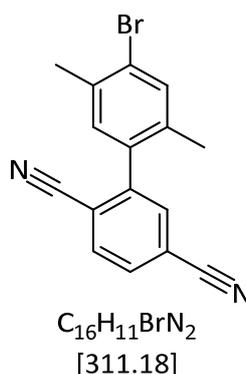


C₁₄H₇BrN₂
[283.13]

Die Verbindung **9a** wurde analog der **AV3b** (Tabelle 45) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 99 % (283 mg, 0.990 mmol), farbloser Feststoff. **Smp.:** 218 °C. **R_f:** 0.19 (*n*-Hexan/Ethylacetat 9:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.25 – 8.14 (m, 1H) (m, 2H), 8.08 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 1H), 7.77 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H), 7.61 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 144.1 (C_{quart.}), 135.3 (C_{quart.}), 134.8 (CH), 133.6 (CH), 131.9 (CH), 131.8 (CH), 131.0 (CH), 123.3 (C_{quart.}), 117.4 (C_{quart.}), 117.2 (C_{quart.}), 116.0 (C_{quart.}), 114.6 (C_{quart.}). **MS(EI) *m/z* (%):** 284 ([⁸¹Br-M]⁺, 48), 282 ([⁷⁹Br-M]⁺, 50), 204 ([C₁₄H₈N₂]⁺, 16), 203 ([C₁₄H₇N₂]⁺, 100), 202 ([C₁₄H₆N₂]⁺, 20), 177 (15), 176 (59), 175 (19), 149 (13), 102 ([C₇H₃N]⁺, 25), 88 (17), 75 (19), 74 (16), 51 (11). **EA:** ber. für C₁₄H₇BrN (283.13): C 59.39, H 2.49, N 9.89, gef: C 58.30, H 2.45, N 9.93. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1587 (w), 1479 (m), 1462 (w), 1409 (m), 1386 (w), 1305 (w), 1278 (w), 1261 (w), 1109 (w), 1070 (m), 1006 (m), 910 (m), 871 (w), 831 (s), 731 (w), 715 (w).

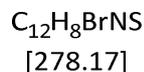
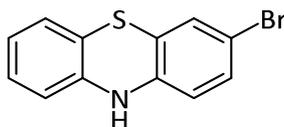
4.3.3.2 4'-Brom-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (**9b**)



Die Verbindung **9b** wurde analog der **AV3b** (Tabelle 45) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 99 % (311 mg, 0.990 mmol), farbloser Feststoff. **Smp.:** 183 °C. **R_f:** 0.26 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.20 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1H), 8.11 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H), 8.06 (d, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.08 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 144.5 (C_{quart.}), 135.7 (C_{quart.}), 135.3 (C_{quart.}), 134.9 (C_{quart.}), 134.0 (CH), 133.9 (CH), 133.5 (CH), 132.1 (CH), 131.8 (CH), 125.0 (C_{quart.}), 117.4 (C_{quart.}), 116.7 (C_{quart.}), 116.0 (C_{quart.}), 115.7 (C_{quart.}), 21.8 (CH₃), 18.5 (CH₃). **MS(EI) *m/z* (%):** 283.95 ([⁸¹Br-M]⁺, 44), 281.95 ([⁷⁹Br-M]⁺, 44), 204.00 (16), 203 (100), 202 (19), 177.05 (13), 176.05 (53), 175.10 (20), 149.05 (14), 101.55 ([C₇H₃N]⁺, 28), 88.10 (18), 75.00 (17), 74.00 (16), 50.05 (12). **EA:** ber. für C₁₆H₁₁BrN₂ (311.18): C 61.76, H 3.56, N 9.00, gef.: C 61.82, H 3.45, N 9.06. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1598 (w), 1473 (m), 1458 (m), 1440 (m), 1398 (w), 1259 (m), 1193 (w), 1161 (w), 1043 (m), 950 (m), 891 (m), 877 (m), 844 (s), 769 (m), 705 (w).

4.3.3.3 3-Brom-10H-phenothiazin (10b)

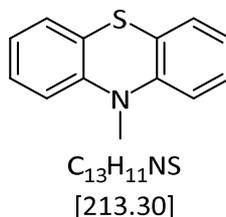


Im ersten Reaktionschritt wurden in einem 2 L Dreihalskolben 15.0 g (1.00 Äq., 375 mmol) NaOH, 46.9 ml (1.00 Äq., 375 mmol) 2-Aminothiophenol und 4.52 g (1.00 Äq., 14.0 mmol) Tetrabutylammoniumbromid in 100 ml destilliertem Wasser suspendiert. In einem weiteren Kolben wurden 105.2 g (1.00 Äq., 374 mmol) 2,5-Dibromnitrobenzol in 500 ml entgastem Toluol gelöst. Die Toluol-Lösung wurde langsam bei Raumtemperatur über einen Tropftrichter zur Suspension getropft und anschließend 14 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgte eine dreimalige *Extraktion* mit je 100 ml Diethylether. Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet, bevor das Trockenmittel abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinheitskontrolle des in 66 % Ausbeute (80.0 g, 246 mmol) entstandenen 2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenylamin erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie, NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. 80.0 g dieses Rohproduktes (1.00 Äq., 246 mmol) wurden im zweiten Reaktionschritt in 1.00 L Dichlormethan gelöst und mit 100 ml Essigsäureanhydrid und 100 ml Triethylamin versetzt. Der Ansatz wurde 5 d lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgte unter Eiskühlung bei 0 °C die Zugabe von 48.0 g NaOH gelöst in 600 ml destilliertem Wasser. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal mit jeweils 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden im Anschluss mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wurde danach abfiltriert und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Die Reinheitskontrolle des in 87 % (79.0 g, 215 mmol) Ausbeute entstandenen *N*-(2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenyl)acetamid erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie, NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. 79.0 g (1.00 Äq., 215 mmol) *N*-(2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenyl)acetamid wurden im dritten Reaktionschritt in 500 ml entgastem Aceton gelöst und 8.60 g (1.00 Äq., 215 mmol) NaOH in 100 ml Ethanol wurden über einen Tropftrichter hinzugetropft. Anschließend wurde der Ansatz 2 h lang zum Rückfluss erhitzt. Zu der abgekühlten Lösung werden erneut 8.60 g (1.00 Äq., 215 mmol) NaOH in 100 ml Ethanol hinzugegeben. Nachdem weitere 2 h lang zum Rückfluss erhitzt wurde, erfolgte das Abkühlen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur und die Zugabe von 1.30 L destilliertem Wasser. Der dabei entstandene braune Niederschlag wurde abgefiltert und mehrfach in heißem

Ethanol gelöst und erneut abgefiltert. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat (10:1) gereinigt.

Ausbeute: 17 % über drei Stufen (21.2 g, 76.0 mmol), brauner Feststoff. **Smp.:** 180 – 185 °C. **R_f:** 0.14 (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.72 (s, 1H), 7.12 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H), 7.08 (d, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1H), 6.99 (td, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H), 6.89 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H), 6.75 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H), 6.67 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H), 6.61 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 141.5 (C_{quart.}), 141.5 (C_{quart.}), 130.0 (CH), 128.0 (CH), 127.8 (CH), 126.3 (CH), 122.1 (CH), 119.0 (C_{quart.}), 115.9 (CH), 115.6 (C_{quart.}), 114.6 (CH), 112.4 (C_{quart.}). **MS(EI)** *m/z* (%): 280 (13), 279 ([⁸¹Br-M]⁺, 97), 278 (23), 277 ([⁷⁹Br-M]⁺, 100), 199 (13), 198 (91), 197 (20), 196 (15), 171 (28), 154 (40), 153 (13), 139.5 (13), 138 (11), 127 (10), 121 (15), 98.6 (25).

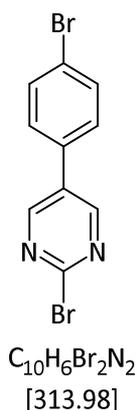
4.3.3.4 10-Methyl-10*H*-phenothiazin (10c)



In einem zuvor sekurierten Schlenkrohr wurden im Stickstoffgegenstrom 1.99 g (1.00 Äq., 10.0 mmol) 10*H*-Phenothiazin (**10**) eingefüllt und in 30.0 ml trockenem THF gelöst. Nach Abkühlen im Eisbad auf 0 °C wurden langsam 0.750 ml (1.20 Äq., 12.0 mmol) Methyljodid hinzuge tropft. Anschließend wurde die Lösung 1.5 h lang bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Lösung mit Natriumthiosulfatlösung gelöscht wurde. Nach *Extraktion* mit Dichlormethan (3 x 50.0 ml) wurden die vereinten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der rote, ölige Rückstand aus 30.0 ml Ethanol umkristallisiert. Anschließend wurde das Produkt im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 50 % (1.06 g, 4.95 mmol), farbloser Feststoff. **Smp.:** 100 – 103 °C. **R_f:** 0.82 (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.21 (ddd, ³*J* = 8.3 Hz, ³*J* = 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2H), 7.15 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2H), 7.00 – 6.91 (m, 4H), 3.35 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 145.3 (C_{quart.}), 127.7 (CH), 126.7 (CH), 122.4 (CH), 122.0 (C_{quart.}), 114.6 (CH), 35.1 (CH₃). **MS(EI)** *m/z* (%): 214.2 (14), 213.2 ([M]⁺, 100), 199.1 (13), 198.1 ([C₁₂H₈NS]⁺, 100), 181.2 (18), 180.2 (17), 154.1 (19), 127.1 (10), 106.6 (15).

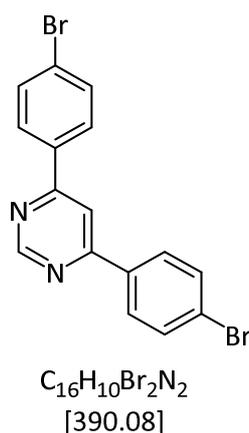
4.3.3.5 2-Brom-5-(4-bromphenyl)pyrimidin (14)



Die Verbindung **14** wurde analog der **AV3b** (Tabelle 45) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 79 % (2.47 g, 7.90 mmol), transparenter Feststoff. **Smp.:** 180 °C. **R_f:** 0.52 (*n*-Hexan/Ethylacetat 9:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.82 (s, 2H), 8.29 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H), 7.62 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, CDCl₃) δ = 162.0 (C_{quart.}), 158.0 (CH), 135.5 (C_{quart.}), 132.0 (CH), 129.8 (CH), 126.1 (C_{quart.}), 118.67 (C_{quart.}). **MS(EI) *m/z* (%)**: 315 ([M-⁸¹Br]⁺, 50), 314 ([M-⁷⁹Br]⁺, 12), 313 ([M-⁸¹Br]⁺, 100), 311 ([M-⁷⁹Br]⁺, 52), 262 (24), 184 (14), 183 (90), 181 (69), 157 (11), 103 (15), 102 (55), 76 (16), 75 (23), 51 (11). **MS(HR-ESI) *m/z* (%)**: ber. für C₁₀H₆Br₂N₂: 312.8969, gef.: 312.8970. **IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]**: 1589 (w), 1574 (w), 1533 (m), 1427 (m), 1418 (w), 1397 (w), 1371 (m), 1327 (w), 1242 (w), 1233 (w), 1173 (w), 1128 (w), 1071 (w), 1036 (w), 1013 (m), 943 (w), 841 (m), 808 (w), 779 (s), 747 (w), 725 (w), 700 (w), 644 (s).

4.3.3.6 4,6-Bis(4-bromphenyl)pyrimidin (16a)

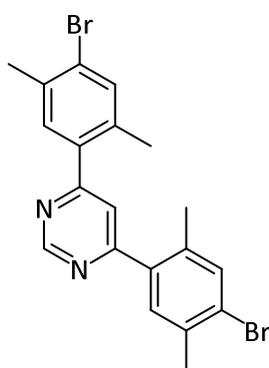


Die Verbindung **16a** wurde analog der **AV3c** (Tabelle 46) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 54 % (633 mg, 1.60 mmol), farbloser Feststoff. **Smp.:** 193 °C. **R_f:** 0.20, (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 9.30 (d, ⁵*J* = 1.2 Hz, 1H), 8.67 (d, ⁵*J* = 1.3 Hz, 1H), 8.33 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4H), 7.79 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 162.8 (C_{quart.}), 158.9 (CH), 135.4 (C_{quart.}), 132.0 (CH), 129.3 (CH), 125.1 (C_{quart.}), 112.5 (CH). **MS(GC-MS) *m/z***

(%): 391 ($^{81}\text{Br-M}^+$, 35), 390 ($^{79}\text{Br-M}^+$, 15), 389 ($^{81}\text{Br-M}^+$, 68), 387 ($^{79}\text{Br-M}^+$, 38), 311 (38), 309 (34), 283 (27), 282 (30), 230 (17), 229 (21), 204 (11), 203 (51), 202 (11), 182 (13), 180 (15), 176 (12), 127 (22), 115 (24), 102 (33), 101 (100), 100 (13), 88 (29), 76 (25), 75 (75), 74 (23), 51 (32), 50 (25). **EA:** ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_2$ (390.08): C 49.27, H 2.58, N 7.18, gef.: C 49.45, H 2.58, N 7.04. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3045.60 (w), 1578(m), 1562 (m), 1516 (m), 1491 (w), 1456 (m), 1398 (w), 1369 (w), 1303 (w), 1284 (w), 1238 (w), 1188 (w), 1177 (w), 1119 (w), 1101 (w), 1070 (m), 1043 (w), 1007 (m), 989 (m), 968 (w), 945 (w), 878 (w), 812 (s), 766 (s), 723 (w), 667 (w).

4.3.3.7 4,6-Bis(4-brom-2,5-dimethylphenyl)pyrimidin (16b)

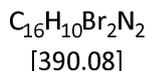
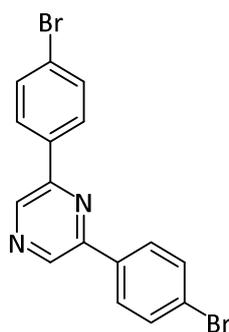


$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2$
[446.19]

Die Verbindung **16b** wurde analog der **AV3c** (Tabelle 46) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 78 % (869 mg, 1.95 mmol), farbloser Feststoff. **Smp.:** 130 °C. **R_f:** 0.69, (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 9.32 (d, 5J = 1.3 Hz, 1H), 7.85 (d, 5J = 1.4 Hz, 1H), 7.62 (s, 2H), 7.57 (s, 2H), 2.40 (s, 6H), 2.38 (s, 6H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 165.6 (C_{quart.}), 157.9 (CH), 136.8 (C_{quart.}), 135.8 (C_{quart.}), 135.0 (C_{quart.}), 134.2 (CH), 132.3 (CH), 125.4 (C_{quart.}), 120.5 (CH), 21.8 (CH₃), 19.3 (CH₃). **MS(EI) *m/z* (%)**: 448 ($^{81}\text{Br-M}^+$, 38), 447 ($^{79}\text{Br-M}^+$, 56), 446 ($^{81}\text{Br-M}^+$, 85), 445 ($^{79}\text{Br-M}^+$, 100), 444 ($^{81}\text{Br-M}^+$, 49), 443 ($^{79}\text{Br-M}^+$, 46), 431 (18), 367 (11), 365 (16), 263 (35), 261 (34), 183 (11), 182 (24), 181 (11), 155 (12), 154 (15), 135 (14), 131 (11), 130 (26), 129 (41), 128 (81), 127 (40), 115 (17), 103 (22), 102 (20), 78 (12), 77 (29), 51 (12). **EA:** ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2$ (446.19): C 53.84, H 4.07, N 6.28, gef.: C 53.95, H 3.94, N 6.11. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1603 (w), 1578 (s), 1551 (w), 1508 (m), 1493 (m), 1456 (m), 1445 (w), 1408 (w), 1373 (w), 1321 (w), 1289 (w), 1275 (w), 1244 (w), 1194 (w), 1169 (w), 1096 (w), 1071 (m), 1036 (w), 988 (w), 955 (m), 924 (w), 878 (s), 799 (w), 748 (m), 733 (w), 723 (w).

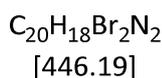
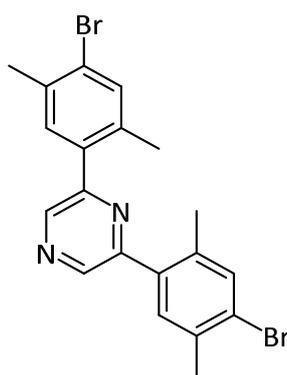
4.3.3.8 4,6-Bis(4-bromphenyl)pyrazin (17a)



Die Verbindung **17a** wurde analog der **AV3c** (Tabelle 46) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 56 % (217 mg, 0.560 mmol), farbloser Feststoff. **Smp.:** 191 °C. **R_f:** 0.24, (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 9.28 (s, 2H), 8.23 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4H), 7.78 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 149.3 (C_{quart.}), 140.6 (CH), 134.9 (C_{quart.}), 132.1 (CH), 128.9 (CH), 123.9 (C_{quart.}). **MS(EI) *m/z* (%)**: 391 ([⁸¹Br-M]⁺, 47), 390 ([⁷⁹Br-M]⁺, 18), 389 ([⁸¹Br-M]⁺, 100), 387 ([⁷⁹Br-M]⁺, 50), 311 (12), 309 (13), 229 (13), 203 (13), 181 (46), 179 (44), 127 (21), 127 (21), 101 (21), 101 (62), 75 (37), 51 (12). **EA:** ber. für C₁₆H₁₀Br₂N₂ (390.08): C 49.27, H 2.58, N 7.18, gef.: C 49.47, H 2.41, N 6.98. **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1591 (w), 1559 (w), 1518 (w), 1489 (w), 1424 (m), 1389 (w), 1377 (m), 1341 (w), 1292 (w), 1283 (w), 1269 (w), 1229 (w), 1182 (m), 1163 (w), 1117 (w), 1096 (w), 1072 (m), 1007 (s), 941 (w), 887 (w), 816 (s), 750 (w), 702 (w), 631 (w).

4.3.3.9 4,6-Bis(4-brom-2,5-dimethylphenyl)pyrazin (17b)



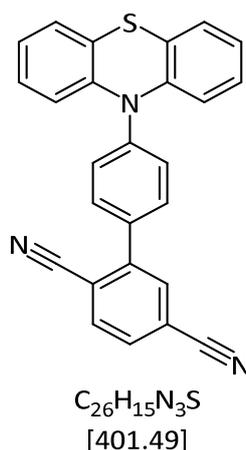
Die Verbindung **17b** wurde analog der **AV3c** (Tabelle 46) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 75 % (0.667 mg, 1.50 mmol), farbloser Feststoff. **Smp.:** 156 °C. **R_f:** 0.62, (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.82 (s, 2H), 7.61 (s, 2H), 7.51 (s, 2H), 2.38 (s, 6H), 2.35 (s, 6H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, CDCl₃) δ = 152.5 (C_{quart.}), 142.7 (CH), 135.9 (C_{quart.}), 135.8

(C_{quart.}), 135.0 (C_{quart.}), 134.1 (CH), 132.4 (CH), 124.9 (C_{quart.}), 21.8 (CH₃), 19.32 (CH₃). **MS(EI)** *m/z* (%): 448 ([⁸¹Br-M]⁺, 19), 447 ([⁷⁹Br-M]⁺, 48), 446 ([⁸¹Br-M]⁺, 41), 445 ([⁷⁹Br-M]⁺, 100), 444 ([⁸¹Br-M]⁺, 17), 443 ([⁷⁹Br-M]⁺, 48), 336 (11), 365 (22), 364 (10), 363 (16), 143 (11), 142 (14), 135 (21), 134 (11), 134 (13), 134 (11), 134 (13), 129 (17), 128 (51), 127 (22), 77 (10). **EA:** ber. für C₂₀H₁₈Br₂N₂(446.19): C 53.84, H 4.07, N 6.28, gef.: C 54.09, H 4.25, N 6.31. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1603 (w), 1574 (w), 1551 (w), 1516 (m), 1491 (m), 1449 (m), 1437 (m), 1425 (m), 1406 (m), 1381 (m), 1348 (w), 1314 (w), 1289 (w), 1265 (w), 1190 (w), 1169 (w), 1155 (w), 1096 (s), 1057 (s), 1044 (w), 1013 (s), 986 (w), 964 (s), 917 (w), 897 (w), 872 (m), 777 (w), 752 (m), 716 (w).

4.3.4 Synthese der *N*-Acceptor-Phenothiazin-Produkte

4.3.4.1 4'-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (**11a**)

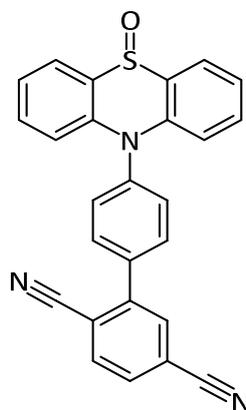


Die Verbindung **11a** wurde analog der **AV2a** (Tabelle 42) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 89 % (359 mg, 0.890 mmol), gelber, fluoreszierender Feststoff. **R_f:** 0.11 (*n*-Hexan/Ethylacetat 9:1). **Smp.:** 185 °C. **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.24 (d, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H), 8.21 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 1H), 8.08 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H), 7.84 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H), 7.48 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H), 7.24 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2H), 7.11 (td, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2H), 7.01 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2H), 6.59 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 2H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 144.4 (C_{quart.}), 142.8 (C_{quart.}), 142.7 (C_{quart.}), 134.9 (CH), 133.9 (C_{quart.}), 133.7 (CH), 131.6 (CH), 131.2 (CH), 127.5 (CH), 127.3 (CH), 126.6 (CH), 123.9 (CH), 123.3 (C_{quart.}), 119.1 (CH), 117.4 (C_{quart.}), 116.0 (C_{quart.}), 114.4 (C_{quart.}), 40.0 (C_{quart.}). **MS(HR-ESI)** *m/z* (%): ber. für C₂₆H₁₆N₃S: 402.1055, gef.: 402.1059 ([M+H]⁺). **EA:** ber. für C₂₆H₁₅N₃S (401.49): C 77.78, H 3.77, N 10.47, S 7.99, gef.: C 77.59, H 3.66, N 10.30, S 8.06. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1606 (w), 1589 (w), 1571 (w), 1512 (w), 1481 (w), 1460 (s), 1442 (m), 1301 (m), 1280 (w), 1259 (m), 1236 (m), 1043 (w), 833 (w), 744 (s), 709 (w), 640 (w), 623 (m).

4.3.4.2 4'-(5-Oxido-10H-phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril

(12)



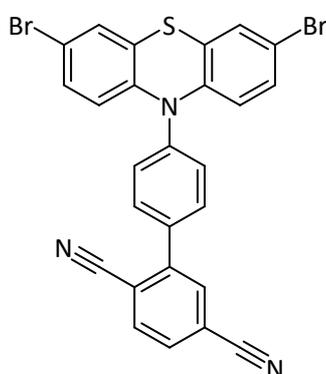
$C_{26}H_{15}N_3OS$
[417.49]

Die Verbindung **12** wurde analog **AV5** (Tabelle 51) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 78 % (33 mg, 0.078 mmol), beiger Feststoff. **Smp.:** Zersetzung ab 260 °C. **R_f:** 0.81 (Ethanol).

¹H-NMR: (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.38 (s, 1H), 8.29 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1H), 8.16 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1H), 8.08 (d, ⁴*J* = 5.5 Hz, 4H), 7.69 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H), 7.59 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 2H), 7.33 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 2H), 6.72 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 143.8 (C_{quart.}), 139.5 (C_{quart.}), 138.0 (C_{quart.}), 137.0 (C_{quart.}), 134.6 (CH), 133.7 (CH), 132.7 (CH), 131.9 (CH), 131.8 (CH), 131.5 (CH), 130.5 (CH), 122.4 (C_{quart.}), 122.0 (CH), 117.1 (C_{quart.}), 117.0 (C_{quart.}), 116.5 (CH), 115.8 (C_{quart.}), 114.4 (C_{quart.}). **MS(HR-ESI)** *m/z* (%): ber. für C₂₆H₁₅N₃OS: 418.1011, gef.: 418.1009 ([M]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1587 (m), 1578 (w), 1483 (s), 1460 (s), 1443 (s), 1418 (w), 1393 (w), 1344 (m), 1283 (s), 1263 (m), 1011 (w), 986 (w), 922 (m), 843 (m), 754 (s), 708 (w), 623 (m).

4.3.4.3 4'-(3,7-Dibrom-10H-phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (13a)

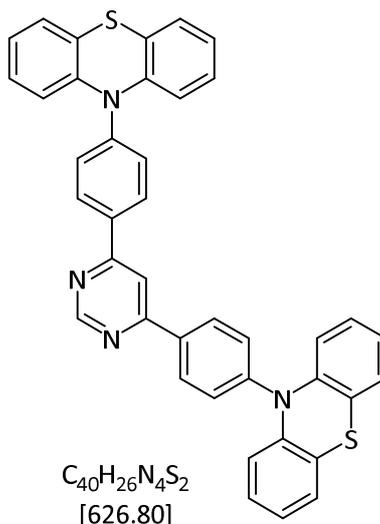


$C_{26}H_{13}Br_2N_3S$
[559.28]

In einem sekurierten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 0.199 g (1.00 Äq., 1 mmol) 10*H*-Phenothiazin in 7.00 ml trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Zu der entstandenen gelblichen Lösung wurden im Anschluss 0.368 g (1.30 Äq., 1.30 mmol) **9a**, sowie 5 mol% Pd(dba)₂, 6 mol% HP(*t*-Bu)₃BF₄ und 0.125 g (1.20 Äq., 1.20 mmol) NaOt-Bu hinzugegeben und 16 h lang bei 100 °C gerührt. Nach der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 0.356 g (2.00 Äq., 2.00 mmol) *N*-Bromsuccinimid, gelöst in 3.00 ml trockenem 1,4-Dioxan, versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 4 h lang bei 20 °C gerührt, bevor die Reaktion mit etwa 6.00 ml destilliertem Wasser gelöscht wurde. Das Reaktionsgemisch wurde drei Mal mit 10.0 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wurde durch Filtration entfernt und die Lösung unter vermindertem Druck an Celite® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat (4:1). Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurde der erhaltene rote Feststoff fünf Mal mit heißem *n*-Hexan überschichtet und die rote Verunreinigung durch Dekantieren entfernt. Eine Umkristallisation aus *n*-Pentan oder einem Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat oder *n*-Hexan/Aceton war zur Reinigung des Produktes nicht geeignet.

Ausbeute: 80 % (491 mg, 0.880 mmol), gelber Feststoff. **Smp.:** 188 – 194 °C. **R_f:** 0.13 (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.26 – 8.21 (m, 2H), 8.10 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H), 7.92 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H), 7.58 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H), 7.37 (d, ⁴*J* = 2.3 Hz, 2H), 7.19 (dd, ³*J* = 8.8 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 2H), 6.24 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 144.1 (C_{quart.}), 142.2 (C_{quart.}), 141.2 (C_{quart.}), 135.6 (C_{quart.}), 134.9 (CH), 133.8 (CH), 131.9 (CH), 131.8 (CH), 130.2 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 122.9 (C_{quart.}), 118.8 (CH), 117.4 (C_{quart.}), 117.4 (C_{quart.}), 116.0 (C_{quart.}), 114.9 (C_{quart.}), 114.5 (C_{quart.}). **MS(EI) *m/z* (%):** 561 [(C₂₆H₁₃⁸¹Br₂N₃S)⁺, 55], 559 [(C₂₆H₁₃⁷⁹BrN₃S)⁺, 98], 557 [(C₂₆H₁₃Br₂N₃S)⁺, 48]. **EA:** ber. für C₂₆H₁₃Br₂N₃S (559.28): C 55.84, H 2.34, N 7.51, S 5.73, gef.: C 55.95, H 2.37, N 7.24, S 5.60. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1609 (w), 1580 (w), 1456 (s), 1420 (w), 1397 (w), 1381 (w), 1362 (w), 1329 (w), 1304 (m), 1265 (m), 1254 (m), 1244 (m), 1188 (w), 1134 (w), 1105 (w), 1082 (w), 1061 (w), 1043 (w), 1006 (w), 874 (w), 860 (w), 820 (m), 804 (m), 748 (w), 741 (w), 725 (w).

4.3.4.4 4,6-Bis(4-(10H-phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrimidin (18a)

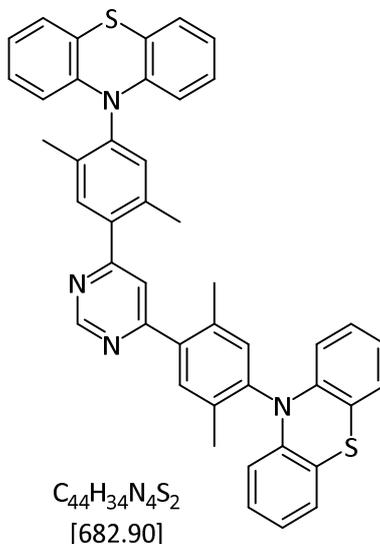


Die Verbindung **18b** wurde analog der **AV2a** (Tabelle 42) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 56 % (405 mg, 0.650 mmol), gelber Feststoff. **Smp.:** 243 °C. **R_f:** 0.24 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 9.32 (s, 1H), 8.70 (s, 1H), 8.55 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 4H), 7.50 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 4H), 7.24 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 4H), 7.10 (t, ³*J* = 7.7 Hz, 4H), 7.00 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 4H), 6.62 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 4H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 163.4 (C_{quart.}), 159.5 (CH), 144.8 (C_{quart.}), 143.2 (C_{quart.}), 134.7 (C_{quart.}), 130.2 (CH), 128.0 (CH), 127.8 (CH), 127.2 (CH), 124.4 (CH), 123.7 (C_{quart.}), 119.6 (CH), 112.8 (CH). **MS(HR-ESI) *m/z* (%):** ber. für C₄₀H₂₇N₄S₂: 627.1658, gef.: 627.1669 ([M]⁺). **EA:** ber. für C₄₀H₂₆N₄S₂(626.80): C 76.65, H 4.18, N 8.94, S 10.23, gef.: C 75.95, H 4.04, N 8.78, S 10.17. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1568 (w), 1508 (w), 1485 (w), 1456 (s), 1435 (m), 1408 (w), 1379 (w), 1364 (w), 1339 (w), 1312 (w), 1296 (w), 1283 (w), 1260 (m), 1237 (m), 1188 (w), 1159 (w), 1126 (w), 1101 (w), 1078 (m), 1044 (m), 1018 (m), 988 (w), 934 (w), 922 (w), 883 (w), 874 (w), 853 (w), 835 (w), 814 (w), 806 (w), 747 (s), 729 (m), 718 (w), 675 (w), 619 (w).

4.3.4.5 2,6-Bis(2,5-dimethyl-4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrimidin

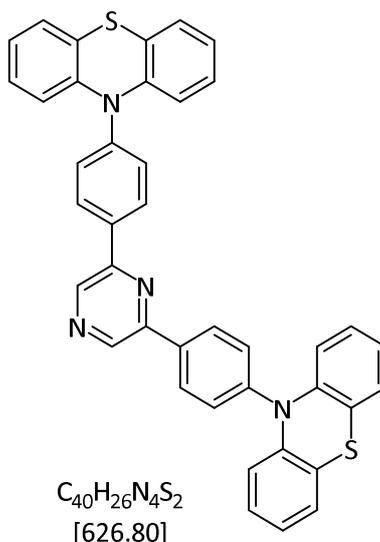
(18b)



Die Verbindung **18b** wurde analog der **AV2a** (Tabelle 42) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 90 % (245 mg, 0.360 mmol), rosa-beiger Feststoff. **Smp.:** 299 °C. **R_f:** 0.15, (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, 353 K, DMSO-*d*₆) δ = 9.40 (s, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.79 (s, 2H), 7.41 (s, 2H), 7.07 – 6.99 (m, 4H), 6.93 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 4H), 6.96 – 6.89 (m, 4H), 6.11 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 4H), 2.54 (s, 6H), 2.20 (s, 6H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, 353 K, DMSO-*d*₆) δ = 146.1 (C_{quart.}), 141.7 (C_{quart.}), 138.9 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 136.0 (C_{quart.}), 135.7 (CH), 134.9 (C_{quart.}), 133.4 (CH), 133.1 (CH), 127.0 (CH), 126.1 (CH), 122.2 (CH), 120.7 (CH), 118.0 (C_{quart.}), 114.6 (CH), 40.0 (C_{quart.}), 19.2 (CH₃), 16.2 (CH₃). **MS(HR-ESI) *m/z* (%)**: ber. für C₄₄H₃₄N₄S₂: 682.2219, gef.: 682.2222 ([M]⁺). **EA:** ber. für C₄₄H₃₄N₄S₂(682.90): C 77.39, H 5.02, N 8.20, S 9.38, gef.: C 76.43, H 5.05, N 8.03, S 9.30. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1574 (m), 1518 (w), 1499 (w), 1485 (w), 1462 (s), 1435 (m), 1377 (w), 1364 (w), 1314 (m), 1281 (w), 1260 (w), 1283 (m), 1186 (w), 1161 (w), 1128 (w), 1121 (w), 1082 (w), 1042 (w), 991 (w), 928 (w), 880 (w), 743 (s), 714 (m), 704 (w), 675 (w), 613 (w).

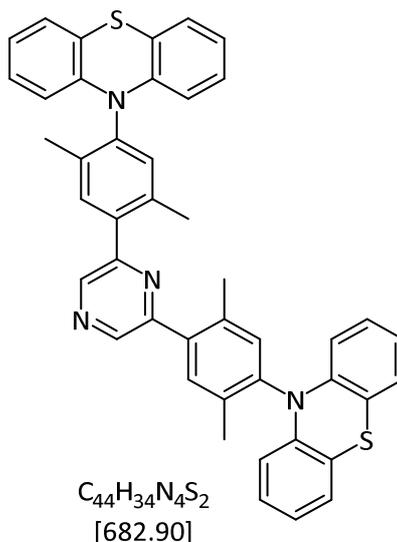
4.3.4.6 2,6-Bis(4-(10H-phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrazin (19a)



Die Verbindung **19a** wurde analog der **AV2a** (Tabelle 42) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 99 % (63 mg, 0.090 mmol), hellgelber Feststoff. **Smp.:** 137 °C. **R_f:** 0.07, (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, CDCl₃) δ = 9.06 (s, 2H), 8.35 (d, ³J = 8.6 Hz, 4H), 7.50 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H), 7.13 (d, ³J = 7.6 Hz, 4H), 6.98 (t, ³J = 7.7 Hz, 4H), 6.92 (t, ³J = 7.5 Hz, 4H), 6.55 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, CDCl₃) δ = 144.0 (C_{quart.}), 143.9 (C_{quart.}), 140.5 (CH), 135.4 (C_{quart.}), 129.6 (CH), 128.9 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (CH), 123.7 (CH), 123.4 (C_{quart.}), 118.7 (CH). **MS(HR-ESI) m/z (%):** ber. für C₄₀H₂₆N₄S₂: 626.1593, gef.: 626.1585 ([M]⁺). **EA:** ber. für C₄₀H₂₆N₄S₂(626.80): C 76.65, H 4.18, N 8.94, S 10.23, gef.: C 76.47, H 3.92, N 8.79, S 10.03. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1607 (w), 1586 (w), 1508 (m), 1460 (s), 1443 (m), 1427 (m), 1406 (w), 1393 (w), 1310 (m), 1296 (m), 1256 (m), 1233 (w), 1206 (w), 1171 (m), 1126 (w), 1098 (w), 1082 (w), 1044 (w), 1011 (w), 974 (w), 920 (w), 878 (w), 828 (m), 808 (w), 733 (s), 715 (w), 692 (w).

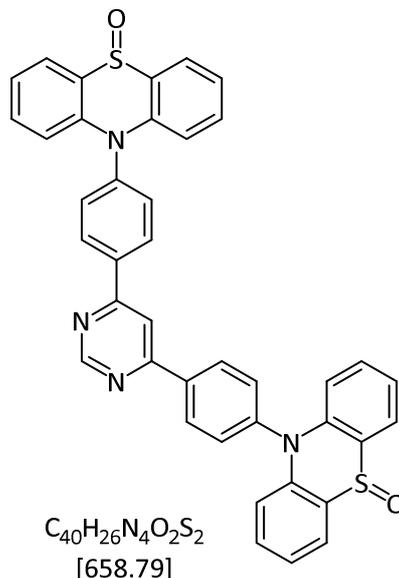
4.3.4.7 2,6-Bis(2,5-dimethyl-4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrazin (19b)



Die Verbindung **19b** wurde analog der **AV2a** (Tabelle 42) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 86 % (58.0 mg, 0.090 mmol), beiger Feststoff. **Smp.:** 250 °C. **R_f:** 0.16 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.98 (s, 2H), 7.75 (s, 2H), 7.44 (s, 2H), 7.04 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 4H), 6.93 (t, ³*J* = 7.7 Hz, 4H), 6.84 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 4H), 6.08 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 4H), 2.48 (s, 6H), 2.17 (s, 6H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 152.8 (C_{quart.}), 142.9 (CH), 142.0 (C_{quart.}), 138.9 (C_{quart.}), 137.2 (C_{quart.}), 136.6 (C_{quart.}), 135.3 (C_{quart.}), 133.9 (CH), 133.3 (CH), 127.5 (CH), 126.6 (CH), 122.6 (CH), 118.2 (C_{quart.}), 114.8 (CH), 30.7 (C_{quart.}), 26.3 (C_{quart.}), 19.7 (CH₃), 16.8 (CH₃). **MS(HR-ESI) *m/z* (%):** ber. für C₄₄H₃₄N₄S₂: 682.2219, gef.: 682.2215 ([M+H]⁺). **EA:** ber. für C₄₄H₃₄N₄S₂(682.90): C 77.39, H 5.02, N 8.20, S 9.38, gef.: C 77.38, H 5.23, N 7.20, S 9.23. **IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:** 1711 (w), 1676 (w), 1591 (w), 1570 (w), 1522 (w), 1501 (w), 1483 (w), 1460 (m), 1435 (w), 1414 (w), 1383 (w), 1368 (w), 1306 (m), 1277 (w), 1240 (w), 1209 (w), 1184 (w), 1150 (w), 1126 (w), 1078 (w), 1043 (w), 1013 (w), 990 (w), 970 (w), 930 (w), 880 (w), 802 (w), 775 (w), 743 (s), 712 (w), 689 (w), 650 (w), 613 (w).

4.3.4.8 10,10'-(Pyrimidin-4,6-diylbis(4,1-phenylen))bis(10H-phenothiazin-5-oxid) (20)

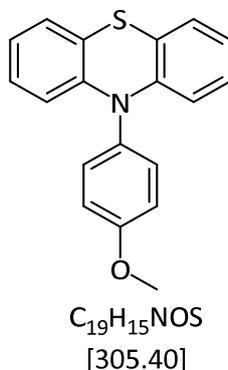


Die Verbindung **20** wurde nach **AV5** (Tabelle 51) synthetisiert. Der verbleibende Rückstand wurde zusätzlich mit 200 ml Diethylether über eine kurze Kieselgel-Fritte filtriert und erneut am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurde das Produkt bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 65 % (43.0 mg, 0.070 mmol), beiger Feststoff. **Smp.:** Zersetzung ab 306 °C. **R_f:** 0.78 (Ethanol). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-d₆) δ = 9.48 (s, 1H), 8.93 (s, 1H), 8.80 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H), 8.05 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 4H), 7.71 (d, ³J = 8.6 Hz, 4H), 7.56 (ddd, ³J = 8.8 Hz, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 4H), 7.33 (t, ³J = 7.0 Hz, 4H), 6.82 (d, ³J = 8.6 Hz, 4H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-d₆) δ = 162.8 (C_{quart.}), 158.7 (CH), 141.2 (C_{quart.}), 137.9 (C_{quart.}), 137.1 (C_{quart.}), 132.4 (CH), 131.2 (CH), 130.5 (CH), 130.1 (CH), 122.9 (C_{quart.}), 121.9 (CH), 116.6 (CH), 113.3 (CH). **MS(GC-MS) m/z (%):** 659 ([M+H]⁺, 4), 658 ([M]⁺, 9), 643 (13), 642 (39), 610 (12), 595 (11), 594 (31), 581 (13), 563 (34), 562 (100), 297 (16), 290 (11), 281 (53), 267 (10), 241 (15), 198 (21), 186 (12), 166 (10). **MS(HR-ESI) m/z (%):** ber. für C₄₀H₂₇N₄O₂S₂: 659.1575, gef: 659.1570 ([M]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1586 (m), 1578 (m), 1522 (w), 1508 (w), 1483 (w), 1460 (m), 1439 (m), 1366 (w), 1346 (m), 1298 (w), 1260 (m), 1237 (w), 1161 (w), 1074 (w), 1042 (w), 1017 (m), 988 (w), 924 (w), 899 (w), 816 (w), 747 (s), 700 (w).

4.3.5 Synthese der 3-Acceptor-Phenothiazin-Vorstufen

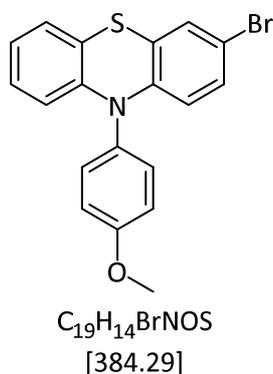
4.3.5.1 10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (21)



Die Verbindung **21** wurde nach **AV2b** (Tabelle 43) synthetisiert und gereinigt. Im Anschluss wurde das Produkt mit 30 ml Methanol umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 99 % (1.54 g, 5.00 mmol), farbloser Feststoff. **Smp.:** 167 – 173 °C. **R_f:** 0.13 (*n*-Hexan/Ethylacetat 200:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.33 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H), 7.20 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H), 7.03 (dd, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2H), 6.90 (td, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2H), 6.86 – 6.76 (m, 2H), 6.14 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 158.9 (C_{quart.}), 143.9 (C_{quart.}), 132.5 (C_{quart.}), 131.8 (CH), 127.1 (CH), 126.4 (CH), 122.3 (CH), 118.7 (C_{quart.}), 116.1 (CH), 115.5 (CH), 55.3 (CH₃). **MS(EI) *m/z* (%):** 306 ([M+H]⁺, 16), 305 ([M]⁺, 100), 290 ([C₁₈H₁₂NOS]⁺, 29), 260 (11), 199 ([C₁₂H₈NS+H]⁺, 14), 198 (16).

4.3.5.2 3-Brom-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (22a)



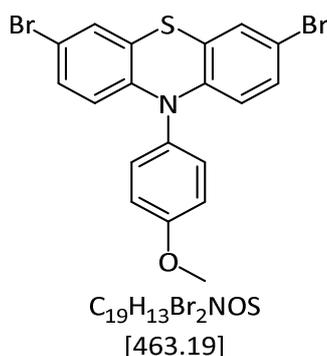
Die Verbindung **22a** wurde nach **AV2b** (Tabelle 43) synthetisiert und gereinigt. Alternativ kann **22a** durch Bromierung von *N*-Anisyl-10*H*-Phenothiazin mit *N*-Bromsuccinimid hergestellt werden:

In einem Rundkolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 356 mg (1.00 Äq., 2.00 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 15.0 ml Tetrahydrofuran gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Anschließend

erfolgte die Zugabe von 611 mg (1.00 Äq., 2.00 mmol) **21** bei 0 °C. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h 45 min lang bei Raumtemperatur gerührt und währenddessen mittels Dünnschichtchromatographie der Reaktionsfortschritt beobachtet. Nach der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung gelöscht und darauffolgend mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Das erhaltene Rohprodukt (99 %) wurde mehrfach in *n*-Hexan suspendiert, sodass **22a** in 68 % (520 mg, 1.36 mmol) Ausbeute erhalten wurden.

Ausbeute: 57 % (2.19 g, 5.69 mmol), beiger Feststoff. **Smp.:** 126 – 135 °C. **R_f:** 0.43 (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.34 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H), 7.23 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1H), 7.20 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H), 7.08 – 7.02 (m, 2H), 6.89 – 6.94 (m, 1H), 6.84 (td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H), 6.07– 6.14 (m, 1H), 6.02 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, CD₂Cl₂) δ = 55.4 (CH₃), 113.6 (C_{quart.}), 115.7 (CH), 116.3 (CH), 117.0 (CH), 117.9 (C_{quart.}), 121.2 (C_{quart.}), 122.8 (CH), 126.7 (CH), 127.5 (CH), 128.2 (CH), 129.7 (CH), 131.8 (CH), 132.1 (C_{quart.}), 143.4 (C_{quart.}), 143.5 (C_{quart.}), 159.1 (C_{quart.}). **MS(EI) *m/z* (%)**: 386 ([⁸¹Br-M]⁺, 18), 385 ([⁷⁹Br-M]⁺, 86), 384 ([⁸¹Br-M]⁺, 18), 383 ([⁷⁹Br-M]⁺, 89), 370 (10), 306([C₁₃H₁₀⁷⁹BrNOS]²⁺, 15), 305 ([C₁₉H₁₄NOS+H]⁺, 57), 304 ([C₁₉H₁₄NOS]⁺, 100), 290 (13), 289 (16), 276 ([C₁₂H₇⁷⁹BrNS]⁺, 11), 273 (12), 261 (22), 260 (39), 228 ([C₁₃H₁₀NOS]³⁺, 21), 197 ([C₁₃H₁₁NO]²⁺, 18), 196 (18), 153 ([C₆H₃⁷⁹Br]²⁺, 12), 145 (19), 130 (16).

4.3.5.3 3,7-Dibrom-10-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (**22b**)



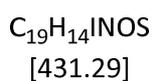
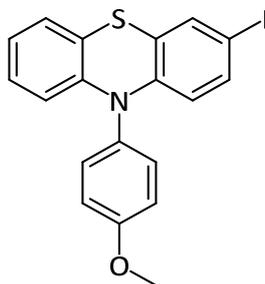
Die Verbindung **22b** wurde nach **AV2b** (Tabelle 43) synthetisiert und gereinigt. Das dazu benötigte Edukt 3,7-Dibrom-10*H*-phenothiazin (**10c**) wurde im Rahmen eines organischen Praktikums synthetisiert. Alternativ kann **22b** durch Bromierung von *N*-Anisyl-10*H*-Phenothiazin mit *N*-Bromsuccinimid hergestellt werden:

In einem Schlenkrohr wurde unter Stickstoff-Atmosphäre 0.915 g (1.00 Äq., 3.00 mmol) **21** in 30.0 ml trockenem THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.34 g (2.50 Äq., 7.50 mmol) *N*-Bromsuccinimid versetzt. Nachdem 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde der Ansatz mit Natriumthiosulfatlösung gelöscht. Anschließend wurde die Lösung mit Dichlormethan (3 x 50.0 ml)

extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat im Verhältnis 20:1. Zur Reinigung wurde in *n*-Hexan suspendiert und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 99 % (1.85 g, 4.00 mmol), brauner Feststoff. **Smp.:** 156 – 159 °C. **R_f:** 0.73 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.32 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H), 7.23 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2H), 7.20 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H), 7.13 – 7.03 (m, 2H), 6.00 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 159.2 (C_{quart.}), 143.0 (C_{quart.}), 131.7 (C_{quart.}), 131.6 (CH), 123.0 (CH), 128.3 (CH), 120.5 (C_{quart.}), 117.1 (CH), 116.4 (CH), 113.9 (C_{quart.}), 55.4 (CH₃). **MS(EI) *m/z* (%):** 463 ([⁸¹Br-M]⁺, (12), 385 (30), 384 (12), 383 (31), 353 (16), 351 (18), 338 (18), 336 (11), 321 (33), 306 (24), 305 (100), 304 (38), 292 (15), 290 (38), 289 (11), 278 (13), 276 (13), 274 (23), 273 (99), 262 (21), 260 (51), 259 (24), 258 (74), 230 (32), 229 (41), 228 (75), 202 (18), 198 (47), 197 (33), 196 (33), 154 (21), 153 (22), 152 (17), 114 (15), 92 (30), 77 (29), 64 (28), 63 (26).

4.3.5.4 3-Iod-10-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (23a)

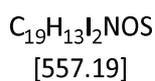
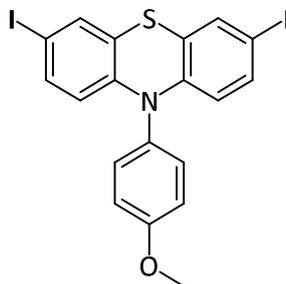


In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 1.92 g (1.00 Äq., 5.00 mmol) 3-Brom-*N*-anisylphenothiazin **22a** im N₂-Gegenstrom eingefüllt und in 25.0 ml trockenem THF gelöst. Danach wurde die Lösung auf -78 °C in einem Trockeneis/Isopropanol-Bad abgekühlt und bei -78 °C mit 3.15 ml (1.00 Äq., 5.00 mmol) frisch titriertem *n*-BuLi (1.59 M in *n*-Hexan) versetzt. Nach 20 min rühren bei -78 °C wurde die Lösung im Kältebad mit 2.54 g (2.00 Äq., 10.0 mmol) Iod versetzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend weitere 20 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Reaktion wurde die Reaktionslösung zunächst mit Natriumthiosulfat gelöscht und darauffolgend mit Ethylacetat gewaschen (3 x 20.0 ml) bevor die vereinten organischen Phasen mit 20.0 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen wurden. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Die nachfolgende Reinigung erfolgte

säulenchromatographisch an Kieselgel. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat im Verhältnis 9:1. Das Produkt wurde anschließend im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 99 % (2.13 g, 5.00 mmol), gelber Feststoff. **Smp.:** 151 – 158 °C. **R_f:** 0.35 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.38 – 7.30 (m, 3H), 7.24 – 7.17 (m, 3H), 7.03 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 1H), 6.91 (td, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H), 6.83 (td, ³*J* = 7.4, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H), 6.10 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H), 5.89 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 159.1 (C_{quart.}), 144.0 (C_{quart.}), 143.5 (C_{quart.}), 135.6 (CH), 133.7 (CH), 132.0 (C_{quart.}), 131.8 (CH), 127.4 (CH), 126.6 (CH), 122.7 (CH), 121.3 (C_{quart.}), 118.1 (C_{quart.}), 117.5 (CH), 116.3 (CH), 115.7 (CH), 84.7 (C_{quart.}), 55.4 (CH₃). **MS(EI) *m/z* (%)**: 431 ([M]⁺14), 306 (22), 305 (100), 304 (12), 290 (35), 273 (15), 262 (11), 260 (19), 229 (11), 228 (16), 198 (17), **IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]**: 1609 (w), 1582 (w), 1505 (m), 1495 (w), 1454 (s), 1435 (m), 1418 (w), 1377 (w), 1302 (m), 1287 (m), 1273 (w), 1240 (s), 1190 (w), 1179 (w), 1165 (w), 1128 (w), 1103 (w), 1080 (w), 1036 (m), 1009 (w), 943 (w), 907 (w), 883 (w), 833 (m), 808 (m), 799 (w), 747 (s), 733 (m), 716 (w), 669 (w).

4.3.5.5 3,7-Diiod-10-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (23b)

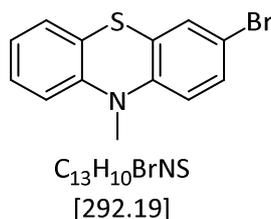


In einem zuvor ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr wurden 0.463 g (1.00 Äq., 1.00 mmol) 3,7-Dibrom-*N*-anisylphenothiazin im N₂-Gegenstrom eingefüllt und in 5.00 ml trockenem THF gelöst. Danach wurde die Lösung 15 min lang auf -78 °C in einem Trockeneis-Isopropanol-Bad abgekühlt und bei -78 °C mit 1.41 ml (2.20 Äq., 2.20 mmol) zuvor frisch titriertem *n*-BuLi (1.56 M) versetzt. Nach 20 min rühren bei -78 °C wurde die Lösung im Kältebad mit 1.02 g (4.00 Äq., 4.00 mmol) elementarem Iod versetzt. Die Lösung wurde auf 20 °C (Raumtemperatur) aufgetaut und anschließend weitere 20 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Reaktion wurde die Reaktionslösung zunächst mit Natriumthiosulfat gelöscht und darauffolgend mit Ethylacetat gewaschen (3 x 20.0 ml) bevor die vereinten organischen Phasen mit 20.0 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen wurden. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem

Druck entfernt und an Celite® adsorbiert. Die nachfolgende Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat im Verhältnis 9:1. Das Produkt wurde anschließend im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 62 % (343 g, 0.620 mmol), brauner Feststoff. **Smp.:** 185 – 188 °C. **R_f:** 0.76 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.37 – 7.26 (m, 4H), 7.26 – 7.14 (m, 4H), 5.86 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H). **MS(EI)** *m/z* (%): 558 ([M+H]⁺, 13), 557 ([M]⁺, 92), 449 (10), 432 (18), 431 (100), 430 (52), 385 (12), 323 (16), 322 (15), 305 (18), 304 (74), 303 (34), 289 (21), 288 (16), 273 (28), 272 (28), 271 (16), 261 (35), 260 (92), 259 (50), 258 (23), 229 (10), 228 (41), 227 (17), 226 (10), 215 (16), 197 (36), 196 (65), 169 (11), 164 (12), 153 (20), 152 (23), 144 (10), 139 (10), 130 (14), 127 (11), 126 (11), 92 (48), 77 (40), 76 (10), 75 (10), 64 (24), 63 (24). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1607 (w), 1508 (m), 1381 (w), 1371 (w), 1302 (m), 1277 (w), 1244 (s), 1163 (m), 1150 (w), 1103 (w), 1078 (w), 1030 (m), 1009 (w), 831 (s), 799 (m), 747 (w).

4.3.5.6 3-Brom-10-methyl-10H-phenothiazin (28a)

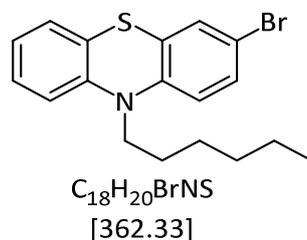


In einem Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 0.915 g (1.00 Äq., 4.30 mmol) 10-Methyl-10H-phenothiazin in 5.00 ml trockenem THF gelöst und im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Es folgte die Zugabe von 7.65 g (1.00 Äq., 4.30 mmol) *N*-Bromsuccinimid bei 0 °C. Nachdem 17 h lang bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde der Ansatz mit Natriumthiosulfatlösung gelöscht. Anschließend wurde die Lösung mit Ethylacetat (3 x 50.0 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat im Verhältnis 10:1. Zur Reinigung wurde in *n*-Hexan suspendiert und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 88% (0.259 g, 0.890 mmol), farblose Kristalle. **Smp.:** 102 – 123 °C. **R_f:** 0.28 (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.30 – 7.23 (m, 2H), 7.19 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H), 7.12 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H), 6.95 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H), 6.83 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1H), 6.68 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 3.33 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 144.8 (C_{quart.}), 144.7 (C_{quart.}), 130.1 (CH), 128.5 (CH), 127.9 (CH), 126.8 (CH), 124.7 (C_{quart.}), 122.7 (CH), 121.3 (C_{quart.}), 116.1 (CH), 114.7 (CH), 113.7 (C_{quart.}), 35.1 (CH₃). **MS(EI)** *m/z* (%): 294 ([⁸¹Br-M]⁺,

15), 293 ($[\text{}^{79}\text{Br-M}]^+$, 100), 292 ($[\text{}^{81}\text{Br-M}]^+$, 19), 291 ($[\text{}^{79}\text{Br-M}]^+$, 97), 279 (13), 278 (95), 277 (14), 276 (92), 213 (26), 212 (72), 210 (13), 198 (23), 197 (47), 196 (46), 153 (26), 152 (14), 146 (13), 145 (17), 139 (11), 106 (26), 105 (19), 98 (16), 84 (10), 75 (10), 69 (16), 63 (15).

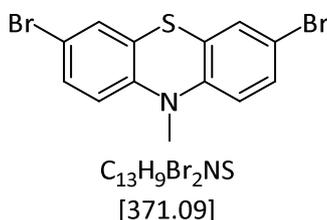
4.3.5.7 3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin (28b)



Das Produkt wurde von Dr. Hilla Khelwati im Rahmen ihrer Doktorarbeit synthetisiert und charakterisiert. Zur Überprüfung der Reinheit wurde erneut Analytik vor dem Einsatz in einer Reaktion aufgenommen.

Gelbes Öl. R_f : 0.93 (*n*-Hexan/Ethylacetat = 4:1). $^1\text{H-NMR}$: (600 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.36 – 7.31 (m, 2H), 7.22 – 7.18 (m, 1H), 7.14 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1H), 7.01 (d, 3J = 7.1 Hz, 1H), 6.97 – 6.91 (m, 2H), 3.83 (t, 3J = 7.0 Hz, 2H), 1.64 (p, 3J = 7.5 Hz, 2H), 1.35 (p, 3J = 7.3 Hz, 2H), 1.28 – 1.17 (m, 4H), 0.82 – 0.80 (m, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$: (150 MHz, DMSO- d_6) δ = 144.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 144.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 130.1 (CH), 128.9 (CH), 127.8 (CH), 127.2 (CH), 126.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 122.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 122.7 (CH), 117.4 (CH), 116.0 (CH), 113.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 46.5 (CH_2), 30.8 (CH_2), 26.0 (CH_2), 25.7 (CH_2), 22.0 (CH_2), 13.8 (CH_3). **MS(EI)** m/z (%): 364 ($[\text{}^{81}\text{Br-M}]^+$, 14), 363 ($[\text{}^{79}\text{Br-M}]^+$, 71), 362 ($[\text{}^{81}\text{Br-M}]^+$, 13), 361 ($[\text{}^{79}\text{Br-M}]^+$, 70), 293 (11), 292 (77), 291 (12), 290 (77), 279 (18), 278 (99), 277 (17), 276 (100), 260 (23), 211 (35), 210 (13), 198 (23), 197 (57), 196 (42), 179 (18), 167 (14), 153 (23).

4.3.5.8 3,7-Dibrom-10-methyl-10H-phenothiazin (30a)

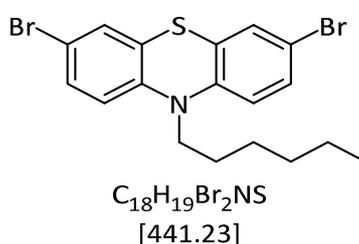


In einem sekurierten Schlenkrohr wurden im N_2 -Gegenstrom 0.714 g (1.00 Äq., 2.00 mmol) 3,7-Dibromphenothiazin und 0.224 g KOt-Bu (1.00 Äq., 2.00 mmol) eingefüllt und in 3.00 ml trockenem THF gelöst. Anschließend wurde die Lösung in einem Isopropanol-Trockeneis-Bad auf -78 °C gekühlt bevor langsam unter Kühlung 0.125 ml (1.00 Äq., 2.00 mmol) Methyljodid hinzugegeben wurden. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel. Als Eluent

diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat im Verhältnis 10:1. Das Produkt wurde anschließend im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 74 % (0.742 g, 1.48 mmol), beiger Feststoff. **Smp.:** 123 – 137 °C. **R_f:** 0.60 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-d₆) δ = 7.49 – 7.30 (m, 4H), 6.93 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H), 3.31 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-d₆) δ = 144.3 (C_{quart.}), 130.4 (CH), 128.7 (CH), 123.9 (C_{quart.}), 116.4 (CH), 114.1 (C_{quart.}), 35.3 (CH₃). **MS(EI) m/z (%):** 373 ([⁸¹Br-M]⁺, 56), 372 ([⁷⁹Br-M]⁺, 14), 371 ([⁸¹Br-M]⁺, 100), 369 ([⁷⁹Br-M]⁺, 50), 358 (51), 357 (15), 356 (97), 355 (12), 354 (51), 292 (43), 290 (43), 277 (27), 275 (25), 211 (27), 210 (21), 197 (13), 196 (76), 185 (13), 169 (11), 152 (19), 146 (13), 145 (17), 106 (14), 105 (26), 98 (20), 75 (129), 69 (16), 63 (13).

4.3.5.9 3,7-Dibrom-10-hexyl-10H-phenothiazin (30b)

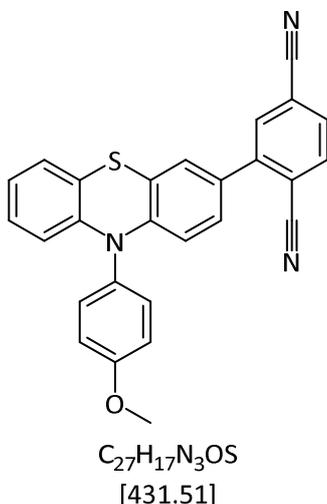


Die Verbindung **30b** wurde von Dr. Hilla Khelwati im Rahmen ihrer Doktorarbeit synthetisiert und charakterisiert. Zur Überprüfung der Reinheit wurde erneut Analytik vor dem Einsatz in einer Reaktion aufgenommen.

Gelber Feststoff. **Smp.:** 46 - 58 °C. **R_f:** 0.78 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-d₆) δ = 7.40 – 7.28 (m, 4H), 6.94 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H), 3.80 (t, ³J = 7.0 Hz, 2H), 1.62 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H), 1.34 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H), 1.26 – 1.15 (m, 4H), 0.87 – 0.75 (m, 3H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-d₆) δ = 143.8 (C_{quart.}), 130.3 (CH), 129.0 (CH), 125.5 (C_{quart.}), 117.6 (CH), 114.0 (C_{quart.}), 46.6 (CH₂), 30.7 (CH₂), 25.9 (CH₂), 25.7 (CH₂), 22.0 (CH₂), 13.8 (CH₃). **MS(EI) m/z (%):** 443 ([⁸¹Br-M]⁺, 36), 442 ([⁷⁹Br-M]⁺, 13), 441 ([⁸¹Br-M]⁺, 67), 439 ([⁷⁹Br-M]⁺, 37), 371 (27), 370 (55), 369 (10), 368 (28), 363 (36), 361 (33), 356 (50), 357 (18), 356 (100), 355 (10), 354 (52), 338 (10), 292 (42), 291 (33), 290 (44), 289 (28), 279 (13), 278 (59), 277 (33), 276 (61), 275 (24), 260 (13), 258 (14), 212 (15), 211 (21), 210 (15), 209 (11), 198 (25), 197 (44), 196 (98), 179 (12), 178 (11), 169 (10), 153 (16), 152 (22), 139 (11).

4.3.6 Synthesen der 3-Acceptor-Phenothiazin-Produkte

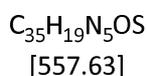
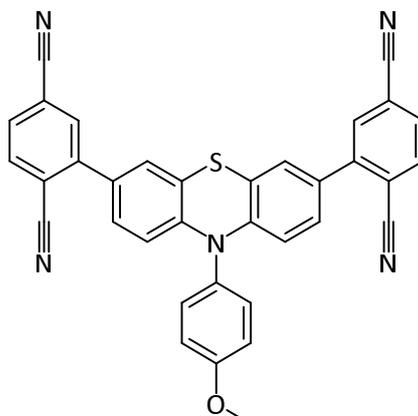
4.3.6.1 2-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)terephthalnitril (24a)



Die Verbindung **24a** wurde nach **AV3d** (Tabelle 47) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 85% (431 mg, 0.850 mmol), gelber Feststoff. **Smp.:** 201 – 213 °C. **R_f:** 0.28 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.12 – 8.07 (m, 2H), 7.96 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H), 7.39 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H), 7.34 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H), 7.23 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H), 7.19 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H), 7.06 (dd, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H), 6.93 (td, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H), 6.86 (td, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H), 6.21 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1H), 6.15 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H), 3.86 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 159.1 (C_{quart.}), 144.8 (C_{quart.}), 143.8 (C_{quart.}), 143.2 (C_{quart.}), 134.6 (CH), 133.0 (CH), 132.0 (C_{quart.}), 131.7 (CH), 131.0 (CH), 129.8 (C_{quart.}), 127.8 (CH), 127.3 (CH), 126.6 (CH), 126.5 (CH), 122.9 (CH), 119.3 (C_{quart.}), 118.1 (C_{quart.}), 117.3 (C_{quart.}), 117.2 (C_{quart.}), 116.3 (CH), 115.8 (C_{quart.}), 115.7 (CH), 115.2 (CH), 113.9 (C_{quart.}), 55.4 (CH₃). **MS(HR-ESI):** *m/z* (%) ber. für C₂₇H₁₇N₃OS: 431.1092, gef.: 431.1079. **EA:** ber. für C₂₇H₁₇N₃OS: C 75.15, H 3.97, N 9.74, S 7.43, gef.: C 74.99, H 3.88, N 9.52, S 7.30. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1611 (w), 1574 (w), 1512 (m), 1501 (w), 1464 (s), 1439 (m), 1406 (m), 1389 (w), 1306 (s), 1296 (m), 1240 (s), 1163 (w), 1130 (w), 1105 (w), 1080 (w), 1026 (m), 1009 (w), 968 (w), 914 (w), 882 (m), 839 (s), 822 (m), 801 (w), 768 (w), 754 (s), 739 (w), 628 (w).

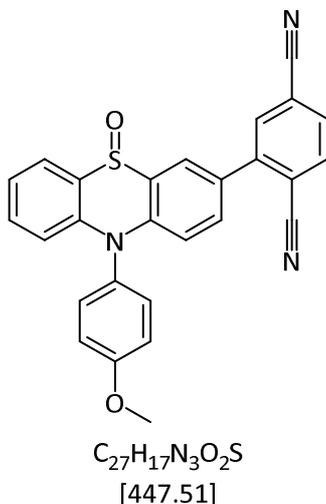
4.3.6.2 2,2'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3,7-diyl)diterephthalnitril (24b)



Die Verbindung **24b** wurde nach **AV3e** (Tabelle 48) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 96 % (268 mg, 0.480 mmol), gelber Feststoff. **Smp.:** 233 °C. **R_f:** 0.08 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.16 – 8.06 (m, 4H), 7.98 (dd, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2H), 7.46 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H), 7.38 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2H), 7.31 – 7.20 (m, 4H), 6.24 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 159.3 (C_{quart.}), 144.2 (C_{quart.}), 143.7 (C_{quart.}), 134.7 (CH), 133.1 (CH), 131.6 (CH), 131.1 (CH), 130.3 (C_{quart.}), 128.1 (CH), 126.7 (CH), 118.8 (C_{quart.}), 117.3 (C_{quart.}), 117.3 (C_{quart.}), 116.5 (CH), 115.8 (C_{quart.}), 115.6 (CH), 113.9 (C_{quart.}), 55.4 (CH₃). **MS(HR-ESI) *m/z* (%)**: ber. für C₃₅H₂₃N₆OS: 575.1649, gef.: 575.1649 ([M]⁺). **EA:** ber. für C₃₅H₁₉N₅OS: C 75.39, H 3.43, N 12.56, S 5.75, gef.: C 75.10, H 3.40, N 12.26, S 5.70. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1609 (w), 1586 (w), 1557 (w), 1508 (m), 1468 (s), 1454 (w), 1439 (w), 1406 (m), 1393 (w), 1371 (w), 1310 (m), 1294 (w), 1263 (s), 1246 (s), 1196 (w), 1161 (w), 1105 (w), 1078 (w), 1051 (w), 1026 (m), 961 (w), 947 (w), 920 (w), 891 (m), 847 (w), 820 (s), 801 (w), 768 (w), 747 (w), 727 (w), 700 (w), 662 (w), 646 (w), 629 (w), 606 (w).

4.3.6.3 2-(10-(4-Methoxyphenyl)-5-oxid-10H-phenothiazin-3-yl)terephthalnitril (25)

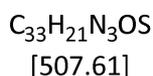
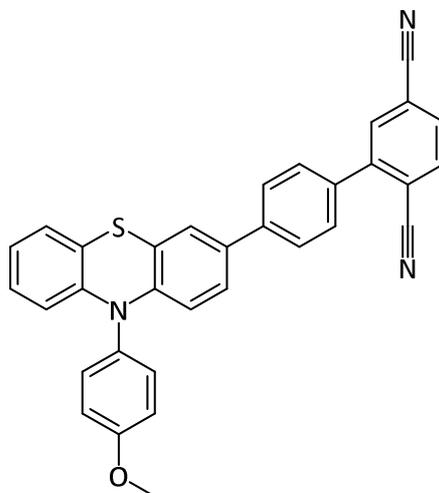


Die Verbindung **25** wurde nach **AV5** (Tabelle 51) synthetisiert. Das Rohprodukt wurde aus 20.0 ml Ethanol umkristallisiert und anschließend bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 76 % (171 mg, 0.450 mmol), beige Feststoff, blau fluoreszent im Feststoff. **Smp.:** 288 °C.

R_f: 0.78 (Ethanol). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 6.21 (s, 3H), 9.07 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1H), 9.15 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 1H), 9.67 – 9.60 (m, 3H), 9.73 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H), 9.88 (ddd, ³*J* = 8.7 Hz, ³*J* = 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H), 10.14 (dd, ³*J* = 8.9, ³*J* = 2.3 Hz, 1H), 10.38 (ddd, ³*J* = 9.6 Hz, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2H), 10.49 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1H), 10.55 (d, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1H), 10.71 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 159.8 (C_{quart.}), 143.5 (C_{quart.}), 139.3 (C_{quart.}), 138.5 (C_{quart.}), 134.8 (CH), 133.7 (CH), 133.1 (CH), 133.0 (CH), 132.4 (CH), 131.7 (CH), 131.5 (CH), 131.1 (CH), 130.8 (C_{quart.}), 129.4 (C_{quart.}), 122.7 (C_{quart.}), 122.6 (CH), 122.6 (C_{quart.}), 117.6 (C_{quart.}), 117.5 (C_{quart.}), 117.4 (CH), 117.3 (CH), 116.7 (CH), 116.0 (CH), 114.5 (C_{quart.}), 55.6 (CH₃). **MS(EI):** *m/z* (%): 447.1 [(29), M], 431.2 [(12), C₂₇H₁₇N₃OS²⁺], 400.2 [(29), C₂₆H₁₄N₃S⁺], 399.2 (100), 385.2 (12), 384.2 (45), 356.2 (13), 355.1 (13), 354.1 (18). **EA:** ber. für C₂₇H₁₇N₃O₂S (447.51): C 72.47, H 3.83, N 9.39, S 7.16, gef.: C 72.29, H 3.72, N 9.24, S 7.22. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 615 (w), 638 (w), 710 (w), 735 (m), 768 (s), 831 (m), 856 (m), 897 (m), 1011 (m), 1020 (s), 1040 (m), 1067 (w), 1103 (w), 1130 (w), 1159 (w), 1188 (w), 1252 (m), 1289 (m), 1300 (m), 1335 (m), 1393 (w), 1408 (m), 1439 (m), 1463 (m), 1481 (w), 1497 (w), 1512 (m), 1570 (w), 1589 (m), 1613 (w).

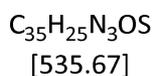
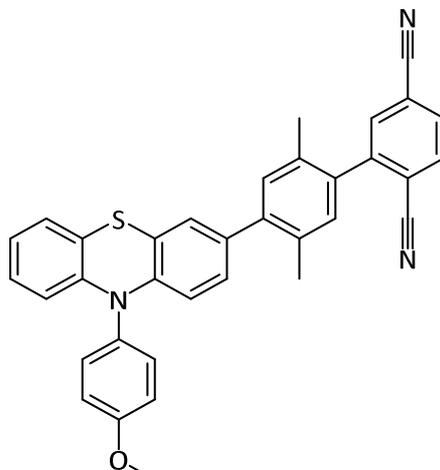
4.3.6.4 4'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (**26a**)



Die Verbindung **26a** wurde nach **AV3d** (Tabelle 47) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 45 % (228 mg, 0.450 mmol), gelber Feststoff. **Smp.:** 253 °C. **R_f:** 0.23 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.18 – 8.17 (m, 2H), 8.05 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H), 7.78 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H), 7.69 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H), 7.46 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1H), 7.39 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2H), 7.34 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1H), 7.24 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H), 7.07 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H), 6.93 (td, ³*J* = 8.5 Hz, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H), 6.85 (td, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H), 6.21 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1H), 6.15 (d, ³*J* = 9.5 Hz, 1H), 3.88 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 159.0 (C_{quart.}), 144.7 (C_{quart.}), 143.6 (C_{quart.}), 143.5 (C_{quart.}), 139.5 (C_{quart.}), 134.70 (CH), 134.5 (C_{quart.}), 133.4 (CH), 133. (C_{quart.}), 132.3 (C_{quart.}), 131.8 (CH), 131.3 (CH), 129.3 (CH), 127.2 (CH), 126.4 (CH), 126.0 (CH), 125.5 (CH), 124.3 (CH), 122.5 (CH), 119.4 (C_{quart.}), 118.3 (C_{quart.}), 117.3 (C_{quart.}), 117.2 (C_{quart.}), 116.2 (CH), 115.8 (C_{quart.}), 115.8 (CH), 115.5 (CH), 114.3 (C_{quart.}), 55.4 (CH₃). **MS(HR-ESI):** *m/z* (%): ber. für C₃₃H₂₁N₃OS: 507.1400, gef.: 507.1397 ([M]⁺). **EA:** ber. für C₃₃H₂₁N₃O₂S (507.61): C 78.08, H 4.17, N 8.28, S 6.32, gef.: C 77.64, H 4.11, N 7.95, S 6.21. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1607 (w), 1570 (w), 1506 (m), 1493 (w), 1464 (s), 1439 (m), 1418 (w), 1391 (w), 1312 (m), 1289 (m), 1240 (s), 1182 (w), 1167 (w), 1128 (w), 1103 (w), 1028 (m), 1013 (w), 974 (w), 957 (w), 916 (w), 893 (w), 872 (w), 816 (s), 789 (w), 750 (s), 716 (w), 702 (w), 683 (w), 660 (w), 642 (w), 619 (m).

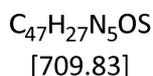
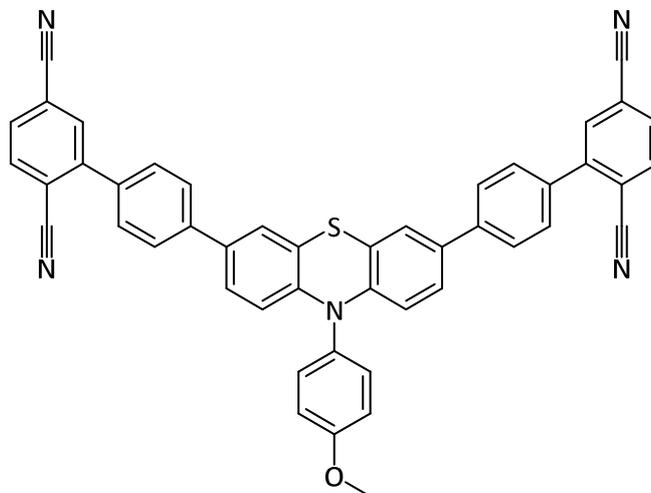
4.3.6.5 4'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (**26b**)



Die Verbindung **26b** wurde nach **AV3d** (Tabelle 47) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 78 % (364 mg, 0.680 mmol), gelber Feststoff. **Smp.:** 253 °C. **R_f:** 0.23 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.19 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1H), 8.09 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.41 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 2H), 7.24 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 2H), 7.18 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 2H), 7.09 (s, 1H), 7.07 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 1H), 6.98 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H), 6.94 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 1H), 6.85 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 1H), 6.19 (d, ³*J* = 9.6 Hz, 1H), 6.16 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 2.11 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 159.0 (C_{quart.}), 145.4 (C_{quart.}), 143.9 (C_{quart.}), 143.1 (C_{quart.}), 140.7 (C_{quart.}), 135.1 (C_{quart.}), 134.6 (C_{quart.}), 134.1 (CH), 132.9 (C_{quart.}), 132.4 (C_{quart.}), 132.4 (C_{quart.}), 132.0 (CH), 131.8 (CH), 131.5 (CH), 131.3 (CH), 128.0 (CH), 127.3 (CH), 126.7 (CH), 126.6 (CH), 122.6 (CH), 118.7 (C_{quart.}), 118.4 (C_{quart.}), 117.5 (C_{quart.}), 117.0 (C_{quart.}), 116.3 (CH), 116.1 (C_{quart.}), 115.7 (C_{quart.}), 115.5 (CH), 115.2 (CH), 55.4 (CH₃), 19.7 (CH₃), 18.9 (CH₃). **MS(HR-ESI):** *m/z* (%): ber. für C₃₅H₂₅N₃OS: 535.1714, gef.: 535.1713. **EA:** ber. für C₃₅H₂₅N₃O₂S (535.67): C 78.48, H 4.70, N 7.84, S 5.99, gef.: C 78.23, H 4.68, N 7.72, S 5.87. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1609 (w), 1574 (w), 1508 (m), 1460 (s), 1441 (m), 1375 (w), 1304 (m), 1289 (w), 1279 (w), 1258 (w), 1242 (s), 1186 (w), 1105 (w), 1076 (w), 1028 (m), 1015 (w), 982 (w), 926 (w), 905 (w), 874 (w), 855 (w), 833 (s), 822 (m), 785 (w), 760 (s), 737 (w).

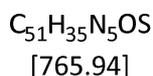
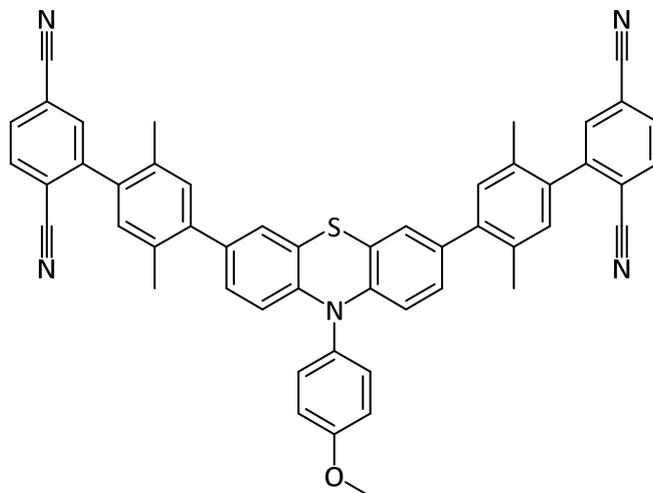
4.3.6.6 4',4'''-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3,7-diyl)bis(((1,1'-biphenyl)-2,5-dicarbonitril)) (27a)



Die Verbindung **27a** wurde nach **AV3e** (Tabelle 48) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 98 % (146 mg, 0.201 mmol), gelber Feststoff. **Smp.:** 207 °C. **R_f:** 0.10(*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H NMR:** (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.21 – 8.17 (m, 4H), 8.05 (dd, ³*J* = 8.1, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2H), 7.79 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4H), 7.69 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 4H), 7.49 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2H), 7.43 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H), 7.35 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2H), 7.26 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H), 6.20 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H). **¹³C NMR:** (125 Hz, DMSO-*d*₆) δ = 159.1 (C_{quart.}), 144.8 (C_{quart.}), 143.2 (C_{quart.}), 139.5 (C_{quart.}), 134.7 (C_{quart.}), 134.5 (CH), 133.4 (C_{quart.}), 133.1 (CH), 132.3 (C_{quart.}), 131.7 (CH), 131.3 (CH), 129.3 (CH), 126.1 (CH), 125.6 (CH), 124.4 (CH), 119.0 (C_{quart.}), 117.3 (C_{quart.}), 117.3 (C_{quart.}), 116.3 (CH), 115.8 (CH), 114.3 (C_{quart.}), 55.4 (CH₃). **MS(HR-ESI) *m/z* (%)**: ber. für C₄₇H₂₇N₅OS: 709.1931, gef.: 709.1934 ([M]⁺). **IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]**: 1607 (w), 1586 (w), 1506 (m), 1464 (s), 1443 (w), 1418 (w), 1393 (w), 1362 (w), 1308 (m), 1289 (m), 1244 (s), 1192 (w), 1180 (w), 1163 (w), 1119 (w), 1103 (w), 1076 (w), 1032 (m), 1013 (m), 872 (w), 812 (s), 787 (w), 760 (w), 731 (w), 718 (w), 712 (w), 685 (w), 638 (w), 615 (m), 611 (w).

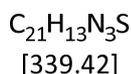
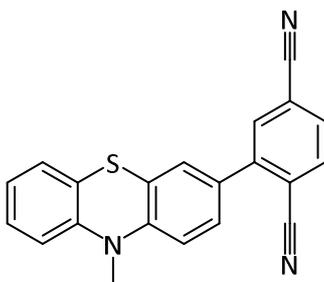
4.3.6.7 4',4'''-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3,7-diyl)bis(2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril) (27b)



Die Verbindung **27b** wurde nach **AV3e** (Tabelle 48) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 96 % (265 mg, 0.350 mmol), gelber Feststoff. **Smp.:** 196 °C. **R_f:** 0.03 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H NMR:** (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.20 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2H), 8.12 – 8.06 (m, 4H), 7.48 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H), 7.26 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2H), 7.20 (s, 2H), 7.18 (s, 2H), 7.12 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2H), 7.00 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2H), 6.23 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H), 2.25 (s, 6H), 2.12 (s, 6H). **¹³C NMR:** (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 145.4 (C_{quart.}), 142.7 (C_{quart.}), 140.8 (C_{quart.}), 135.7 (C_{quart.}), 134.8 (CH), 133.8 (CH), 133.0 (CH), 132.5 (CH), 131.2 (CH), 128.7 (CH), 126.9 (CH), 121.2 (C_{quart.}), 118.7 (C_{quart.}), 117.4 (C_{quart.}), 116.9 (C_{quart.}), 116.3 (C_{quart.}), 116.2 (CH), 115.6 (C_{quart.}), 115.1 (CH), 55.5 (CH₃), 19.3 (CH₃), 18.7 (CH₃). **MS(HR-ESI) *m/z* (%)**: ber. für C₅₁H₃₆N₅OS: 766.2635, gef.: 766.2623 ([M]⁺). **IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]**: 1609 (w), 1508 (m), 1468 (s), 1383 (w), 1366 (w), 1306 (w), 1277 (w), 1244 (s), 1180 (w), 1165 (w), 1103 (w), 1032 (w), 968 (w), 883 (w), 833 (m), 822 (m), 745 (w), 704 (w).

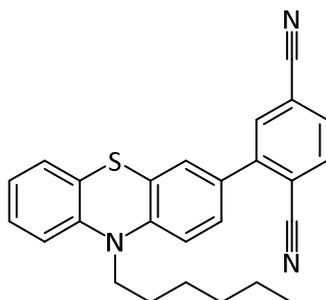
4.3.6.8 2-(10-Methyl-10H-phenothiazin-3-yl)terephthalnitril (29a)



Die Verbindung **29a** wurde nach **AV3d** (Tabelle 47) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 70 % (237 mg, 0.700 mmol), gelber Feststoff. **Smp.:** 220 – 225 °C. **R_f:** 0.51 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.14 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H), 8.01 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1H), 7.52 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.25 (d, ³*J* = 9.5 Hz, 1H), 7.20 (d, ³*J* = 5.6 Hz, 1H), 7.11 (d, ³*J* = 6.9 Hz, 1H), 7.07 – 6.97 (m, 2H), 3.39 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 157.3 (C_{quart.}), 151.2 (C_{quart.}), 144.1 (C_{quart.}), 138.7 (C_{quart.}), 134.9 (CH), 133.4 (CH), 130.1 (CH), 128.5 (CH), 128.0 (CH), 127.0 (CH), 126.9 (CH), 122.0 (CH), 121.4 (C_{quart.}), 117.5 (C_{quart.}), 115.9 (C_{quart.}), 114.9 (C_{quart.}), 114.6 (C_{quart.}), 114.1 (CH), 113.8 (CH), 35.3 (CH₃). **MS(MALDI-TOF):** *m/z* (%): 339.281 ([M]⁺). **EA:** ber. für C₂₇H₁₇N₃OS: C 74.31, H 3.86, N 12.38, S 9.45, gef.: C 74.25, H 3.85, N 12.26, S 9.63. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1599 (w), 1572 (w), 1551 (w), 1503 (w), 1483 (w), 1462 (m), 1443 (w), 1402 (w), 1391 (w), 1366 (w), 1335 (w), 1304 (w), 1290 (w), 1256 (m), 1192 (w), 1146 (w), 1121 (w), 1109 (w), 1098 (w), 1036 (w), 936 (w), 887 (m), 862 (w), 845 (w), 820 (m), 781 (w), 760 (s), 731 (w), 694 (w), 673 (w).

4.3.6.9 2-(10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)terephthalnitril (**29b**)



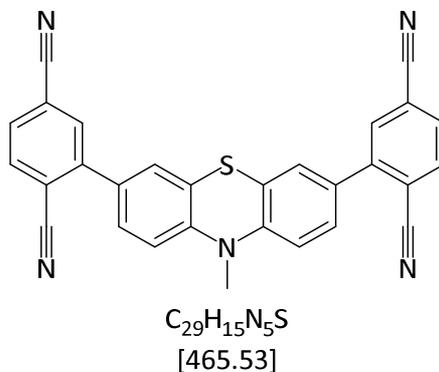
C₂₆H₂₃N₃S
[409.55]

Die Verbindung **29b** wurde nach **AV3d** (Tabelle 47) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 82 % (337 mg, 0.820 mmol), gelber Feststoff. **Smp.:** 128 – 133 °C. **R_f:** 0.25 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.16 – 8.09 (m, 2H), 7.99 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H), 7.49 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H), 7.44 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H), 7.28 – 7.19 (m, 1H), 7.19 – 7.13 (m, 2H), 7.05 (d, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H), 6.97 (td, ³*J* = 7.4 Hz, 1.2 Hz, 1H), 3.92 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 2H), 1.70 (p, ³*J* = 7.5 Hz, 2H), 1.51 – 1.34 (m, 2H), 1.32 – 1.15 (m, 4H), 0.85 – 0.79 (m, 3H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 145.9 (C_{quart.}), 144.1 (C_{quart.}), 144.0 (C_{quart.}), 134.4 (CH), 133.1 (CH), 131.1 (CH), 129.9 (C_{quart.}), 128.4 (CH), 127.8 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 123.9 (C_{quart.}), 122.9 (C_{quart.}), 122.8 (CH), 117.5 (C_{quart.}), 117.5 (C_{quart.}), 116.1 (CH), 115.8 (C_{quart.}), 115.6 (CH), 114.0 (C_{quart.}), 46.6 (CH₂), 30.8 (CH₂), 26.2 (CH₂), 25.8 (CH₂), 22.0 (CH₂), 13.8 (CH₃). **MS(MALDI-TOF):** *m/z* (%): 409.307 ([M]⁺). **EA:** ber. für C₂₆H₂₃N₃S: C 76.25, H 5.66, N 10.26, S 7.83, gef.: C 76.14, H 5.64, N 10.14, S 7.33. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1601 (w), 1572 (w), 1506 (w), 1468 (s), 1441 (m), 1379 (m), 1364 (m), 1335 (w), 1285 (m), 1244 (m), 1229 (m),

1194 (w), 1144 (w), 1109 (w), 1042 (w), 999 (w), 914 (w), 899 (m), 819 (w), 783 (w), 741 (s), 731 (m), 712 (w), 633 (m).

4.3.6.10 2,2'-(10-Methyl-10H-phenothiazin-3,7-diyl)diterephthalnitril (31a)

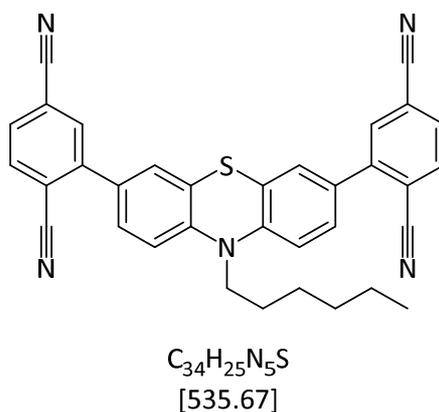


Das Produkt wurde nach **AV3e** (Tabelle 48) synthetisiert und gereinigt. Danach wurde zusätzlich mehrfach aus Ethanol (20.0 ml) umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach den beschriebenen Reinigungsschritten wurde das Rohprodukt nicht in der gewünschten Reinheit erhalten.

Ausbeute: 76 % (356 mg, 0.760 mmol), braungelber Feststoff (Rohprodukt). **Smp.:** 213 – 226 °C.

R_f: 0.33 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1).

4.3.6.11 2,2'-(10-Hexyl-10H-phenothiazin-3,7-diyl)diterephthalnitril (31b)



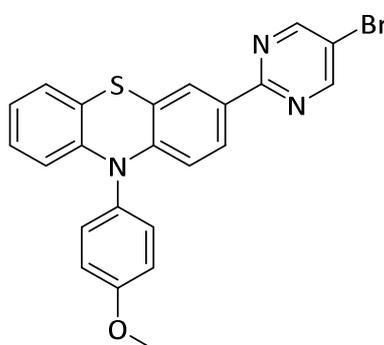
Die Verbindung **31b** wurde nach **AV3e** (Tabelle 48) synthetisiert und gereinigt. Das Produkt wurde mehrfach aus Ethanol (4.00 ml) umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 85 % (453 mg, 0.850 mmol), orangefarbener, fluoreszierender Feststoff. **Smp.:** 180 °C. **R_f:** 0.36 (*n*-Hex/EE 2:1). **¹H NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.15 (d, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2H), 8.13 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H), 7.99 (dd, ³*J* = 8.1, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2H), 7.52 (dd, ³*J* = 8.5, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2H), 7.46 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2H), 7.20 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H), 3.97 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2H), 1.73 (p, ³*J* = 7.4 Hz, 2H), 1.43 (p, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 0.84 (t, ³*J*

= 7.0 Hz, 3H), 1.30 – 1.25 (m, 4H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-d₆) δ = 145.0 (C_{quart.}), 143.9 (C_{quart.}), 134.8 (CH), 133.4 (CH), 131.1 (CH), 130.4 (C_{quart.}), 128.6 (CH), 127.4 (CH), 123.2 (C_{quart.}), 117.5 (C_{quart.}), 117.4 (C_{quart.}), 115.9 (C_{quart.}), 115.8 (CH), 114.0 (C_{quart.}), 46.8 (CH₂), 30.8 (CH₂), 26.1 (CH₂), 25.8 (CH₂), 22.1 (CH₂), 13.8 (CH₃). **MS(HR-ESI) *m/z* (%)**: ber. für C₃₄H₂₆N₅S: 536.1903, gef.: 536.1896 ([M]⁺). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (m), 2924 (m), 2328 (w), 2232 (m), 1641 (w), 1584 (w), 1468 (s), 1408 (s), 1381 (m), 1373 (m), 1362 (m), 1339 (w), 1304 (w), 1258 (s), 1225 (m), 1194 (m), 1171 (m), 1146 (w), 1107 (m), 1053 (m), 1028 (m), 889 (m), 868 (w), 829 (s), 750 (w), 723 (w), 689 (w), 631 (m), 606 (m).

4.3.6.12 3-(5-Brompyrimidin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin

(32a)

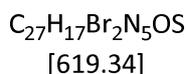
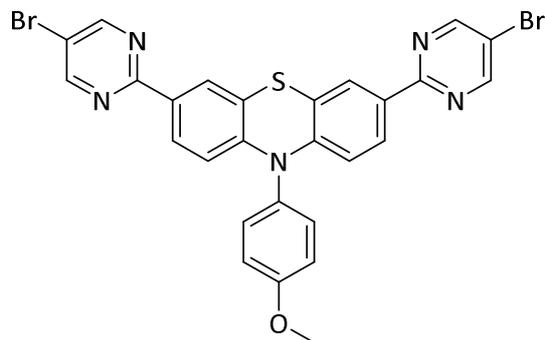


C₂₃H₁₆BrN₃OS
[462.37]

Die Verbindung **32a** wurde nach **AV3f** (Tabelle 49) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 75 % (346 mg, 0.750 mmol), gelbe Kristalle. **Smp.:** 234°C. **R_f:** 0.49 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (500 MHz, DMSO-d₆) δ = 8.96 (s, 2H), 7.94 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H), 7.87 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H), 7.39 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H), 7.24 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2H), 7.06 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 1H), 6.93 (td, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 6.86 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 1H), 6.23 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1H), 6.12 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1H), 3.87 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (125 MHz, DMSO-d₆) δ = 160.5 (C_{quart.}), 159.1 (C_{quart.}), 157.9 (CH), 146.2 (C_{quart.}), 142.9 (C_{quart.}), 132.0 (C_{quart.}), 131.6 (CH), 130.1 (C_{quart.}), 127.3 (CH), 127.1 (CH), 126.4 (CH), 125.4 (CH), 122.9 (CH), 118.7 (C_{quart.}), 118.1 (C_{quart.}), 117.4 (C_{quart.}), 116.3 (CH), 115.8 (CH), 115.3 (CH), 53.9 (CH₃). **MS(MALDI-TOF)** 461.098 ([M]⁺). **EA:** ber. für C₂₃H₁₆BrN₃OS (462.37): C 59.75, H 3.49, N 9.09, S 6.93, gef.: C 59.51, H 3.39, N 8.89, S 6.93. **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1549 (m), 1506 (w), 1474 (m), 1437 (w), 1418 (s), 1397 (s), 1366 (w), 1321 (m), 1312 (m), 1289 (m), 1240 (s), 1192 (m), 1165 (m), 1121 (w), 1103 (w), 1032 (m), 1007 (w), 961 (w), 841 (m), 829 (w), 787 (s), 743 (s).

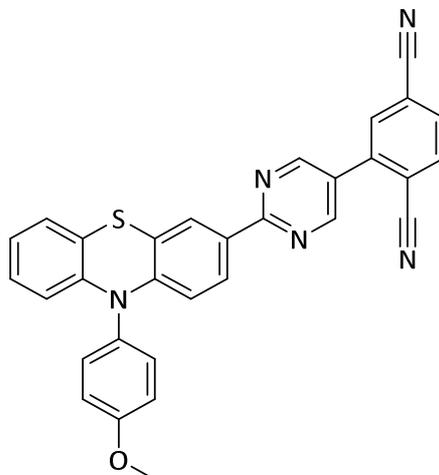
4.3.6.13 3,7-Bis(5-brompyrimidin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (32b)



Die Verbindung **32b** wurde nach **AV3f** (Tabelle 49) synthetisiert. Die säulenchromatographische Reinigung wurde zweimal durchgeführt. Das Produkt wurde anschließend im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 33 % (607 mg, 0.980 mmol), gelbes Pulver. **Smp.:** 180 – 221 °C. **R_f:** 0.25 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.97 (s, 4H), 7.95 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2H), 7.87 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2H), 7.42 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H), 7.26 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2H), 6.22 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 160.4 (C_{quart.}), 159.4 (C_{quart.}), 157.9 (CH), 145.3 (C_{quart.}), 131.7 (C_{quart.}), 131.5 (CH), 130.7 (C_{quart.}), 127.2 (CH), 125.5 (CH), 118.4 (C_{quart.}), 117.6 (C_{quart.}), 116.5 (CH), 115.9 (CH), 55.4 (CH₃). **MS(HR-ESI) *m/z* (%):** ber. für: C₂₇H₁₈Br₂N₅OS: 617.9593, gef.: 617.9579 ([M]⁺). **EA:** ber. für C₂₇H₁₇Br₂N₅OS (619.34): C 52.36, H 2.77, N 11.31, S 5.18, gef.: C 52.56, H 2.91, N 11.05, S 5.28. **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1607 (w), 1578 (w), 1549 (w), 1505 (m), 1483 (w), 1410 (s), 1391 (m), 1366 (w), 1323 (w), 1306 (m), 1285 (s), 1244 (m), 1188 (w), 1180 (w), 1165 (w), 1146 (w), 1121 (m), 1103 (w), 1086 (w), 1061 (w), 1032 (m), 1009 (w), 990 (w), 970 (w), 928 (w), 914 (w), 899 (w), 839 (w), 828 (w), 814 (w), 787 (s), 741 (w), 721 (w), 706 (w), 692 (w), 637 (m), 611 (w).

4.3.6.14 2-(2-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)pyrimidin-5-yl)terephthalnitril (33)



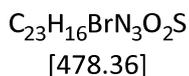
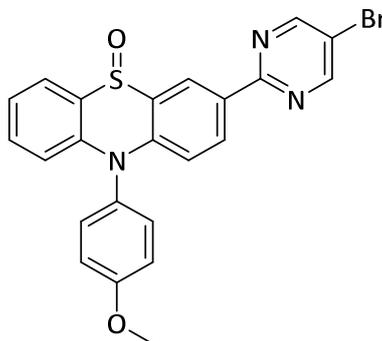
$C_{31}H_{19}N_5OS$
[509.59]

Die Verbindung **33** wurde nach **AV3f** (Tabelle 49) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 24 % (60 mg, 0.12 mmol), brauner Feststoff. **Smp.:** 235 °C. **R_f:** 0.19 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 9.13 (s, 2H), 8.39 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H), 8.28 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1H), 8.17 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H), 8.07 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H), 8.01 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H), 7.42 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H), 7.25 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2H), 7.08 (dd, ³*J* = 7.4 Hz, ³*J* = 1.8 Hz, 1H), 6.94 (td, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 6.87 (td, ³*J* = 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H), 6.27 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 1H), 6.13 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H), 3.88 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 164.6 (C_{quart.}), 162.5 (C_{quart.}), 159.2 (C_{quart.}), 157.1 (CH), 146.7 (C_{quart.}), 143.1 (C_{quart.}), 139.1 (C_{quart.}), 134.5 (CH), 133.4 (CH), 132.0 (CH), 131.8 (CH), 130.4 (C_{quart.}), 127.4 (CH), 127.3 (CH), 126.9 (C_{quart.}), 126.5 (CH), 125.8 (CH), 123.1 (CH), 118.8 (C_{quart.}), 118.2 (C_{quart.}), 117.3 (C_{quart.}), 117.1 (C_{quart.}), 116.4 (C_{quart.}), 116.1 (C_{quart.}), 116.0 (CH), 115.5 (CH), 115.0 (CH), 55.2 (CH₃). **MS(HR-ESI) *m/z* (%)**: ber. für C₃₁H₁₉N₅OS: 509.1305, gef.: 509.1304 ([M]⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1570 (m), 1510 (m), 1470 (m), 1435 (s), 1414 (m), 1395 (m), 1375 (w), 1333 (w), 1287 (m), 1260 (m), 1244 (s), 1169 (m), 1150 (w), 1126 (w), 1107 (w), 1030 (m), 912 (m), 855 (m), 835 (m), 799 (s), 745 (s).

4.3.6.15 3-(5-Brompyrimidin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin 5-oxid (34)

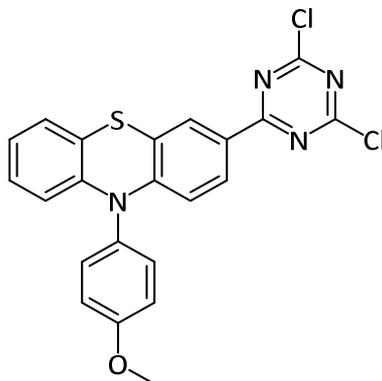


Die Verbindung **34** wurde nach **AV5** (Tabelle 51) synthetisiert. Der eingegangene Rückstand wurde anschließend mit 200 ml Dichlormethan/Diethylether (1:1) über eine kurze Kieselgel-Fritte filtriert und erneut am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurde das Produkt bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 63 % (24.0 mg, 0.050 mmol), gelbe Kristalle. **Smp.:** 260 °C.

R_f: 0.03 (Dichlormethan/Diethylether 1:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-d₆) δ = 9.07 (s, 2H), 8.92 (s, 1H), 8.45 (d, ³J = 9.0 Hz, 1H), 8.09 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H), 7.58 (t, ³J = 7.9 Hz, 1H), 7.42 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H), 7.38 – 7.29 (m, 3H), 6.88 (d, ³J = 9.1 Hz, 1H), 6.74 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H), 3.92 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (150 MHz, DMSO-d₆) δ = 160.4 (C_{quart.}), 159.8 (C_{quart.}), 158.4 (CH), 140.5 (C_{quart.}), 138.4 (C_{quart.}), 133.1 (C_{quart.}), 131.9 (CH), 131.7 (C_{quart.}), 131.4 (CH), 131.1 (CH), 130.9 (CH), 129.7 (CH), 122.8 (CH), 122.7 (C_{quart.}), 122.6 (C_{quart.}), 118.2 (CH), 117.7 (CH), 117.2 (C_{quart.}), 117.4 (CH), 116.7 (CH), 55.5 (CH₃). **MS(ESI) m/z (%):** 479.0 ([⁸¹Br-M]⁺, 97), 477.0 ([⁷⁹Br-M]⁺, 100).

4.3.6.16 3-(4,6-Dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (35a)

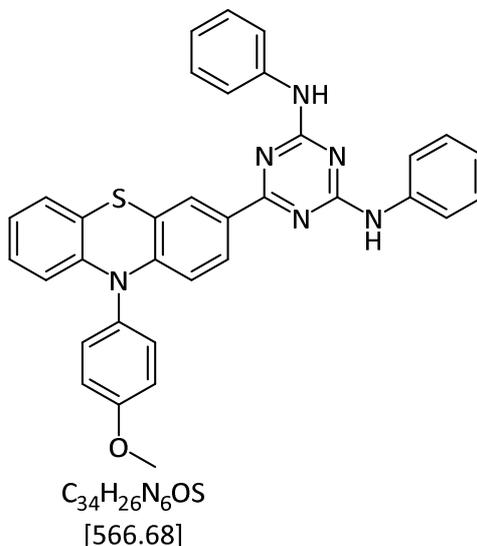


$C_{22}H_{14}Cl_2NOS$
[453.34]

Die Verbindung **35a** wurde nach **AV4** (Tabelle 50) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 66 % (0.30 g, 0.66 mmol), roter Feststoff. **Smp.:** 217 – 219 °C. **R_f:** 0.20 (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.78 (dd, ³*J* = 5.9 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H), 7.68 (ddd, ³*J* = 8.8 Hz, ³*J* = 6.6 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H), 7.39 – 7.33 (m, 2H), 7.26 – 7.20 (m, 2H), 7.05 (dd, ³*J* = 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 6.95 – 6.83 (m, 2H), 6.13 (dd, ³*J* = 8.8 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H), 6.09 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H), 3.86 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 161.0 (C_{quart.}), 159.3 (C_{quart.}), 153.5 (C_{quart.}), 153.4 (C_{quart.}), 152.8 (C_{quart.}), 148.0 (C_{quart.}), 142.5 (C_{quart.}), 131.6 (CH), 128.3 (CH), 127.6 (CH), 126.6 (CH), 126.4 (CH), 123.6 (CH), 123.4 (C_{quart.}), 118.6 (C_{quart.}), 118.0 (C_{quart.}), 116.5 (CH), 116.2 (CH), 114.7 (CH), 55.5 (CH₃). **MS(HR-ESI) *m/z* (%)**: ber. für C₂₂H₁₅Cl₂N₄OS: 453.0334, gef.: 453.0338 ([M]⁺). **EA:** ber. für C₂₂H₁₄Cl₂N₄OS (453.33): C 58.29, H 3.11, N 12.36, S 7.07, gef.: C 58.11, H 3.16, N 12.07, S 6.92. **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3686 (w), 3674 (w), 3647 (w), 3615 (w), 3003 (w), 2990 (w), 2978 (w), 2957 (w), 2895 (w), 2874 (w), 2833 (w), 2363 (w), 1609 (w), 1597 (w), 1506 (s), 1472 (s), 1439 (m), 1414 (m), 1371 (s), 1321 (s), 1290 (s), 1258 (m), 1240 (s), 1184 (m), 1173 (m), 1150 (m), 1123 (s), 1105 (m), 1078 (m), 1063 (m), 1043 (w), 1026 (m), 1015 (m), 978 (s), 967 (w), 943 (w), 914 (m), 897 (m), 880 (w), 829 (s), 812 (m), 795 (s), 746 (s), 729 (s), 706 (m), 681 (w), 667 (s), 656 (w), 602 (m).

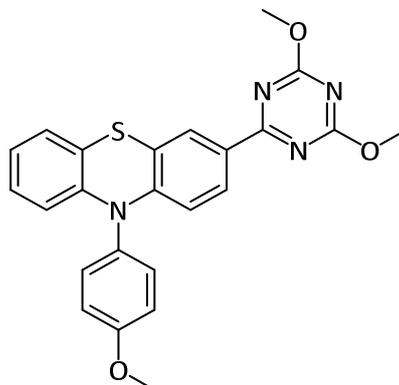
4.3.6.17 6-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-*N*²,*N*⁴-diphenyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin (35b)



Die Verbindung **35b** wurde nach **AV4** (Tabelle 50) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 61 % (0.345 g, 0.609 mmol), orange-roter Feststoff. **Smp.:** 147 – 149 °C. **R_f:** 0.13 (*n*-Hexan/Ethylacetat 6:1). **¹H-NMR:** (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 9.69 (s, 2H), 8.01 (s, 1H), 7.88 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H), 7.79 (s, 4H), 7.40 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H), 7.32 (t, ³*J* = 8.0 Hz, 4H), 7.24 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2H), 7.07 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H), 7.03 (t, ³*J* = 7.3 Hz, 2H), 6.93 (td, ³*J* = 8.2 Hz, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1H), 6.87 (td, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H), 6.25 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1H), 6.12 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H), 3.87 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 156.3 (C_{quart.}), 150.6 (C_{quart.}), 145.7 (C_{quart.}), 133.7 (C_{quart.}), 129.8 (C_{quart.}), 124.7 (C_{quart.}), 118.9 (C_{quart.}), 118.0 (CH), 116.3 (C_{quart.}), 114.9 (CH), 113.7 (CH), 113.0 (CH), 112.6 (CH), 112.5 (CH), 109.4 (CH), 108.9 (CH), 106.6 (CH), 105.4 (C_{quart.}), 105.2 (C_{quart.}), 102.1 (CH), 101.2 (CH), 41.7 (CH₃). **MS(HR-ESI) *m/z* (%):** ber für C₃₄H₂₇N₆OS: 567.1963, gef.: 567.1962 ([M]⁺). **EA:** ber. für C₃₄H₂₆N₆OS (566.68): C 72.06, H 4.62, N 14.83, S 5.66, gef.: C 72.21, H 4.66, N 14.86, S 5.64. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 1595 (w), 1564 (s), 1491 (s), 1460 (m), 1437 (s), 1412 (s), 1379 (m), 1364 (m), 1343 (m), 1289 (m), 1279 (m), 1236 (s), 1209 (w), 1188 (w), 1179 (w), 1157 (w), 1139 (w), 1101 (w), 1076 (w), 1060 (w), 1028 (m), 1011 (w), 984 (w), 957 (w), 897 (w), 833 (w), 806 (m), 787 (w), 745 (s), 689 (s), 669 (m).

4.3.6.18 3-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (35c)

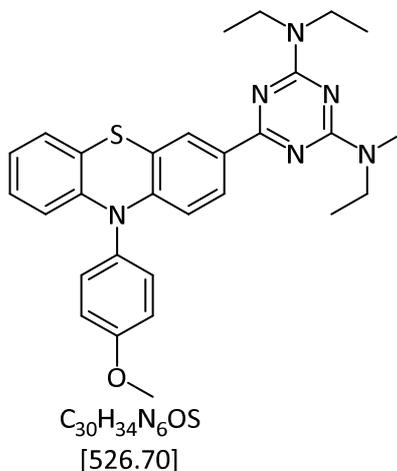


$C_{24}H_{20}N_4O_3S$
[444.51]

Die Verbindung **35c** wurde nach **AV4** (Tabelle 50) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 54 % (0.238 g, 0.535 mmol), gelber Feststoff. **Smp.:** 200 – 202 °C. **R_f:** 0.21 (*n*-Hexan/Ethylacetat 6:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.95 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H), 7.89 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H), 7.35 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H), 7.23 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H), 7.03 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H), 6.83 – 6.94 (m, 2H), 6.22 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 1H), 6.15 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H), 4.01 (s, 6H), 3.88 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 172.4 (C_{quart.}), 172.3 (C_{quart.}), 159.2 (C_{quart.}), 147.7 (C_{quart.}), 142.7 (CH), 131.6 (CH), 128.6 (C_{quart.}), 128.3 (CH), 127.4 (C_{quart.}), 126.5 (CH), 126.3 (CH), 123.3 (CH), 118.4 (C_{quart.}), 118.1 (C_{quart.}), 116.3 (CH), 116.0 (CH), 115.1 (CH), 99.5 (CH), 55.4 (CH₃), 54.9 (CH₃). **MS(HR-ESI) *m/z* (%):** ber. für C₂₄H₂₀N₄O₃S: 444.1256, gef.: 444.1249 ([M]⁺). **EA:** ber. für C₂₄H₂₀N₄O₃S (444.51): C 64.85, H 4.54, N 12.60, S 7.21, gef.: C 64.80, H 4.59, N 12.11, S 7.03. **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2990 (w), 2945 (w), 2926 (w), 2895 (w), 2868 (w), 2832 (w), 2488 (w), 2336 (w), 1607 (w), 1584 (w), 1555 (s), 1530 (s), 1508 (s), 1491 (m), 1472 (m), 1437 (m), 1418 (w), 1348 (s), 1308 (s), 1281 (s), 1261 (m), 1242 (s), 1200 (w), 1190 (w), 1173 (s), 1148 (w), 1126 (w), 1098 (m), 1078 (w), 1063 (w), 1043 (m), 1028 (m), 1015 (w), 914 (w), 905 (w), 889 (w), 851 (w), 818 (s), 797 (w), 746 (s), 737 (m), 687 (w), 673 (w), 629 (w).

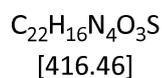
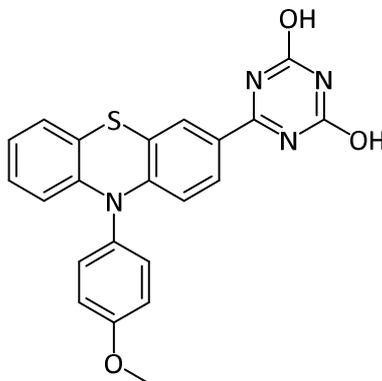
4.3.6.19 *N*²,*N*²,*N*⁴,*N*⁴-Tetraethyl-6-(10-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin (35d)



Die Verbindung **35d** wurde nach **AV4** (Tabelle 50) synthetisiert und gereinigt.

Ausbeute: 57 % (0.301 g, 0.571 mmol), hellgelber Feststoff. **Smp.:** 142 – 144 °C. **R_f:** 0.39 (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.01 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H), 7.89 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1H), 7.32 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H), 7.14 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H), 7.03 – 6.92 (m, 1H), 6.87 – 6.75 (m, 2H), 6.19 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 3.72 – 3.54 (m, 8H), 1.18 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 12H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 168.7 (C_{quart.}), 164.9 (C_{quart.}), 159.9 (C_{quart.}), 147.0 (C_{quart.}), 144.5 (C_{quart.}), 133.5 (C_{quart.}), 132.9 (C_{quart.}), 132.4 (CH), 127.6 (CH), 127.2 (CH), 126.8 (CH), 126.6 (CH), 122.9 (CH), 119.9 (C_{quart.}), 118.9 (C_{quart.}), 116.3 (CH), 116.2 (CH), 115.3 (CH), 56.0 (CH₃), 41.7 (CH₂), 13.6 (CH₃). **MS(HR-ESI) *m/z* (%)**: ber. für C₃₀H₃₅N₆OS: 527.2594, gef.: 527.2588 ([M]⁺). **EA:** ber. für C₃₀H₃₄N₆OS (526.70): C 68.41, H 6.51, N 15.96, S 6.09, gef.: C 68.12, H 6.44, N 15.77, S 6.02. **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2961 (w), 2926 (w), 2870 (w), 2359 (w), 1607 (w), 1582 (w), 1568 (w), 1555 (w), 1503 (s), 1491 (s), 1460 (m), 1429 (m), 1400 (m), 1362 (s), 1296 (s), 1275 (m), 1240 (s), 1186 (m), 1165 (m), 1146 (w), 1128 (w), 1101 (m), 1074 (s), 1061 (m), 1032 (m), 1011 (m), 980 (m), 932 (w), 903 (w), 854 (w), 829 (m), 804 (s), 770 (m), 750 (s), 733 (m), 708 (w), 696 (w).

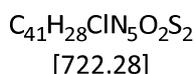
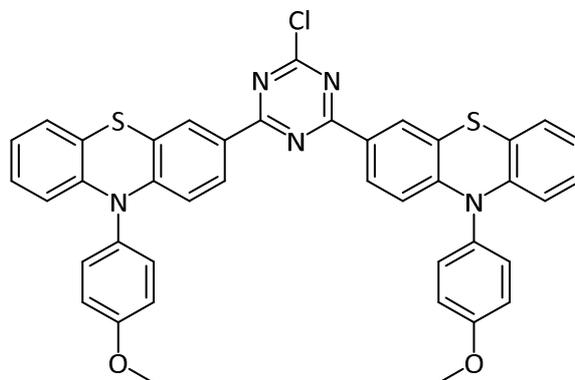
4.3.6.20 6-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-1,3,5-triazin-2,4-diol (35e)



Die Verbindung **35e** wurde nach **AV4** (Tabelle 50) synthetisiert und gereinigt. Hierbei konnte **35e** nicht in der gewünschten Reinheit isoliert werden.

Ausbeute: 8 % (344 mg, 82.6 μmol), orange-roter Feststoff. **R_f:** 0.72 (Ethylacetat). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO- d_6) δ = 11.27 (s, 1H), 11.16 (s, 1H), 7.77 (d, 4J = 2.2 Hz, 1H), 7.67 (dd, 3J = 8.8 Hz, 4J = 2.2 Hz, 1H), 7.48 – 7.32 (m, 2H), 7.30 – 7.18 (m, 2H), 7.05 (dd, 3J = 7.0 Hz, 4J = 2.2 Hz, 1H), 6.98 – 6.83 (m, 2H), 6.13 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H), 6.09 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H), 3.86 (s, 3H). **MS(MALDI) m/z (%):** 417 ([M+H]⁺).

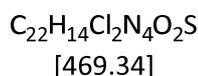
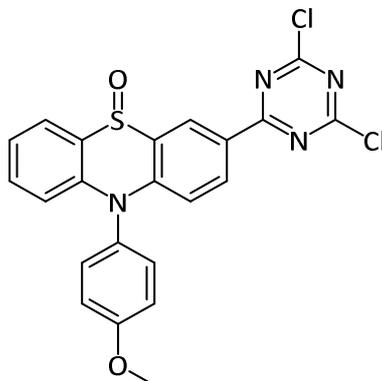
4.3.6.21 3,3'-(6-Chlor-1,3,5-triazin-2,4,diyl)bis(10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin) (37a)



In einem Schlenkrohr wurde unter Stickstoff-Atmosphäre 0.769 g (2.00 Äq., 2.00 mmol,) 3-Brom-*N*-Anisyl-Phenothiazin **22a** in 20 ml trockenem THF gelöst. Die entstandene hellgelbe Lösung wurde bei -78 °C (Isopropanol/Trockeneis-Bad) mit 1.60 ml (2.40 Äq., 2.40 mmol) *n*-BuLi-Lösung (1.5 M in *n*-Hexan) versetzt. Die entstandene gelbe Lösung wurde weiter 30 min lang bei -78 °C gerührt und daraufhin wurde 0.184 g (1.00 Äq., 1.00 mmol) 2,4,6-Trichlortriazin bei -78 °C zugegeben. Die entstandene orange-rote Lösung wurde 40 min lang bei -78 °C gerührt und der Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt (Laufmittel *n*-Hexan/Ethylacetat 6:1). Das Reaktionsgemisch wurde mit wenig Ethylacetat versetzt und unter vermindertem Druck an Celite® adsorbiert. Anschließend erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat im Verhältnis 6:1. Zur Reinigung wurde in *n*-Hexan suspendiert und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 11 % (78.7 mg, 0.109 mmol), oranger Feststoff. **R_f:** 0.34 (*n*-Hexan/Ethylacetat 6:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆, 393 K) δ = 7.98 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2H), 7.89 – 7.93 (m, 2H), 7.35 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4H), 7.23 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4H), 6.98 – 7.05 (m, 2H), 6.85 – 6.93 (m, 4H), 6.23 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H), 6.18 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2H), 3.90 (s, 6H). **MS(MALDI)** *m/z* (%): 760.721 ([M]⁺).

4.3.6.22 3-(4,6-Dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-5-oxid (38a)

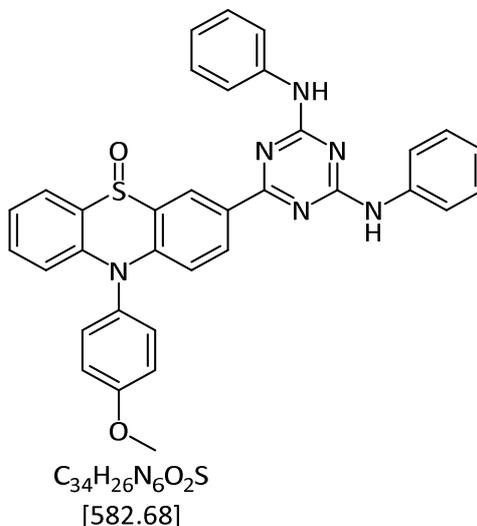


Die Verbindung **38a** wurde nach **AV5** (Tabelle 52) synthetisiert.

Das Reaktionsgemisch wurde mit wenigen mL Diethylether und Dichlormethan versetzt und an Celite® adsorbiert. Anschließend erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel. Als Eluent diente Diethylether.

Ausbeute: 78 % (0.117g, 0.249 mmol), gelblich-oranger kristalliner Feststoff. **Smp.:** 173 – 177 °C. **R_f:** 0.29 (Dichlormethan). **¹H-NMR:** (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 9.15 (d, ³J = 2.1 Hz, 1H), 8.44 (dd, ³J = 9.1 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 8.02 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H), 7.49 (ddd, ³J = 8.7 Hz, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H), 7.40 – 7.29 (m, 3H), 7.27 – 7.19 (m, 2H), 6.90 (d, ³J = 9.1 Hz, 1H), 6.84 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1H), 3.95 (s, 3H). **¹³C-NMR:** (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 173.4 (C_{quart.}), 172.2 (C_{quart.}), 160.9 (C_{quart.}), 143.8 (C_{quart.}), 138.8 (C_{quart.}), 135.3 (CH), 133.3 (CH), 133.2 (CH), 132.1 (CH), 131.4 (C_{quart.}), 131.3 (CH), 126.1 (C_{quart.}), 124.1 (C_{quart.}), 124.0 (CH), 118.6 (CH), 118.4 (CH), 116.9 (CH), 56.1 (CH₃). **MS(HR-ESI) m/z:** ber. für C₂₂H₁₄Cl₂N₄O₂S: 469.0288, gef.: 469.0287 ([M]⁺). **EA:** ber. für C₂₂H₁₄Cl₂N₄O₂S (469.34): C 56.30, H 3.01, N 11.94, S 6.83, gef.: C 56.24, H 3.18, N 11.65, S 6.55. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1609 (w), 1586 (w), 1572 (w), 1503 (s), 1468 (m), 1456 (m), 1437 (m), 1410 (w), 1375 (s), 1331 (m), 1312 (m), 1302 (m), 1290 (w), 1246 (s), 1192 (w), 1182 (w), 1159 (w), 1150 (w), 1121 (m), 1109 (w), 1076 (w), 1063 (w), 1024 (s), 1005 (w), 976 (m), 951 (w), 918 (w), 899 (w), 876 (w), 845 (m), 831 (m), 801 (s), 762 (s), 750 (m), 729 (m), 721 (w), 708 (w), 691 (w), 671 (w), 633 (w), 606 (m).

4.3.6.25 3-(4,6-Bis(phenylamin)-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-5-oxid (38b)



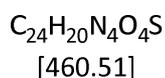
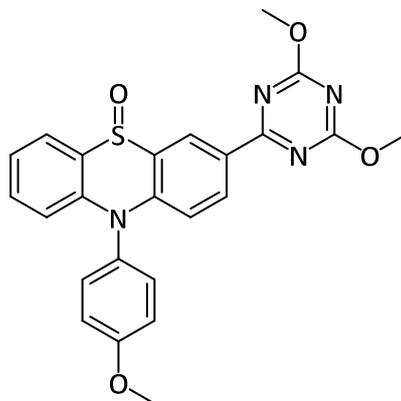
Die Verbindung **38d** wurde nach **AV5** (Tabelle 52) synthetisiert.

Anschließend erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel. Als Eluent diente Diethylether. Zur weiteren Reinigung erfolgte eine Umkristallisation aus Ethanol.

Ausbeute: 13 % (37.0 mg, 0.064 mmol), hellgelber kristalliner Feststoff. **Smp.:** 275 – 284 °C.

R_f: 0.24 (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1). **¹H NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 9.87 (s, 2H), 9.01 (s, 1H), 8.43 (dd, ³*J* = 9.0 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H), 8.11 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H), 7.83 (s, 4H), 7.58 (ddd, ³*J* = 8.7 Hz, ³*J* = 7.2 Hz, ²*J* = 1.7 Hz, 1H), 7.43 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 2H), 7.39 – 7.30 (m, 6H), 7.05 (t, ³*J* = 7.3 Hz, 2H), 6.89 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 1H), 6.73 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1H), 3.92 (s, 3H). **MS(MALDI-TOF)** *m/z*: 583.23 ([M+H]⁺), 582.22 ([M]⁺).

4.3.6.24 3-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-5-oxid (38c)



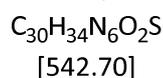
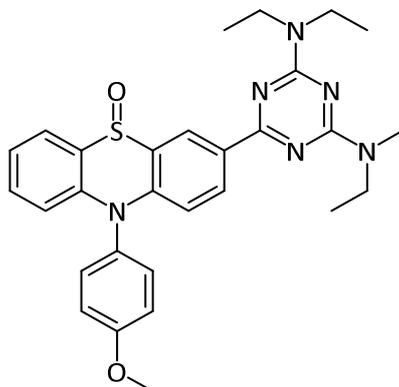
Die Verbindung **38c** wurde nach **AV5** (Tabelle 52) synthetisiert.

Anschließend erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel. Als Eluent diente Diethylether.

Ausbeute: 66 % (0.302 g, 0.655 mmol), farbloser kristalliner Feststoff. **Smp.:** 246 – 248 °C.

R_f: 0.27 (Diethylether/Dichlormethan 4:1). **¹H-NMR:** (500 MHz, DMSO-d₆) δ = 8.97 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1H), 8.47 (dd, ³J = 9.0 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1H), 8.10 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H), 7.59 (t, ³J = 7.9 Hz, 1H), 7.42 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H), 7.37 (t, ³J = 7.5 Hz, 1H), 7.32 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H), 6.87 (dd, ³J = 9.1 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 1H), 6.76 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H), 4.05 (s, 6H), 3.91 (s, 3H). **MS(EI) m/z (%):** 461.2 ([M+H]⁺, 12), 460.1 ([M]⁺, 42), 445.2 (12), 444.2 (37), 412.2 (100), 411.2 (14), 397.2 (19), 299.2 (16), 298.2 (13), 283.1 (11), 255.2 (14), 253.1 (11), 72.3 (10).

4.3.6.23 3-(4,6-Bis(diethylamin)-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-5-oxid (38d)



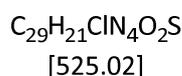
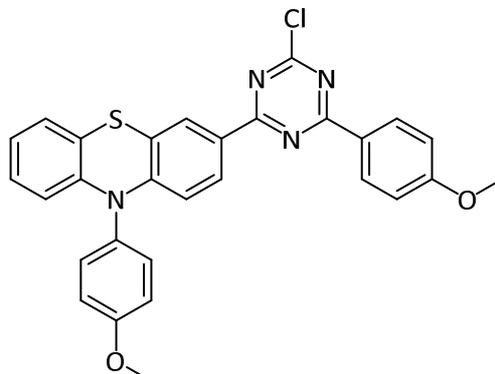
Die Verbindung **38b** wurde nach **AV5** (Tabelle 52) synthetisiert.

Anschließend erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel. Als Eluent diente ein Gemisch aus Dichlormethan/*n*-Hexan im Verhältnis 4:1, dann erfolgte die Zugabe von 2 % Methanol und 3 % Triethylamin.

Ausbeute: 88 % (0.198 g, 0.369 mmol), hellgelber kristalliner Feststoff. **Smp.:** 172 – 175 °C.

R_f: 0.07 (Dichlormethan/*n*-Hexan 4:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.83 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H), 8.42 (dd, ³*J* = 9.0 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H), 8.07 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1H), 7.61 – 7.52 (m, 1H), 7.42 – 7.27 (m, 5H), 6.84 – 6.68 (m, 2H), 3.91 (s, 3H), 3.79 – 3.47 (m, 8H), 1.23 – 1.11 (m, 12H). **MS(MALDI-TOF)** *m/z*: 543.31 ([M+H]⁺),.

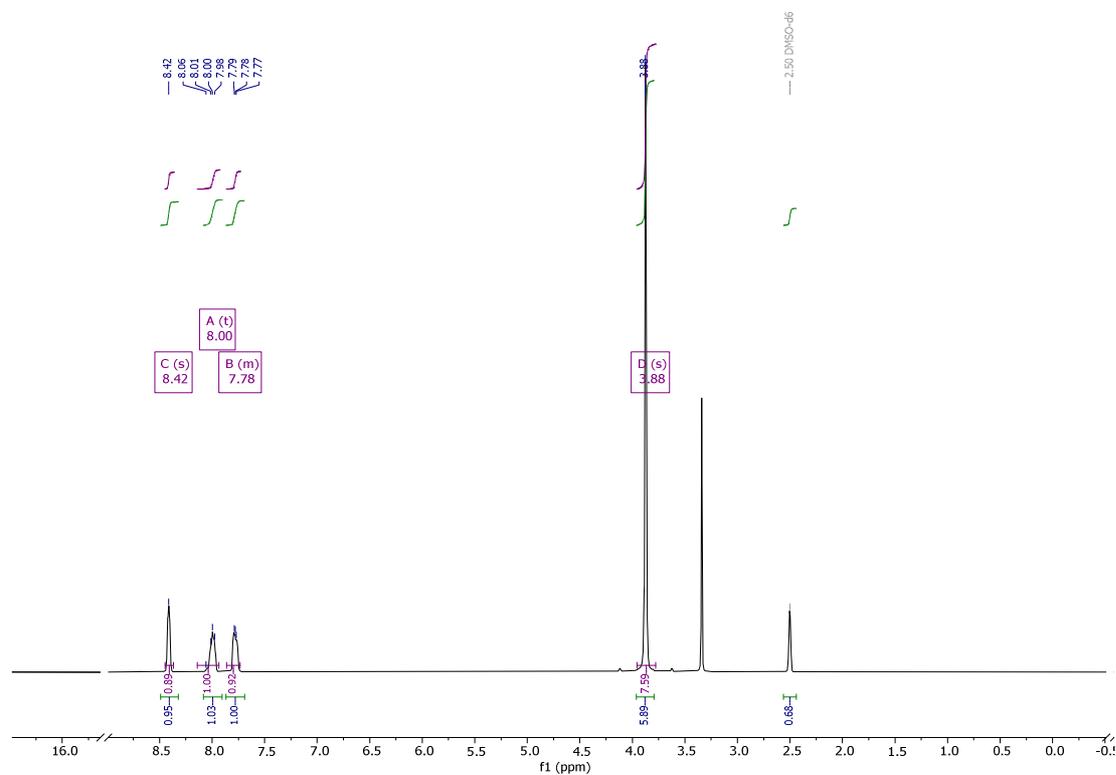
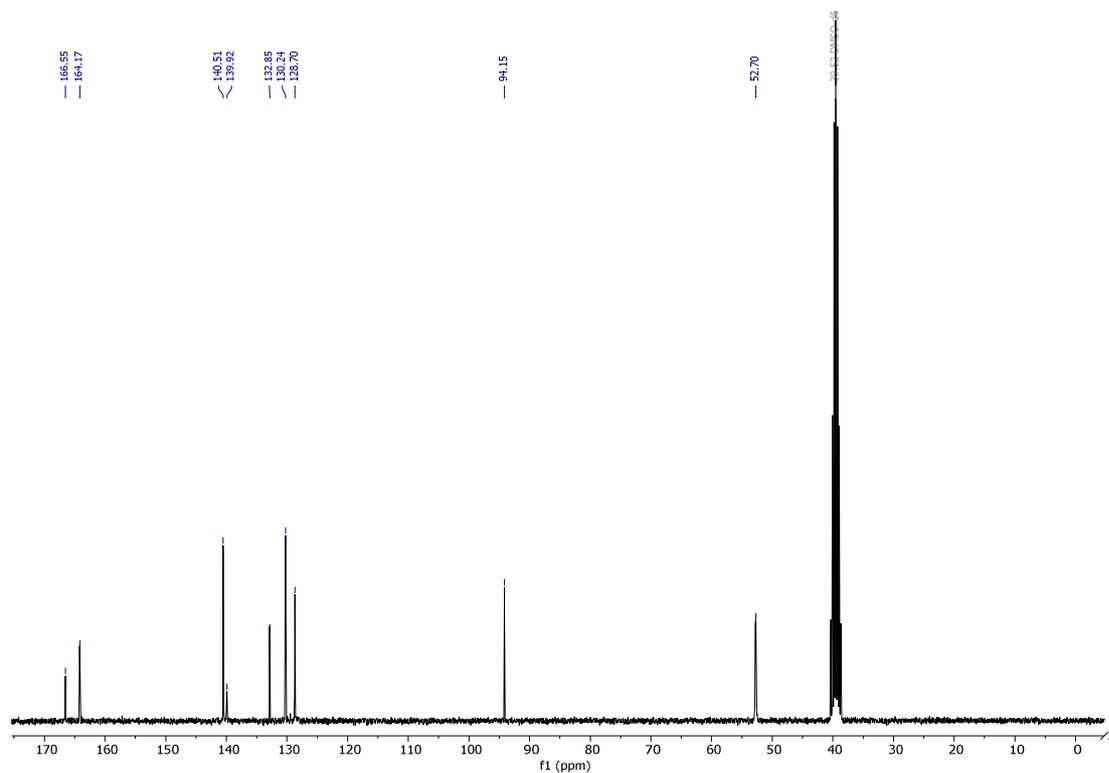
4.3.6.26 3-(4-Chlor-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (39)

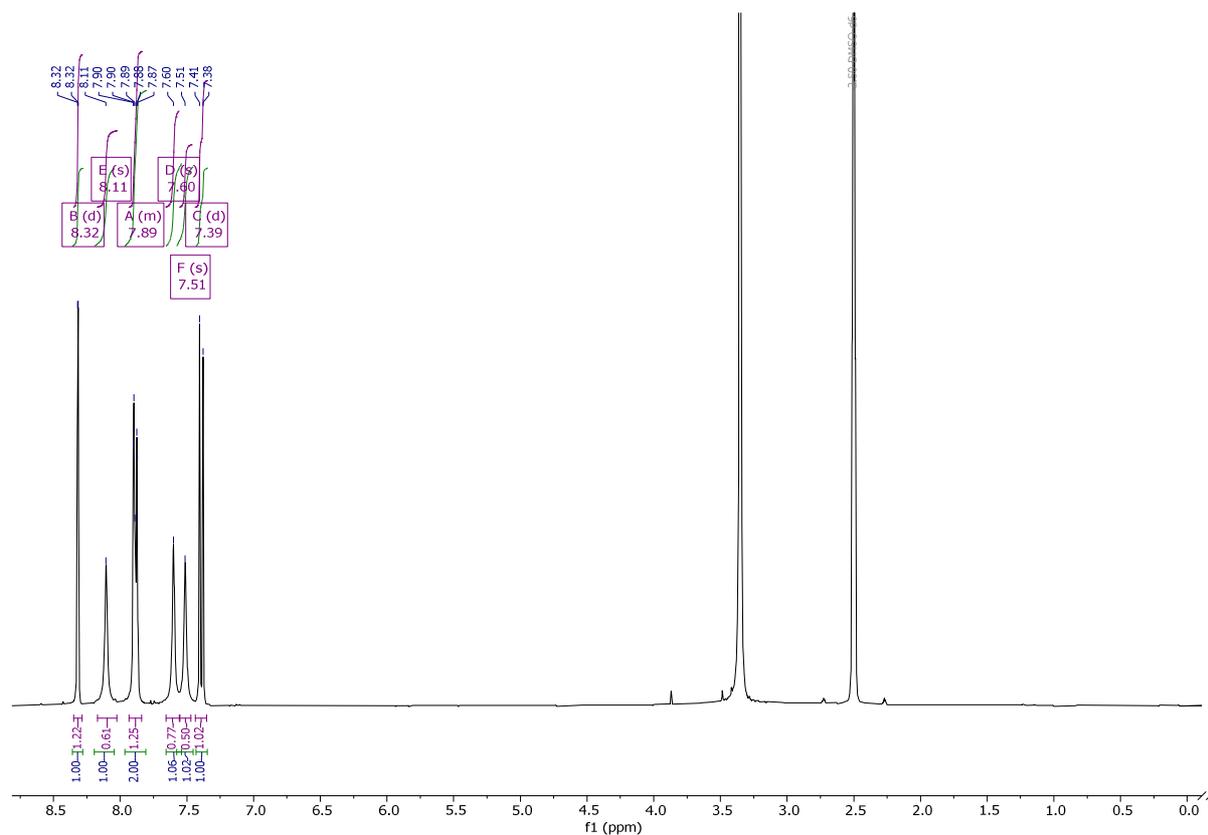
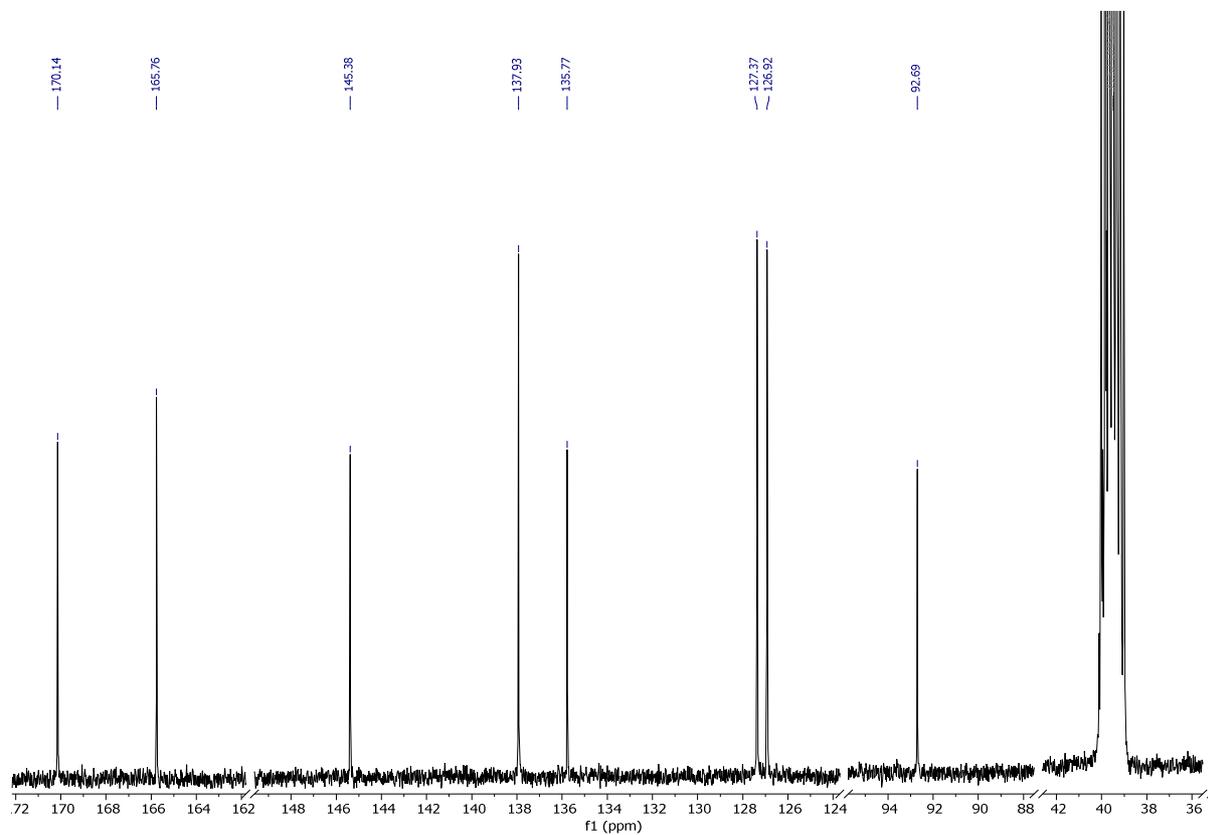


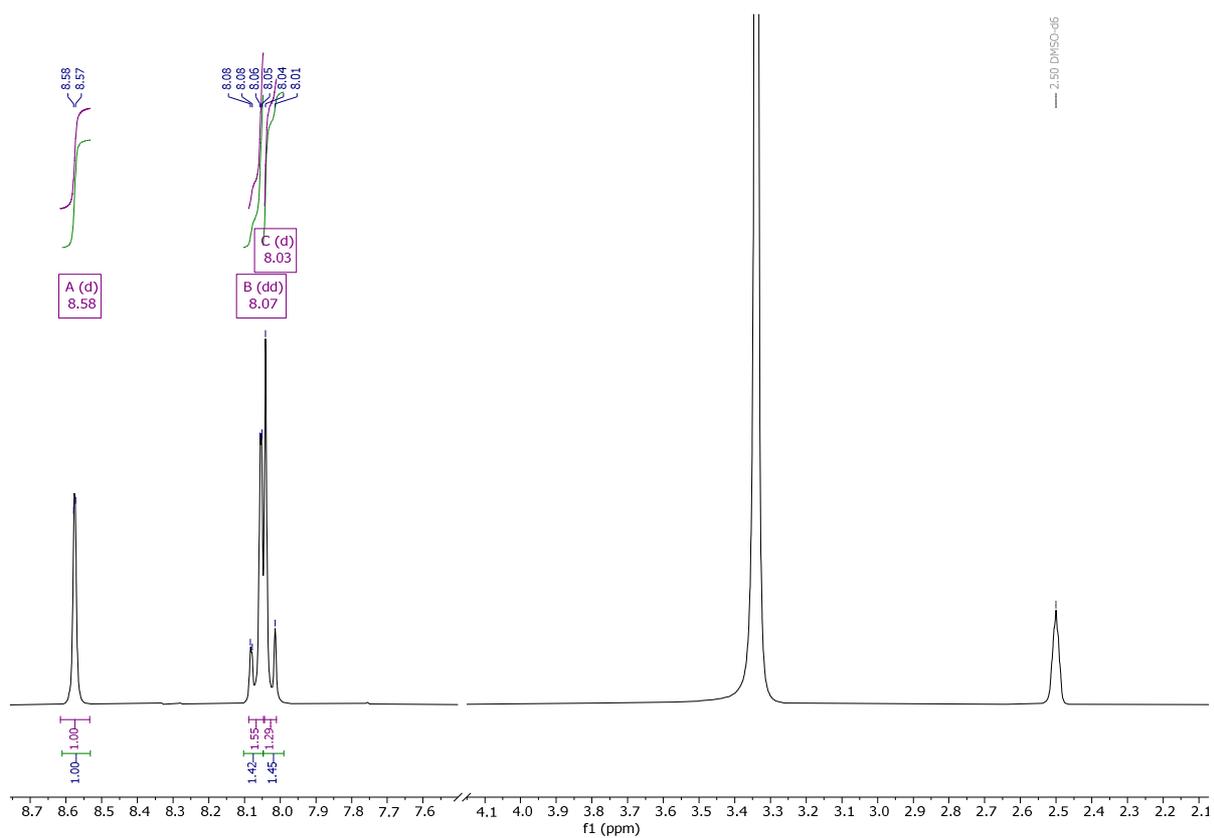
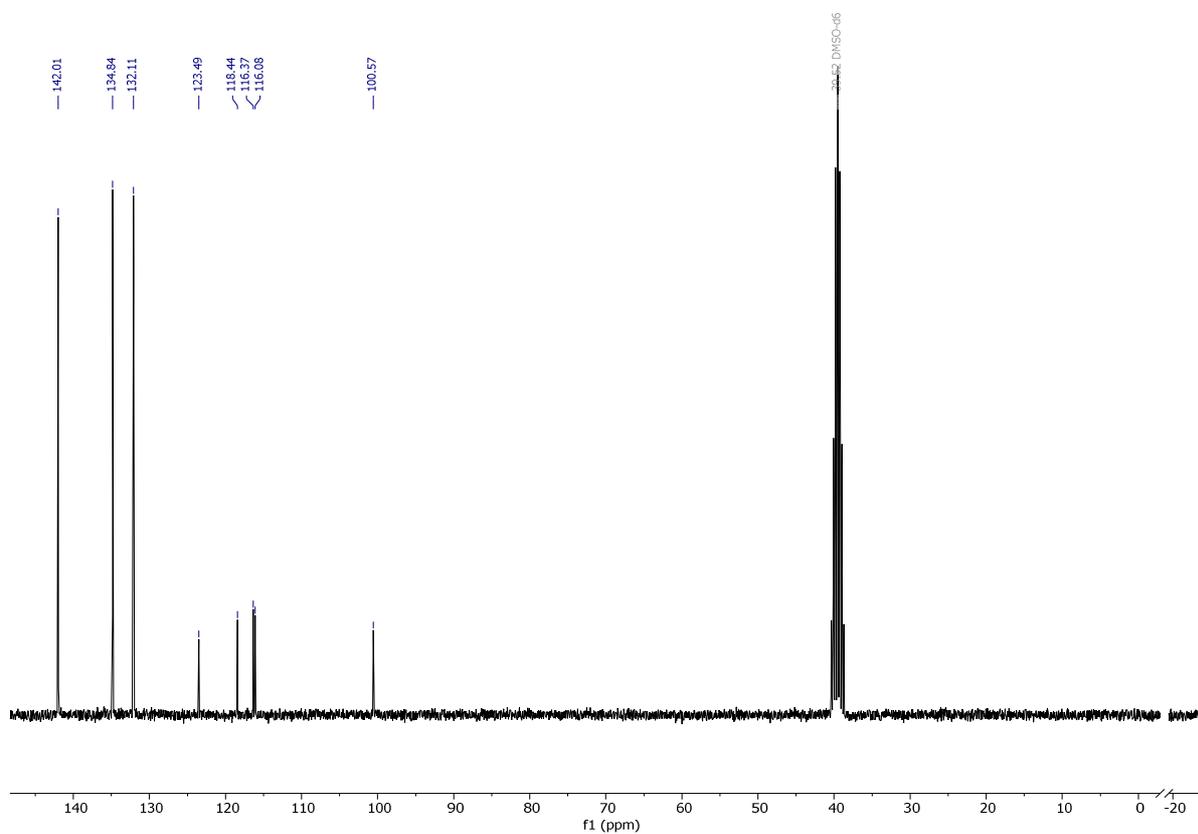
In einem Schlenkrohr wurde unter Stickstoff-Atmosphäre 0.192 g (1.00 Äq., 0.500 mmol) **22a** in 1.00 ml trockenem THF gelöst. Die entstandene hellgelbe Lösung wurde bei -78°C (Isopropanol/Trockeneis-Bad) mit 0.320 ml (1.00 Äq., 0.500 mmol) *n*-BuLi-Lösung (1.53 M in *n*-Hexan) versetzt. Die entstandene gelbe Lösung wurde 30 min lang bei -78°C gerührt und daraufhin wurde 0.120 g (1.30 Äq., 0.650 mmol) 2,4,6-Trichlortriazin bei -78°C zugegeben. Die orange-rote Lösung wurde 25 min lang bei -78°C gerührt und mittels Dünnschichtchromatographie der Reaktionsfortschritt verfolgt (Laufmittel *n*-Hexan/Ethylacetat 20:1). Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut und es erfolgte die Zugabe von 0.0577 g (0.100 Äq., 0.0500 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 0.334 g (4.40 Äq., 2.20 mmol) CsF und 0.152 g (2.00 Äq., 1.00 mmol) *p*-Methoxyphenylboronsäure. Die Reaktionslösung wurde darauffolgend 16 h lang bei 80°C gerührt und der Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographie beobachtet. Nach der Reaktion wurde mit wenigen ml Wasser gelöscht bevor der Reaktionsansatz mit Ethylacetat extrahiert wurde. Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Trockenmittel abfiltriert wurde, erfolgte unter vermindertem Druck die Adsorption an Celite® bei gleichzeitigem Entfernen des Lösungsmittels. Anschließend erfolgte drei Mal eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan und Ethylacetat (10:1). Das Produkt wurde im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

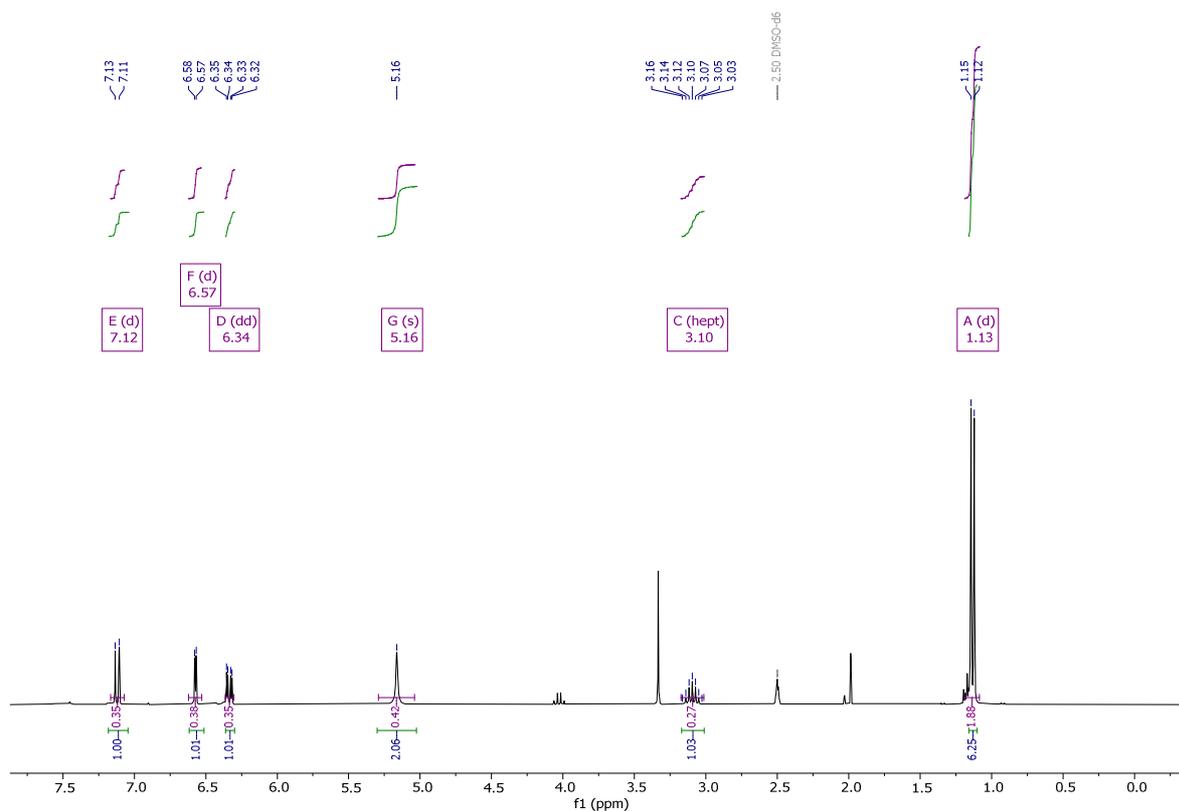
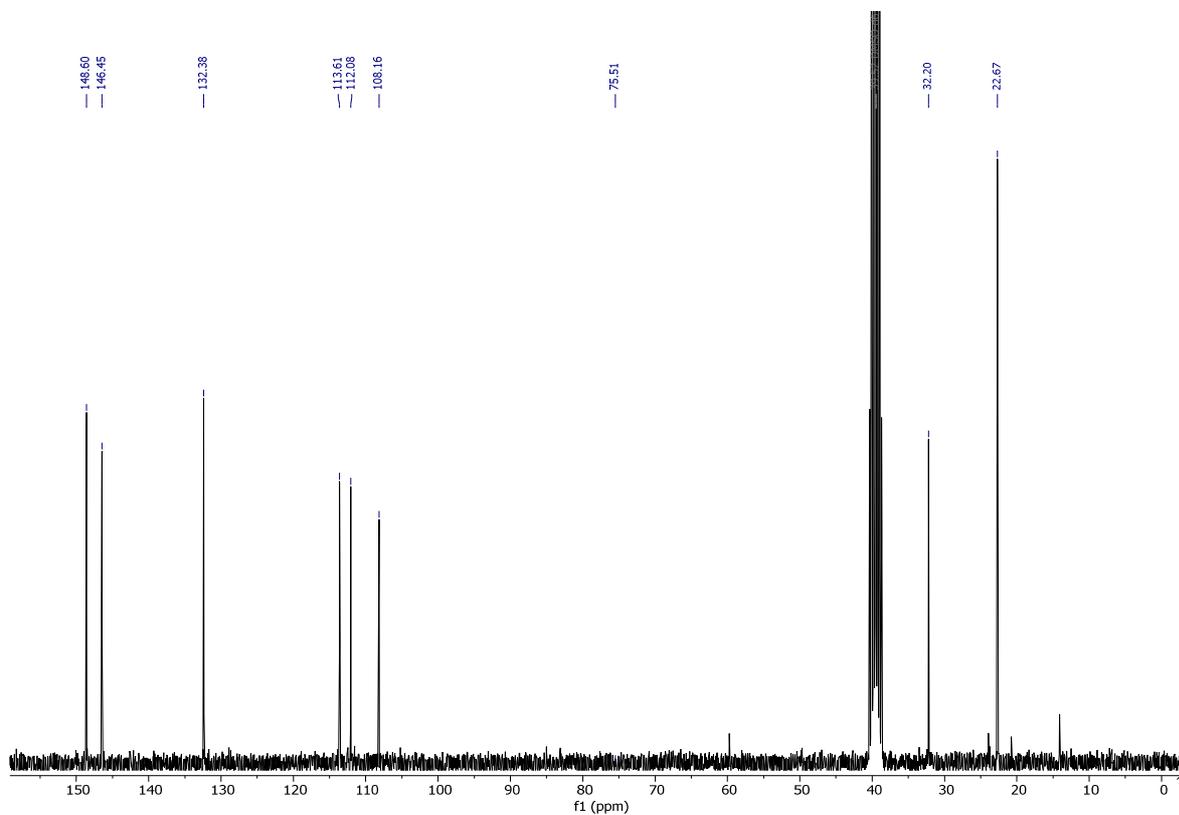
Ausbeute: 18 % (46.0 mg, 90.0 μmol), oranger Feststoff. **R_f-Wert:** 0.44 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.61 – 8.42 (m, 2H), 8.17 (d, 4J = 2.1 Hz, 1H), 8.03 (dd, 3J = 8.8 Hz, 4J = 2.1 Hz, 1H), 7.32 (d, 3J = 9.1 Hz, 2H), 7.16 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H), 7.09 – 6.96 (m, 3H), 6.89 – 6.80 (m, 2H), 6.25 (d, 3J = 8.8 Hz, 1H), 6.22 – 6.14 (m, 1H), 3.91 (s, 3H), 3.90 (s, 3H). **MS(ESI) *m/z* (%):** 524.185 ($[\text{M}]^+$).

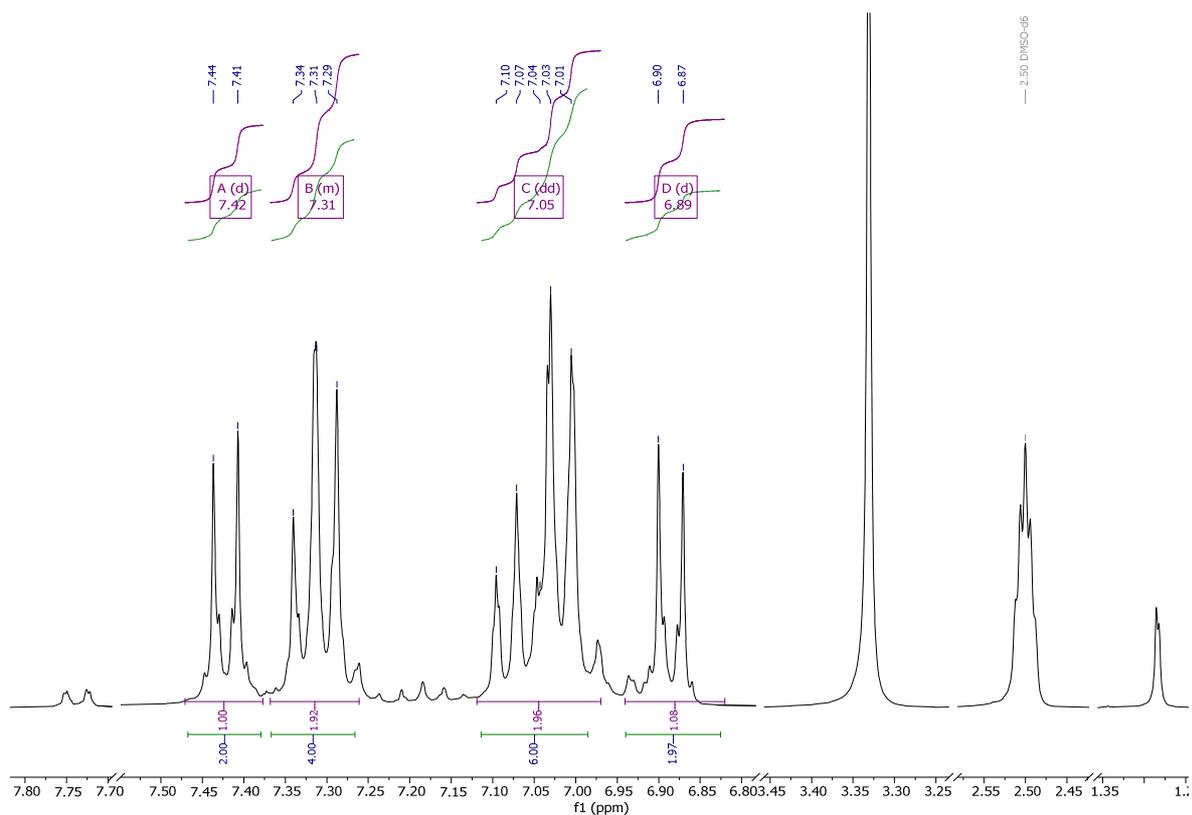
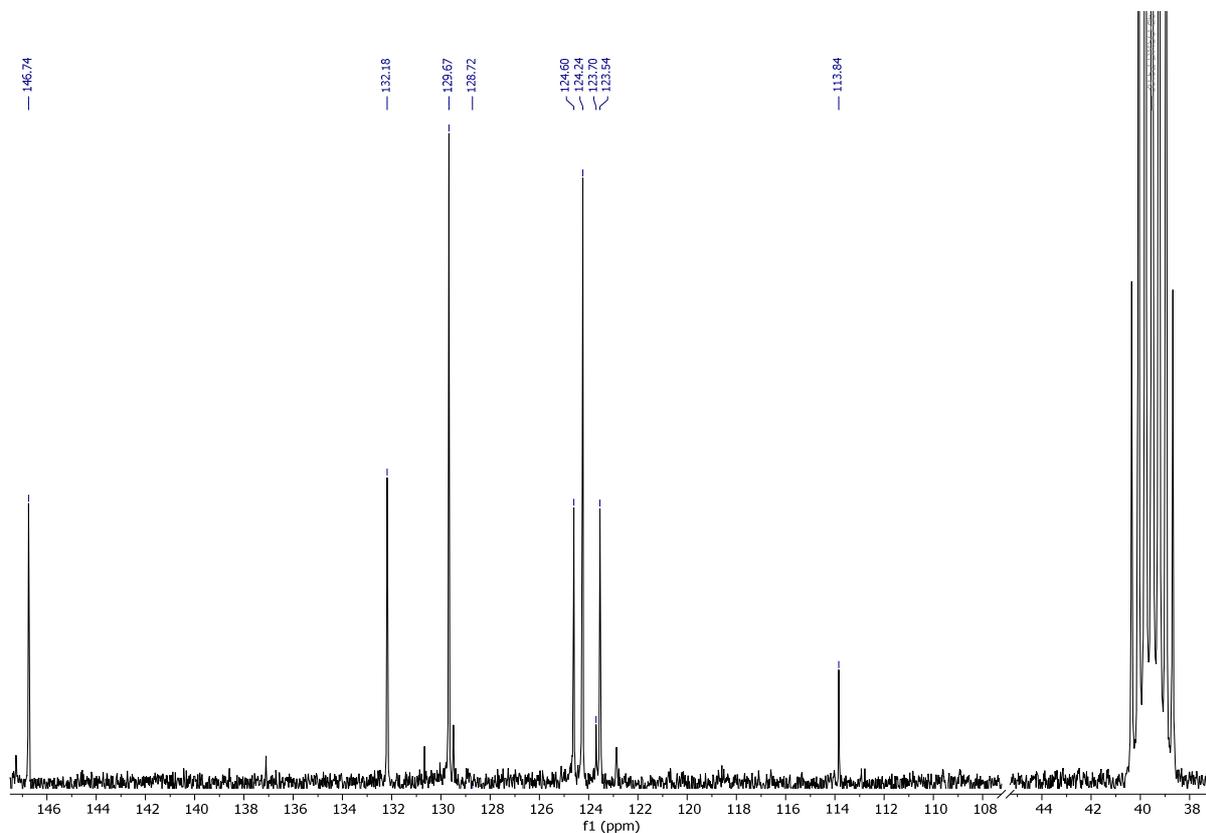
4.4 NMR-Spektren aller Vorstufen und Produkte

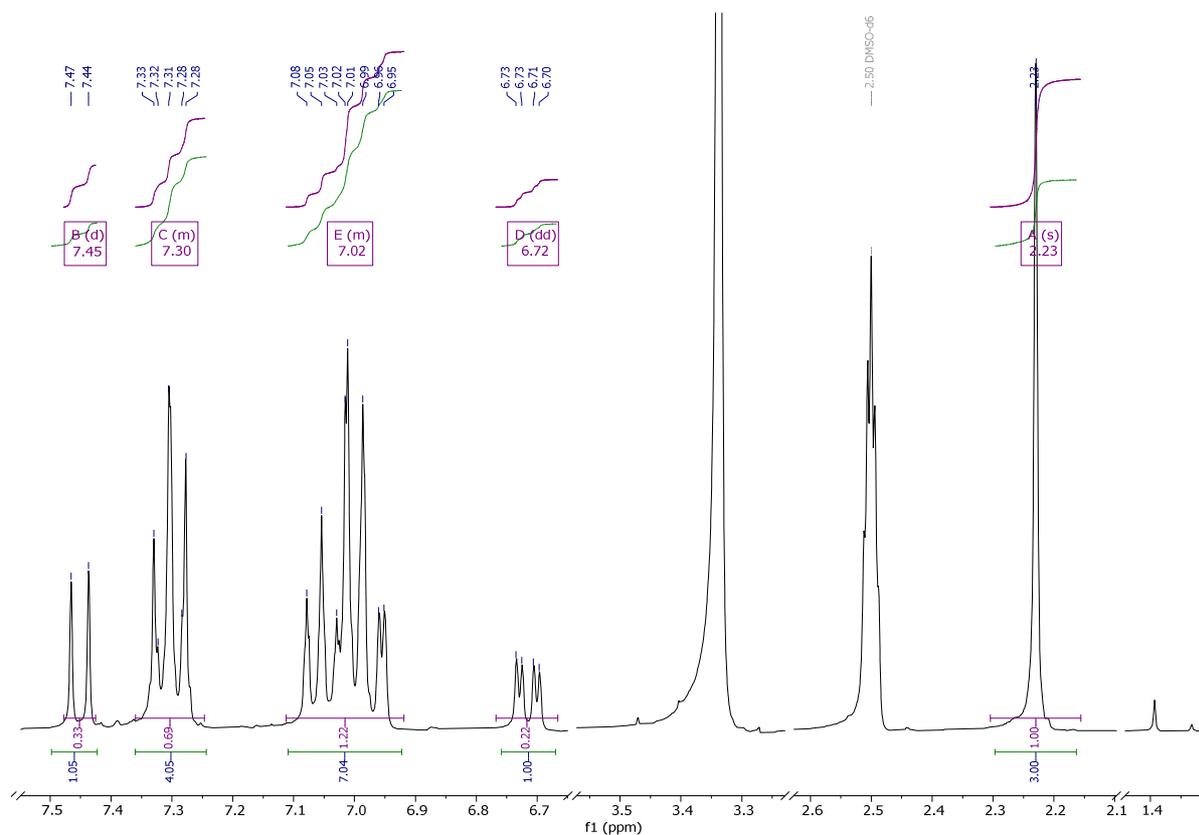
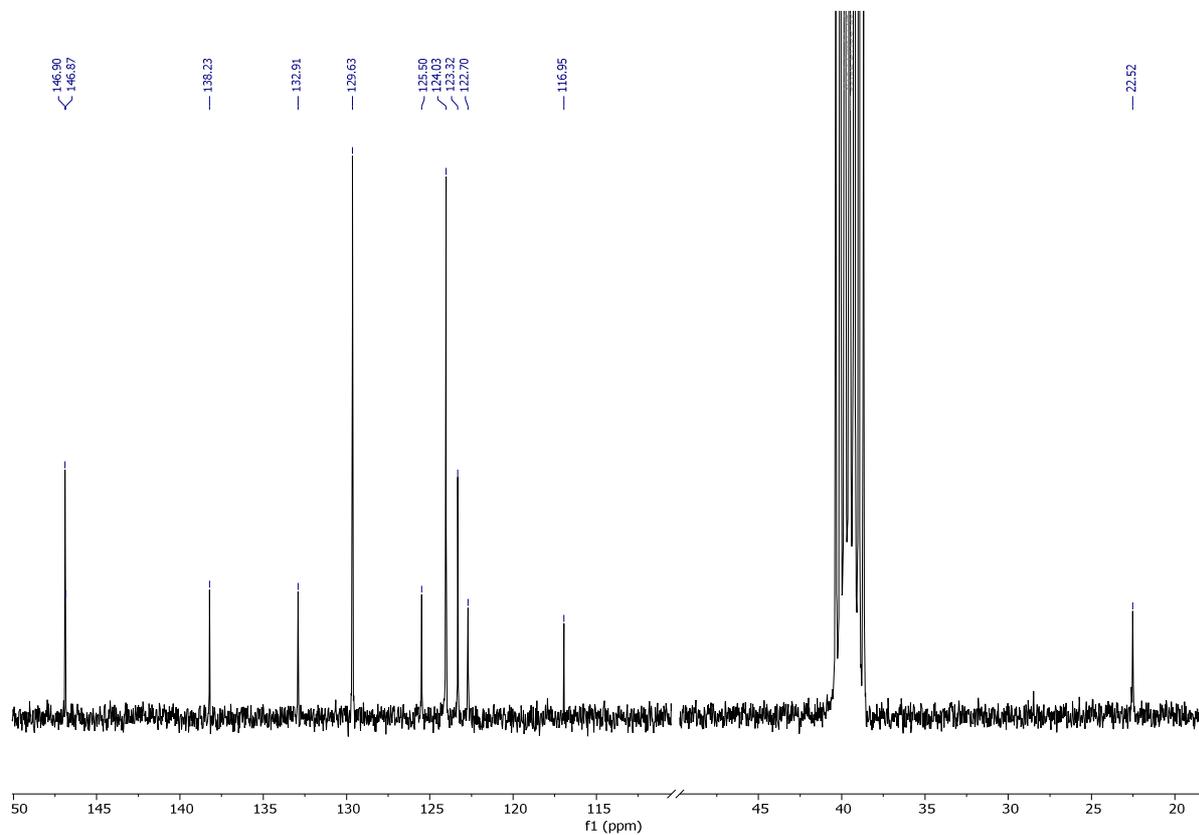
4.4.1 Dimethyl-2-iodterephthalat (**1b**)Abbildung 151. ¹H-NMR-Spektrum von **1b** in DMSO-d₆ (T = 298 K, 300 MHz).Abbildung 152. ¹³C-NMR-Spektrum von **1b** in DMSO-d₆ (T = 298 K, 75 MHz).

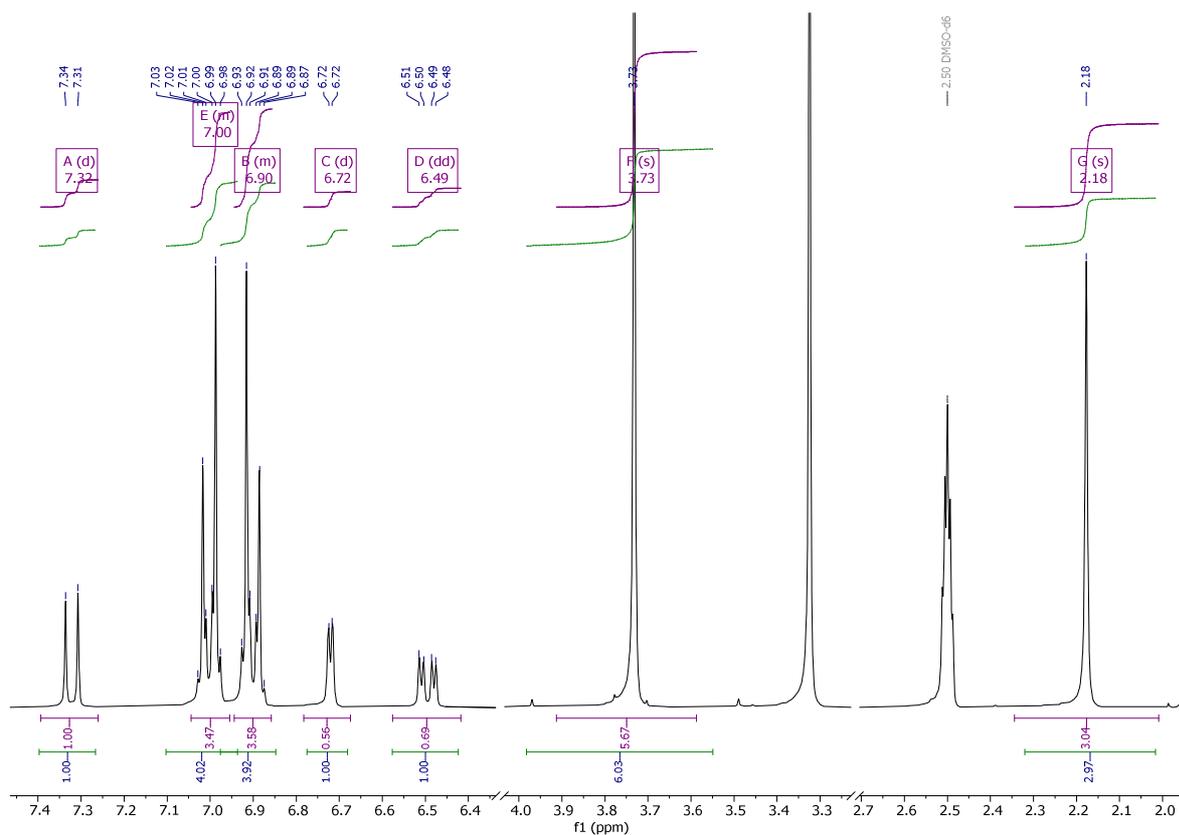
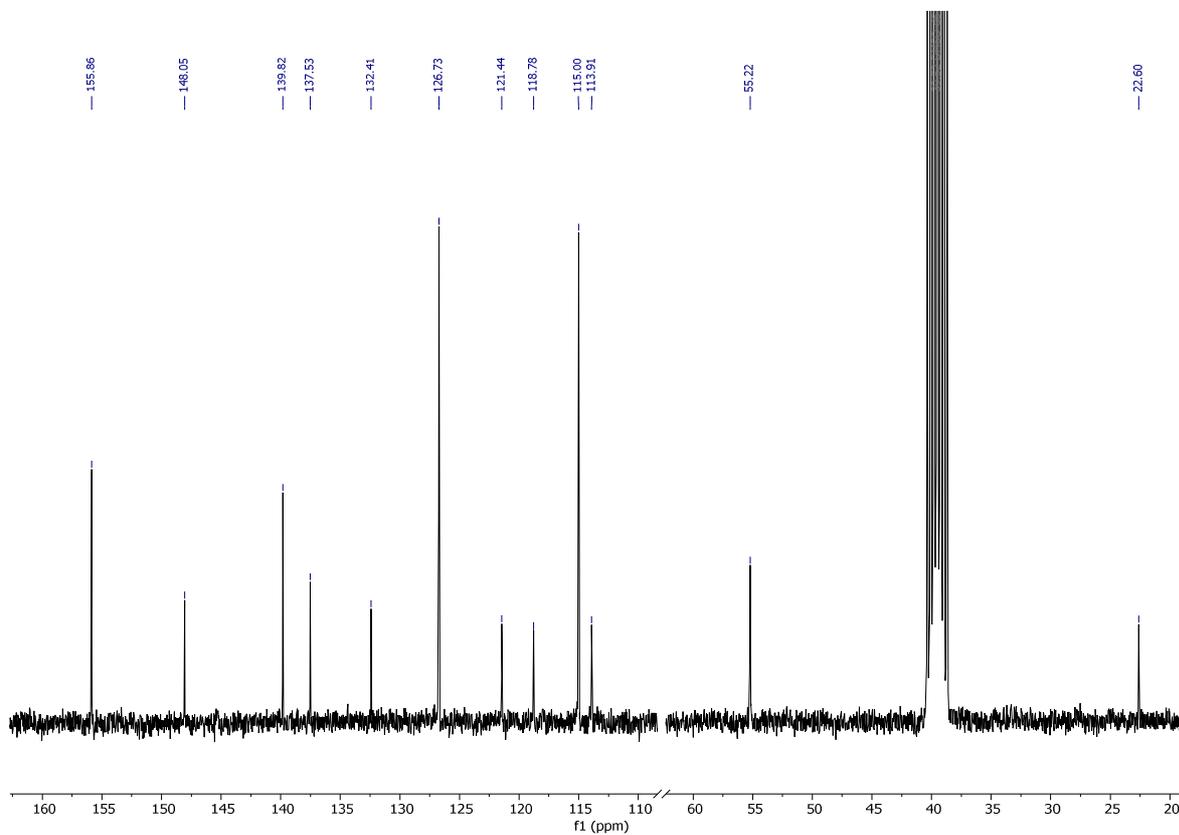
4.4.2 2-Iodterephthalamid (**1c**)Abbildung 153. ¹H-NMR-Spektrum von **1c** in DMSO-d₆ ($T = 298$ K, 300 MHz).Abbildung 154. ¹³C-NMR-Spektrum von **1c** in DMSO-d₆ ($T = 298$ K, 75 MHz).

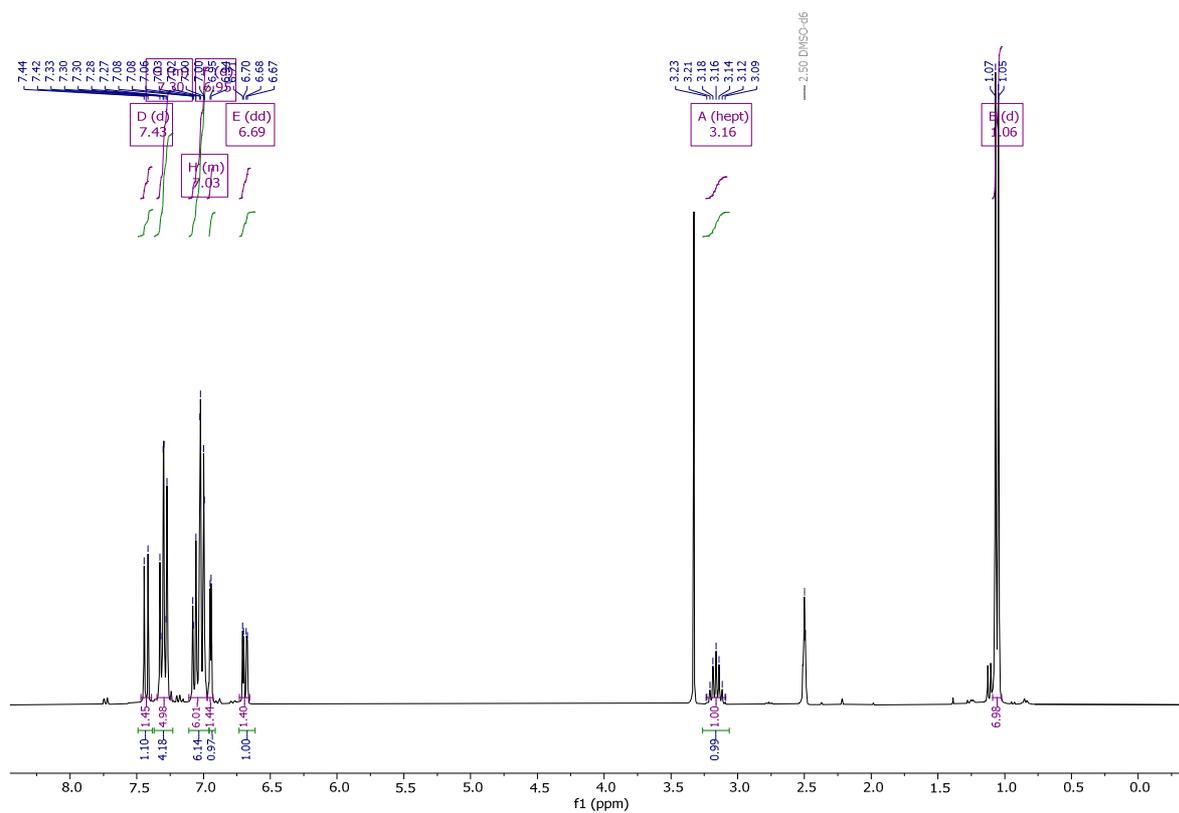
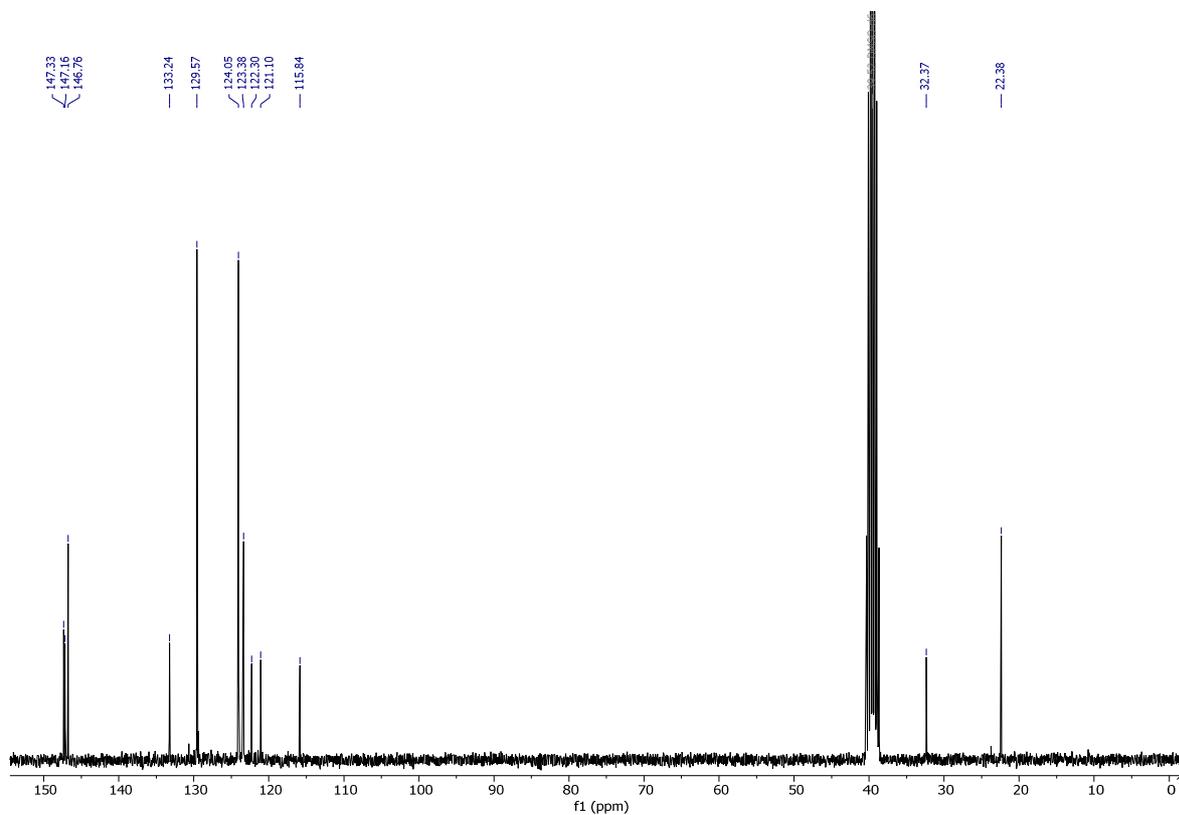
4.4.3 2-Iodterephthalnitril (**1d**)Abbildung 155. ¹H-NMR-Spektrum von **1d** in DMSO-d₆ ($T = 298$ K, 300 MHz).Abbildung 156. ¹³C-NMR-Spektrum von **1d** in DMSO-d₆ ($T = 298$ K, 75 MHz).

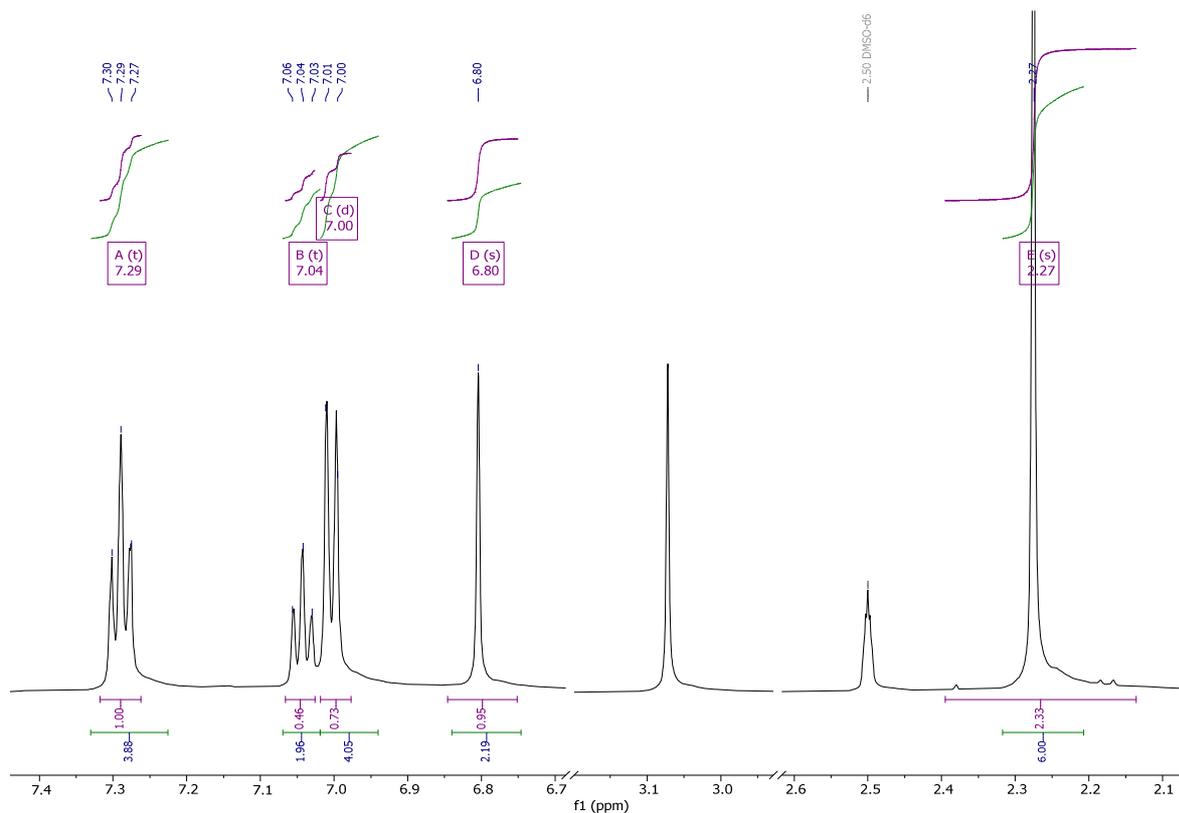
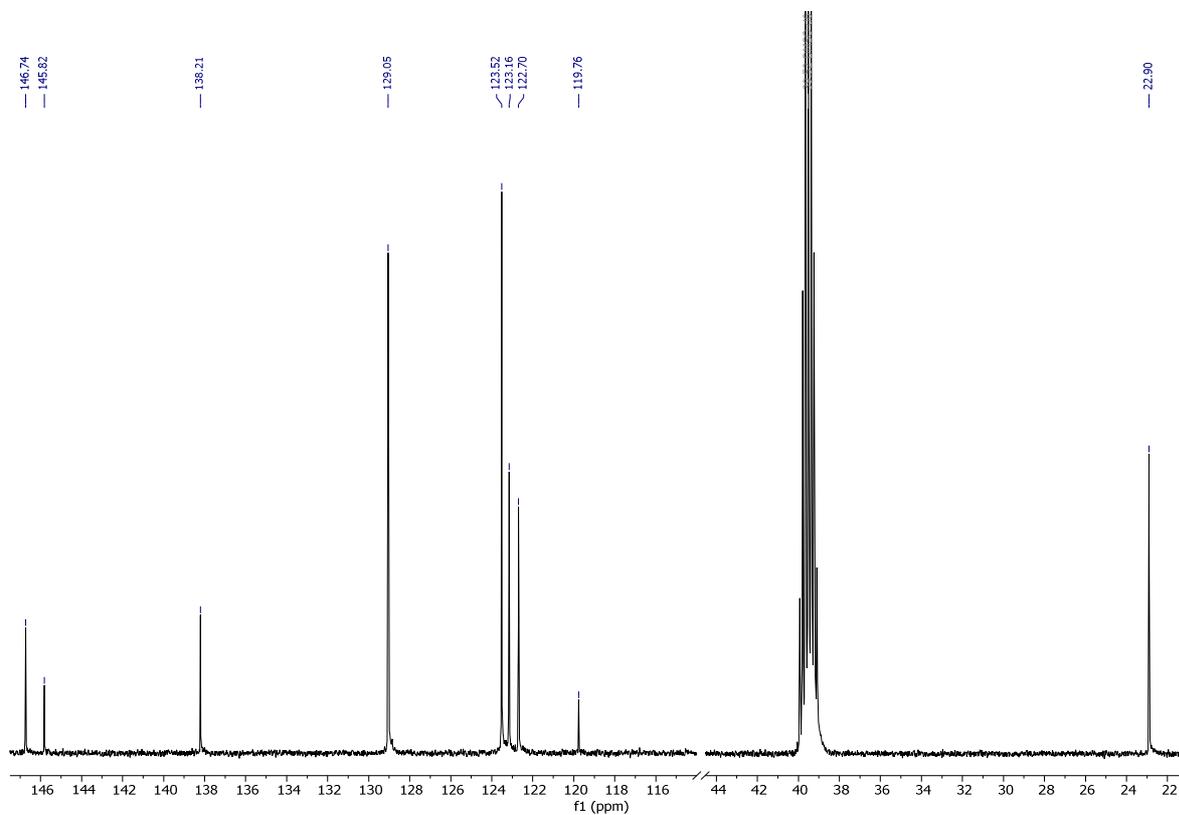
4.4.4 4-Brom-3-isopropylanilin (**3c**)Abbildung 157. ¹H-NMR-Spektrum von **3c** in DMSO-d₆ (T = 298 K, 300 MHz).Abbildung 158. ¹³C-NMR-Spektrum von **3c** in DMSO-d₆ (T = 298 K, 75 MHz).

4.4.5 4-Brom-*N,N*-diphenylanilin (**4a**)Abbildung 159. ¹H-NMR-Spektrum von **4a** in DMSO-d₆ (T = 298 K, 300 MHz).Abbildung 160. ¹³C-NMR-Spektrum von **4a** in DMSO-d₆ (T = 298 K, 75 MHz).

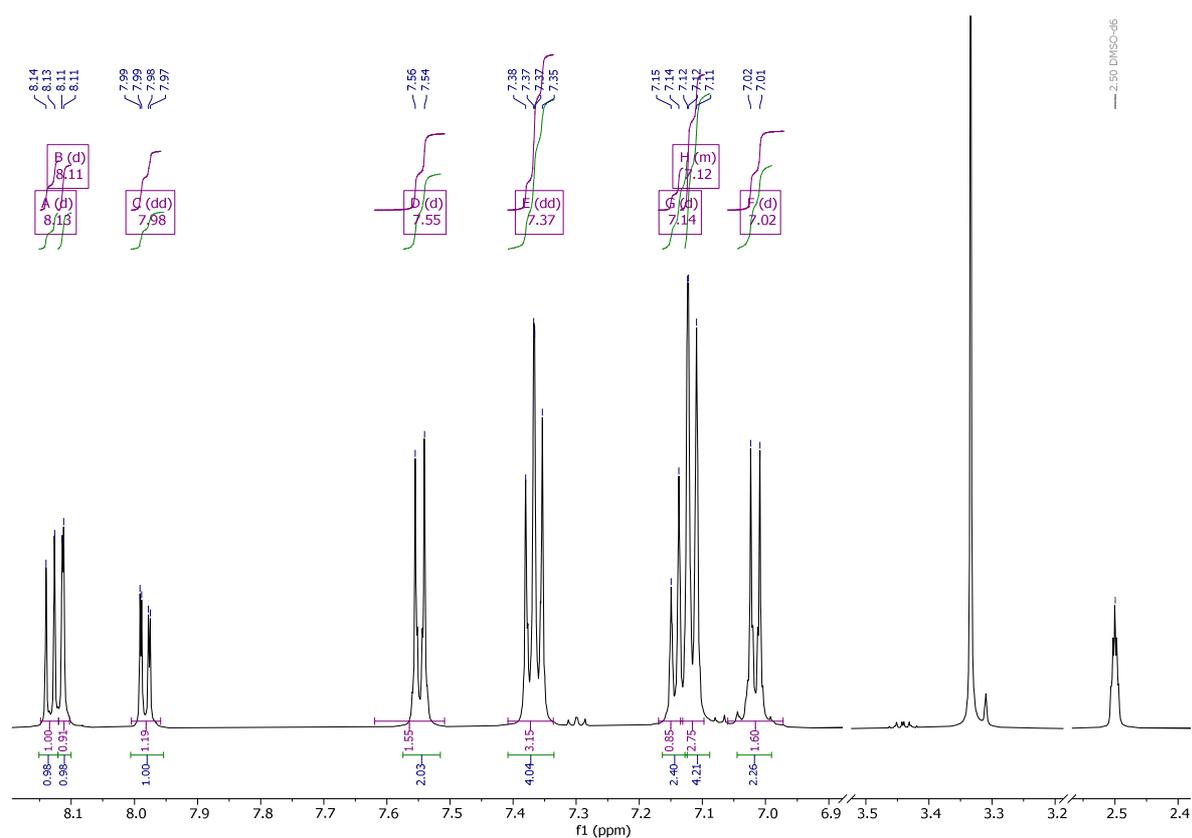
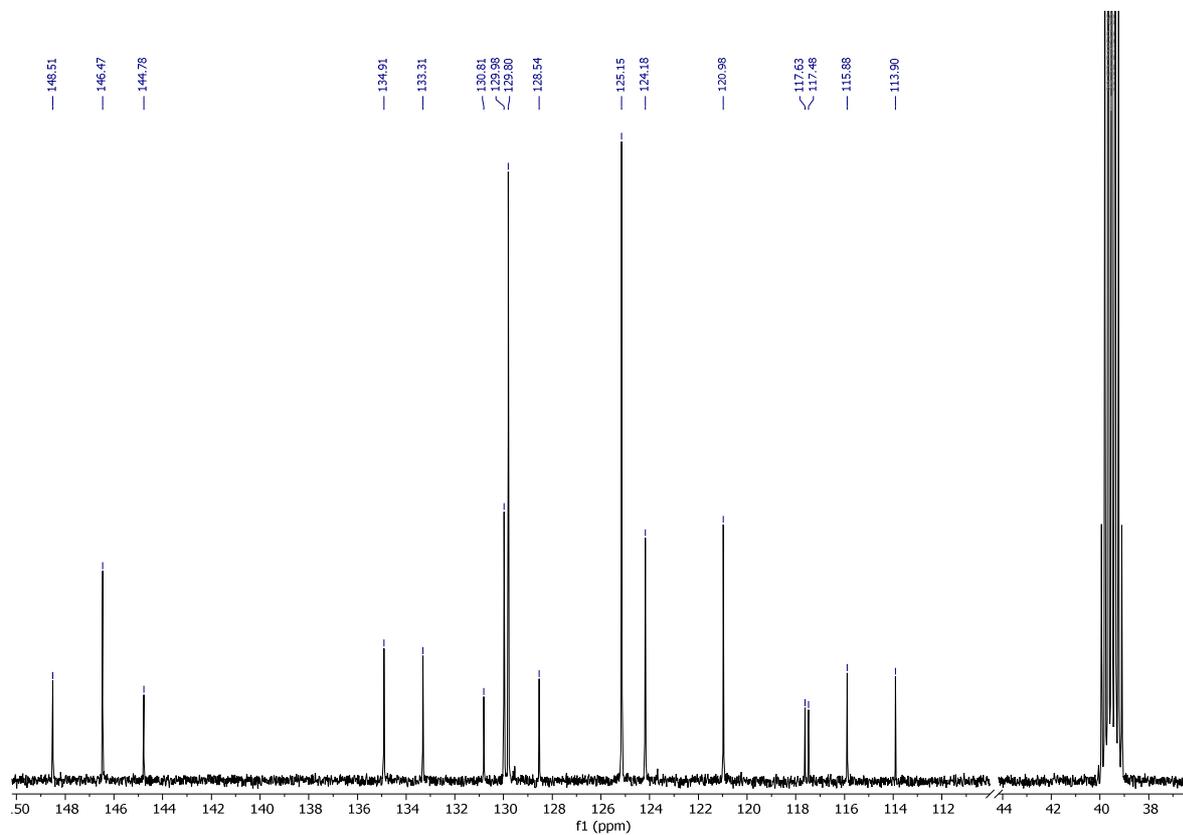
4.4.6 4-Brom-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**4b**)Abbildung 161. ^1H -NMR-Spektrum von **4b** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 300 MHz).Abbildung 162. ^{13}C -NMR-Spektrum von **4b** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 75 MHz).

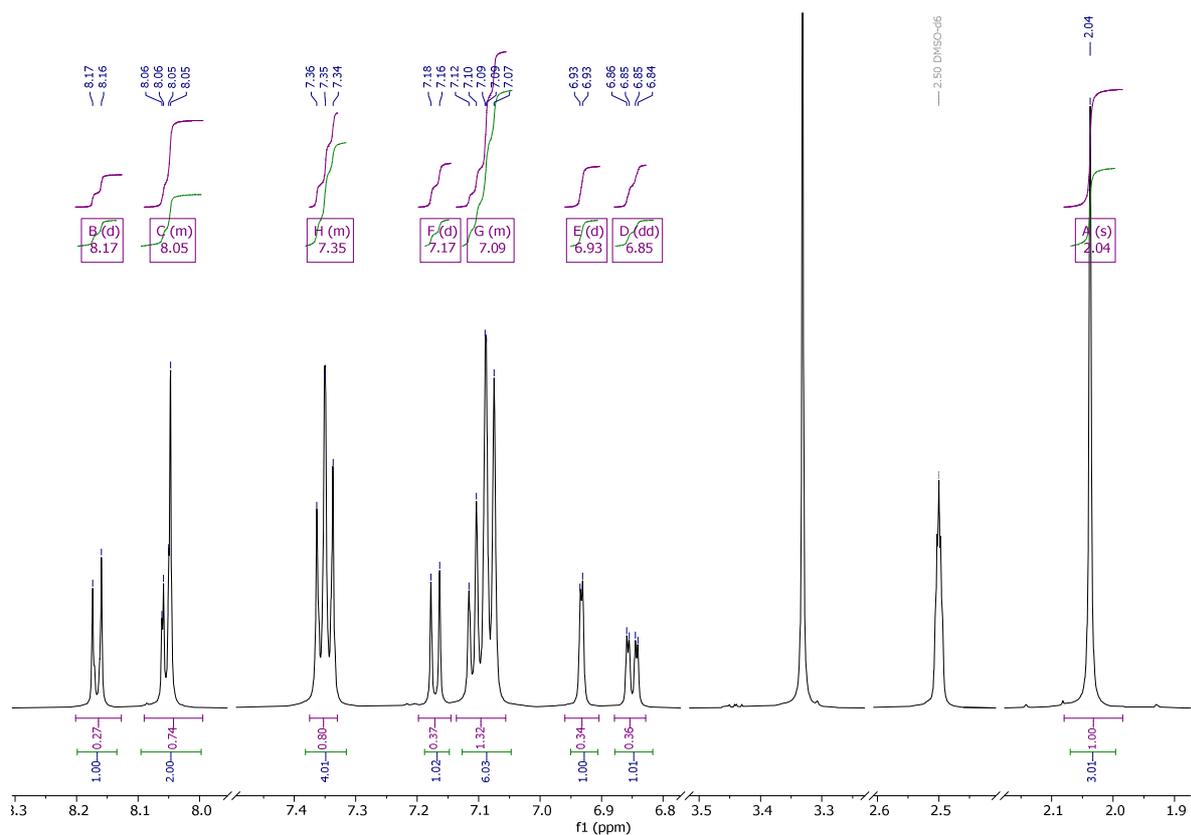
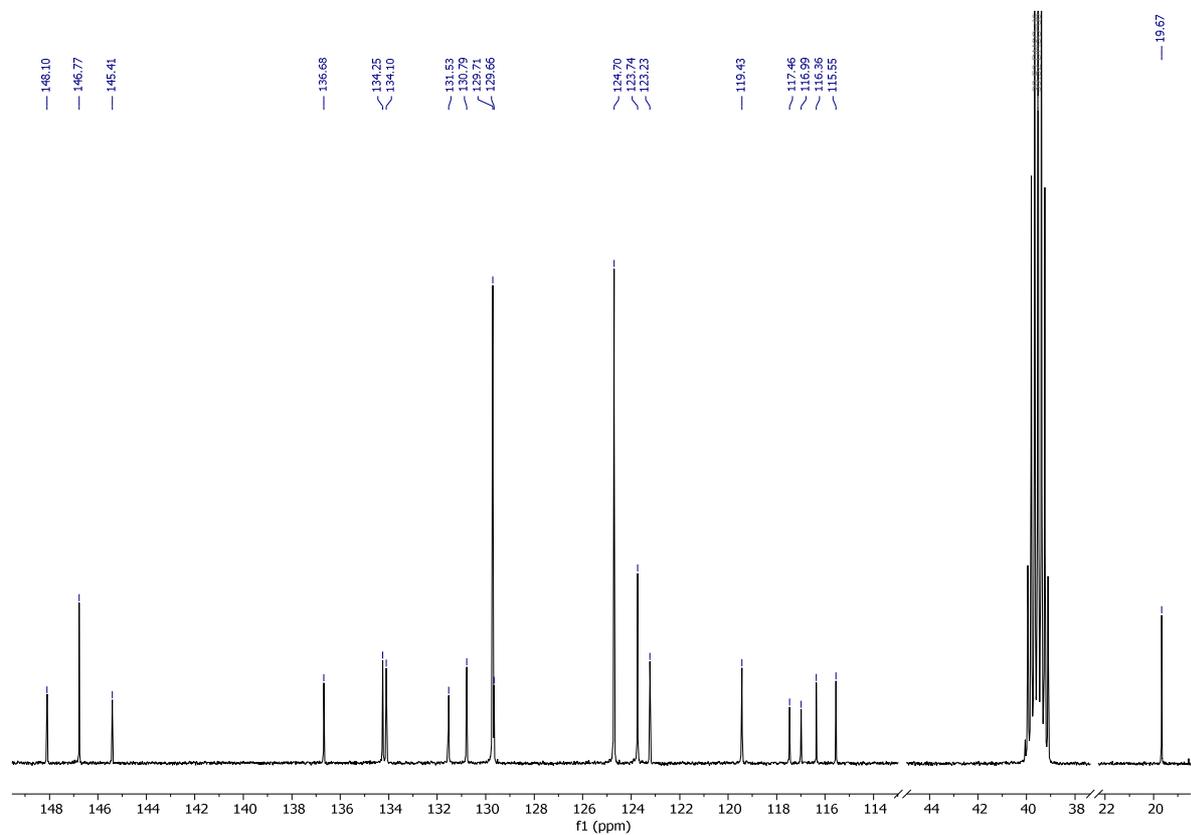
4.4.7 4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (**4c**)Abbildung 163. ^1H -NMR-Spektrum von **4c** in $\text{DMSO-}d_6$ ($T = 298\text{ K}$, 300 MHz).Abbildung 164. ^{13}C -NMR-Spektrum von **4c** in $\text{DMSO-}d_6$ ($T = 298\text{ K}$, 75 MHz).

4.4.8 4-Brom-3-isopropyl-*N,N*-diphenylanilin (**4d**)Abbildung 165. ¹H-NMR-Spektrum von **4d** in DMSO-d₆ (T = 298 K, 300 MHz).Abbildung 166. ¹³C-NMR-Spektrum von **4d** in DMSO-d₆ (T = 298 K, 75 MHz).

4.4.9 4-Brom-3,5-dimethyl-*N,N*-diphenylanilin (**4e**)Abbildung 167. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4e** in DMSO-d_6 ($T = 353\text{ K}$, 600 MHz).Abbildung 168. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **4e** in DMSO-d_6 ($T = 353\text{ K}$, 150 MHz).

4.4.10 4'-(Diphenylamin)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (5a)

Abbildung 169. ¹H-NMR-Spektrum von **5a** in DMSO-d₆ ($T = 298$ K, 600 MHz).Abbildung 170. ¹³C-NMR-Spektrum von **5a** in DMSO-d₆ ($T = 298$ K, 150 MHz).

4.4.11 4'-(Diphenylamin)-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (**5b**)Abbildung 171. ¹H-NMR-Spektrum von **5b** in DMSO-d₆ ($T = 298$ K, 600 MHz).Abbildung 172. ¹³C-NMR-Spektrum von **5b** in DMSO-d₆ ($T = 298$ K, 150 MHz).

4.4.12 4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (5c)

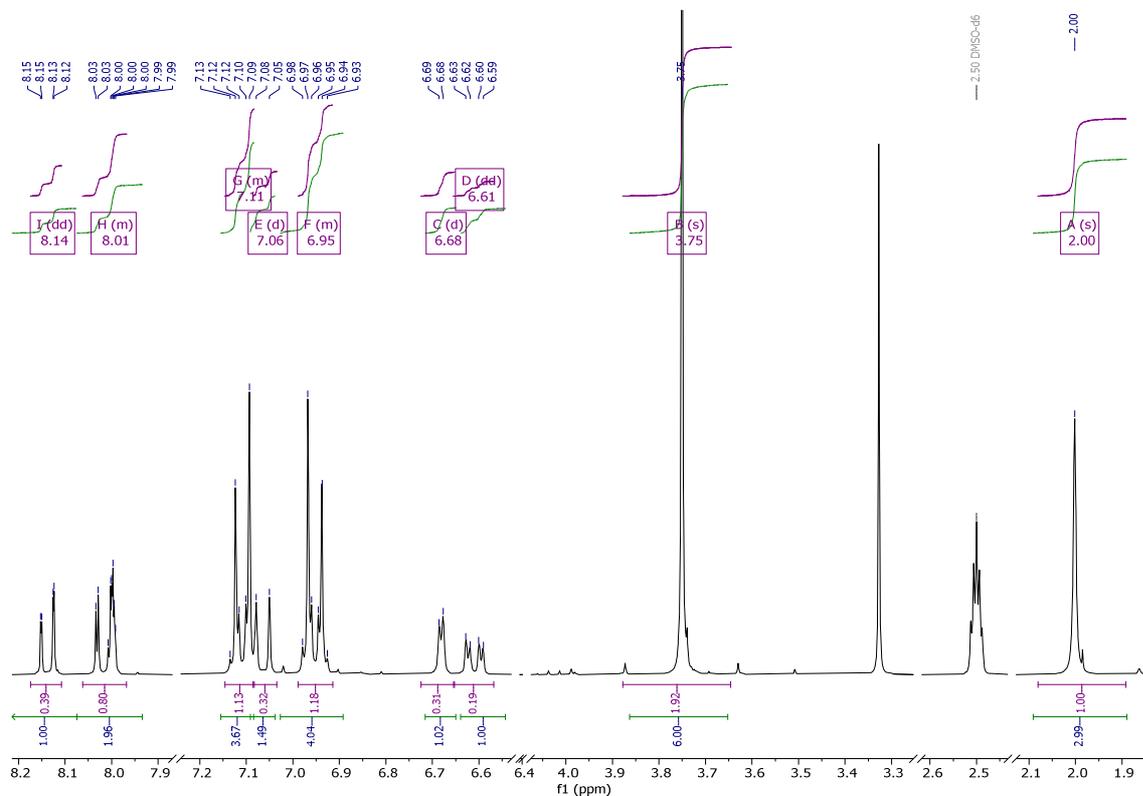


Abbildung 173. ^1H -NMR-Spektrum von **5c** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 300 MHz).

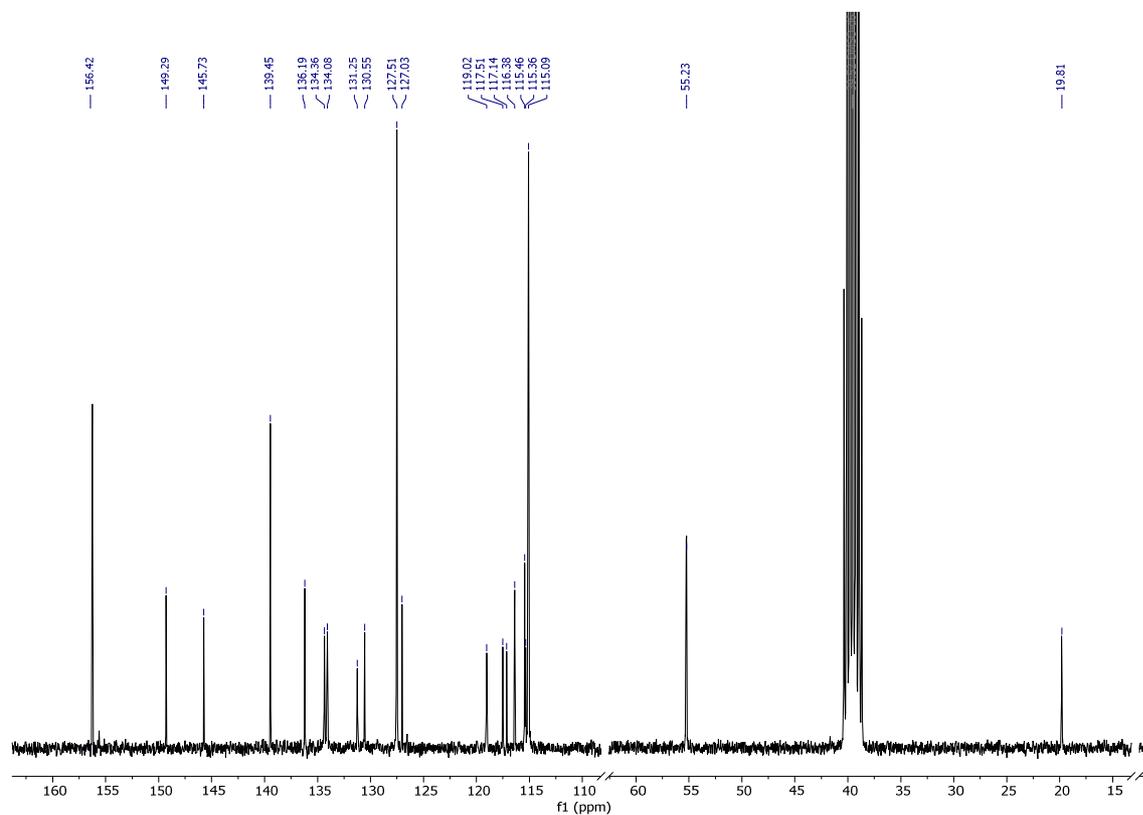
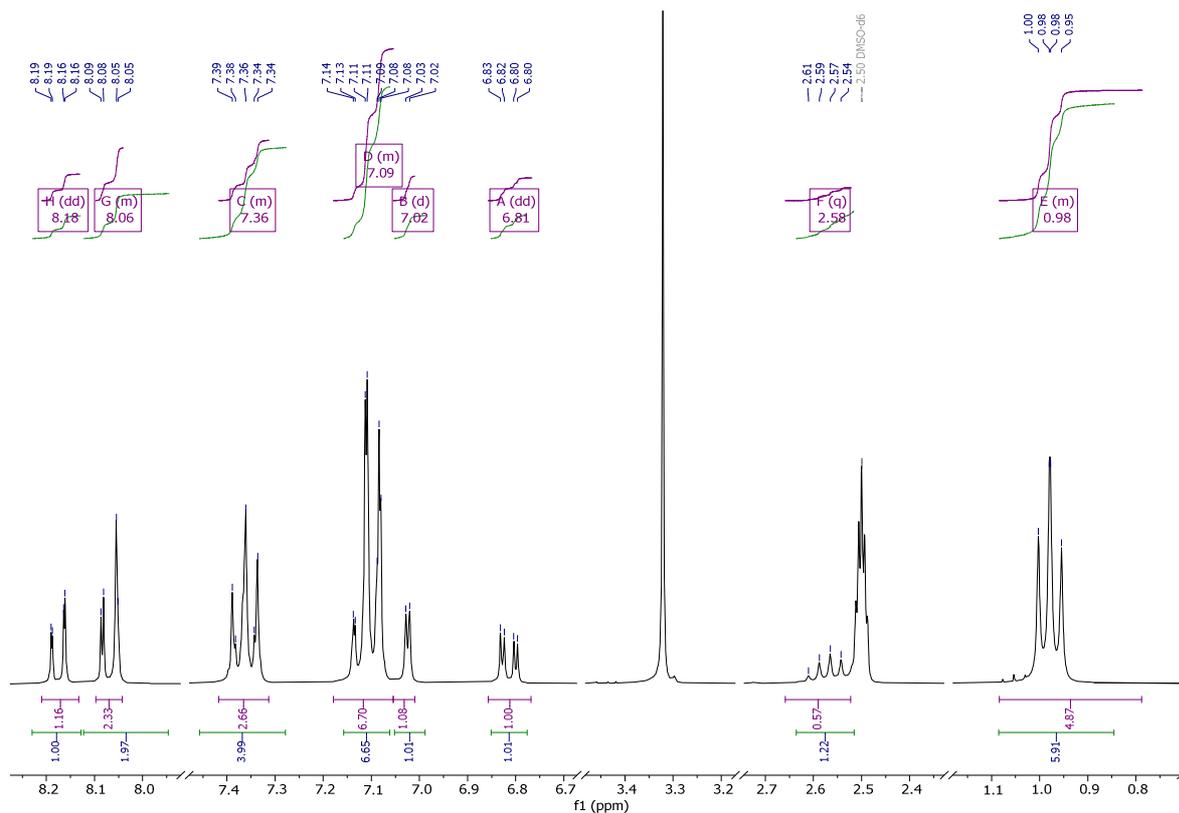
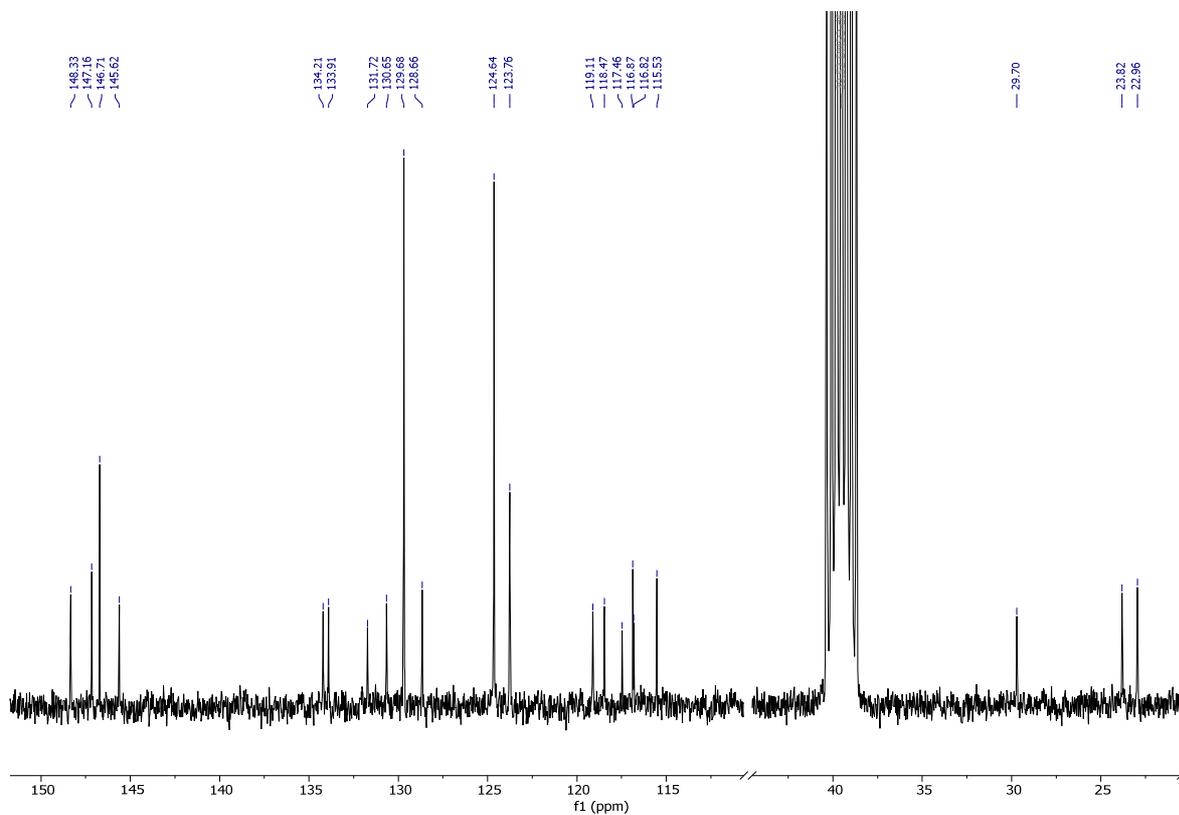
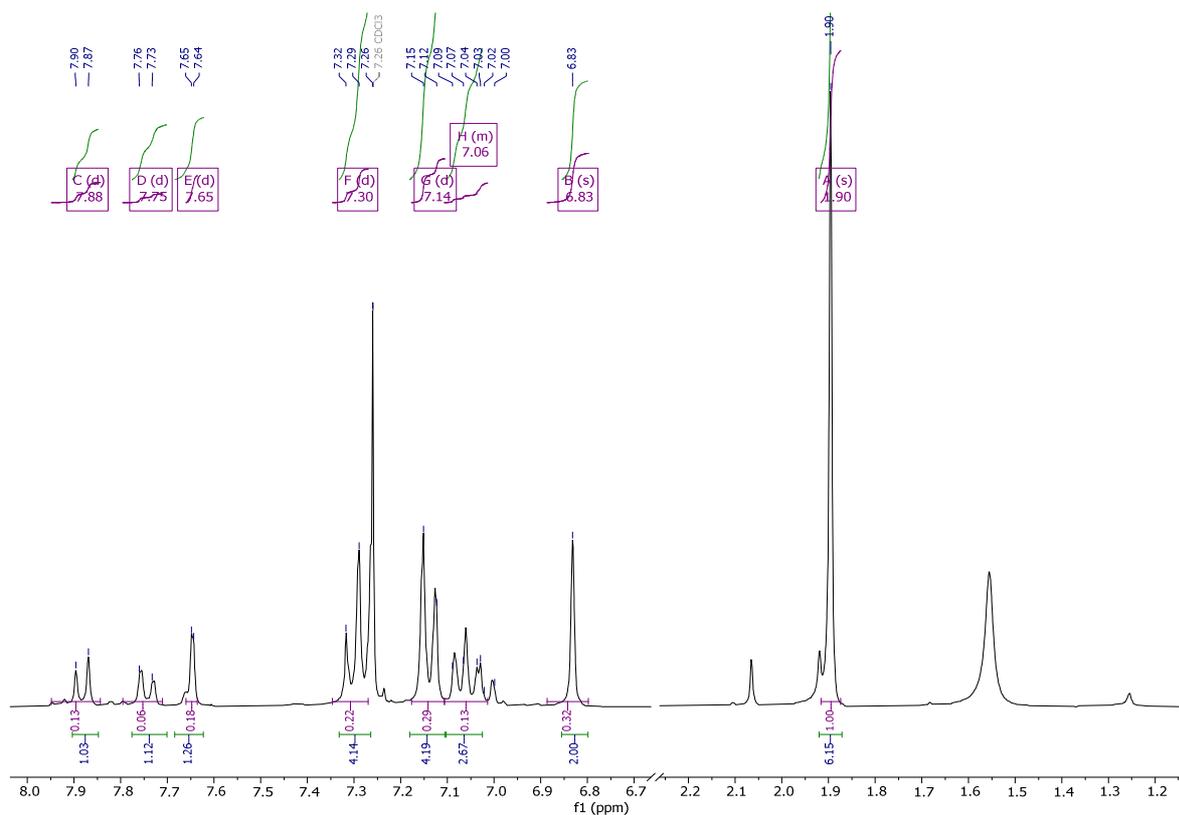
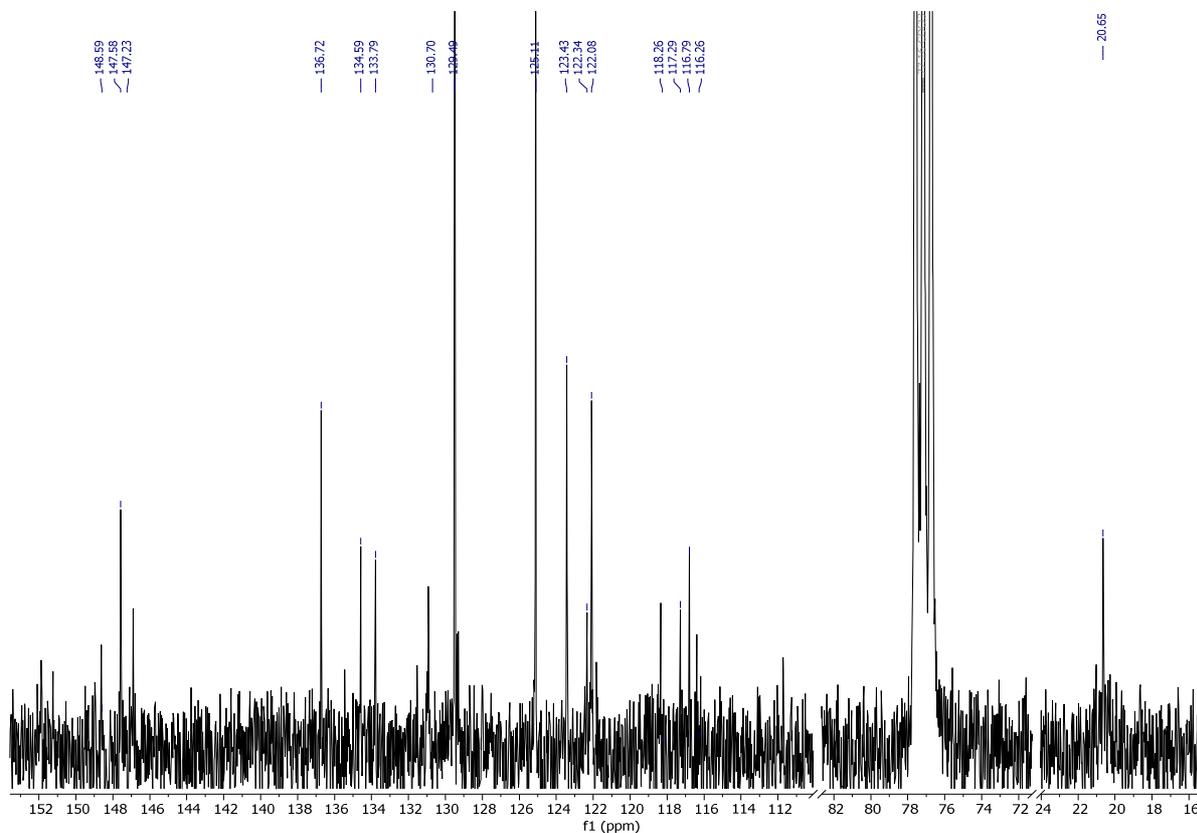
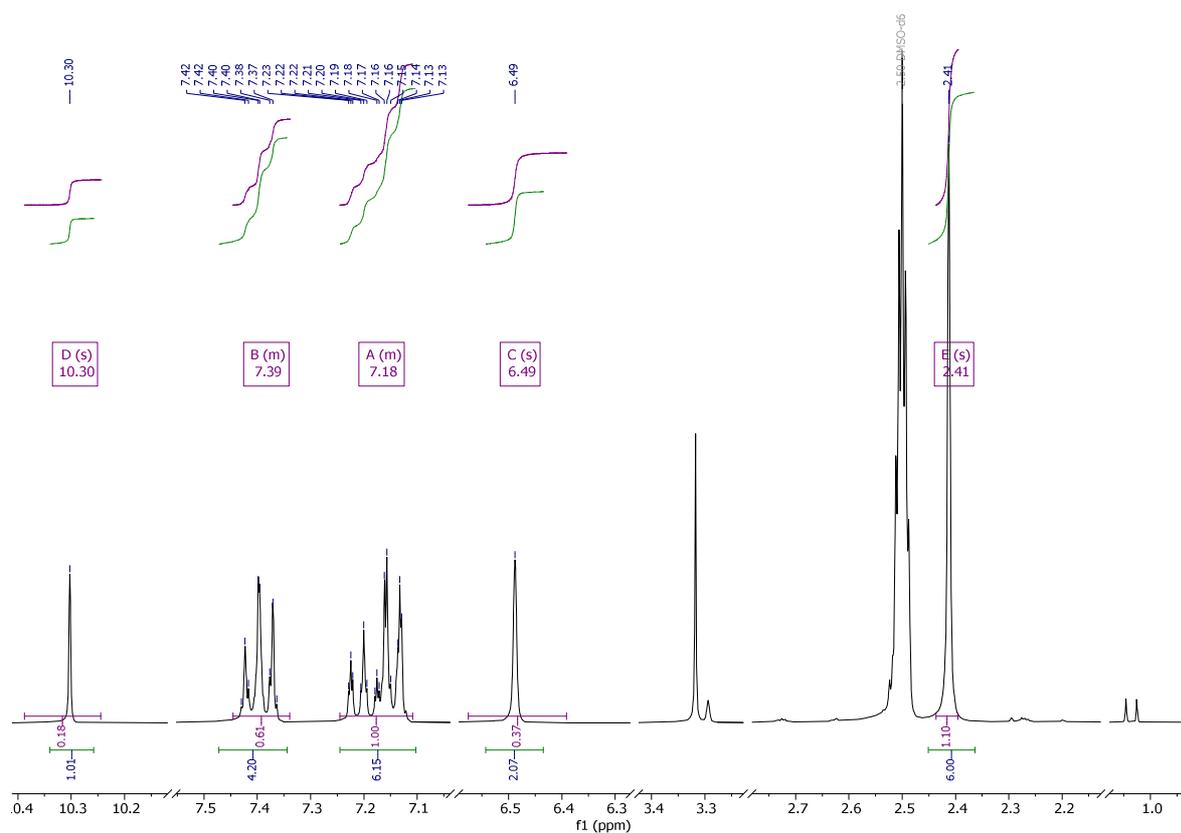
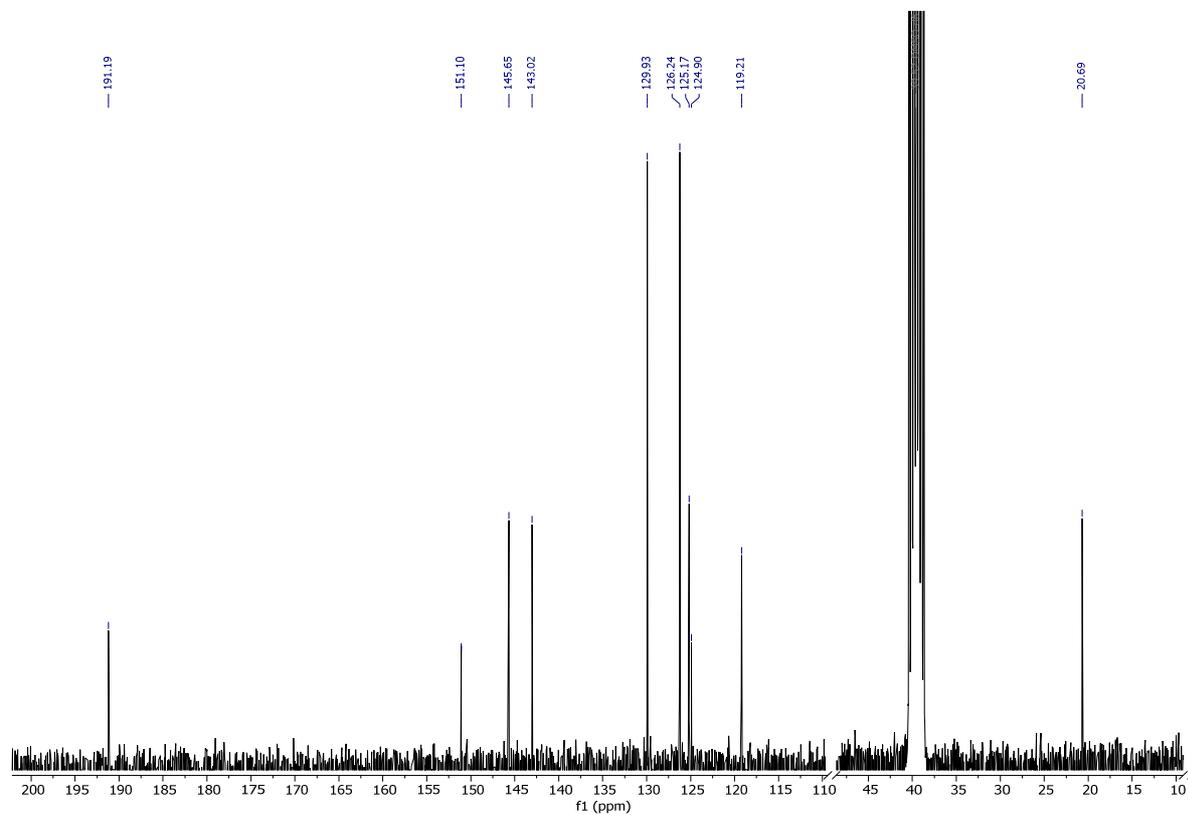


Abbildung 174. ^{13}C -NMR-Spektrum von **5c** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 75 MHz).

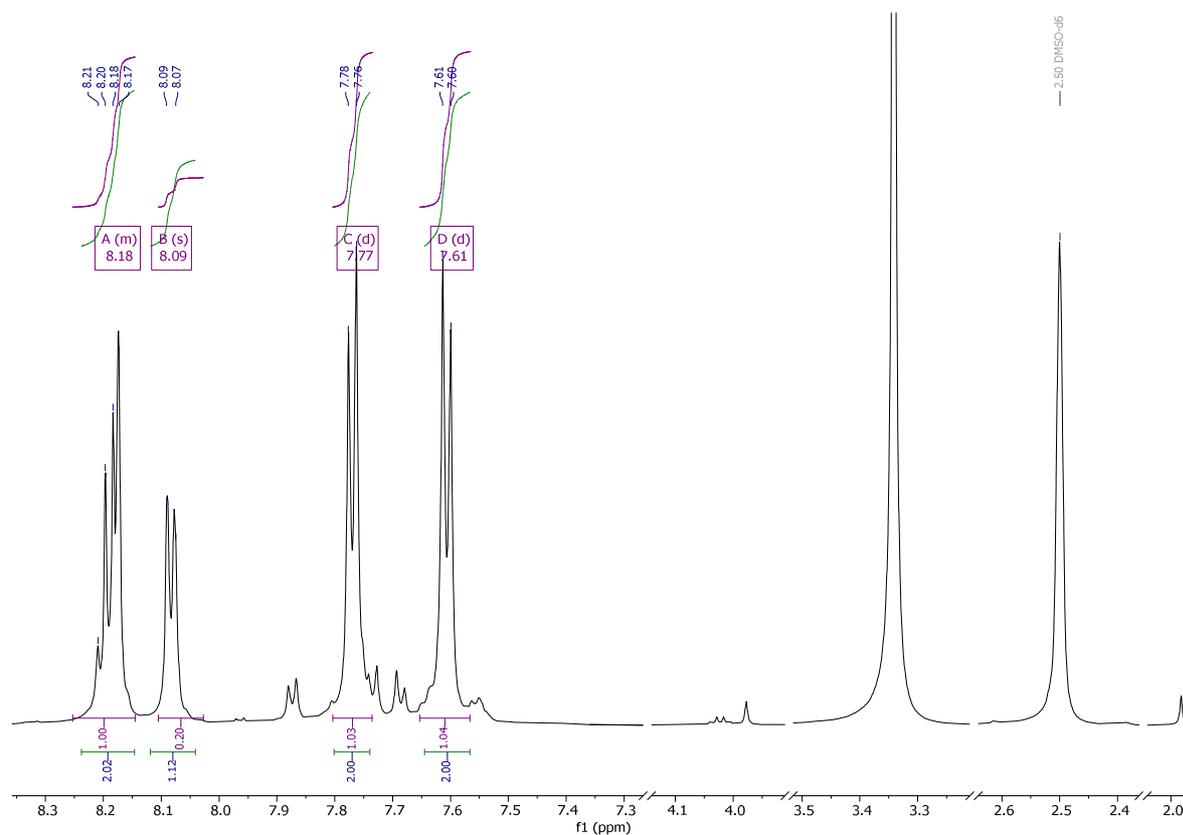
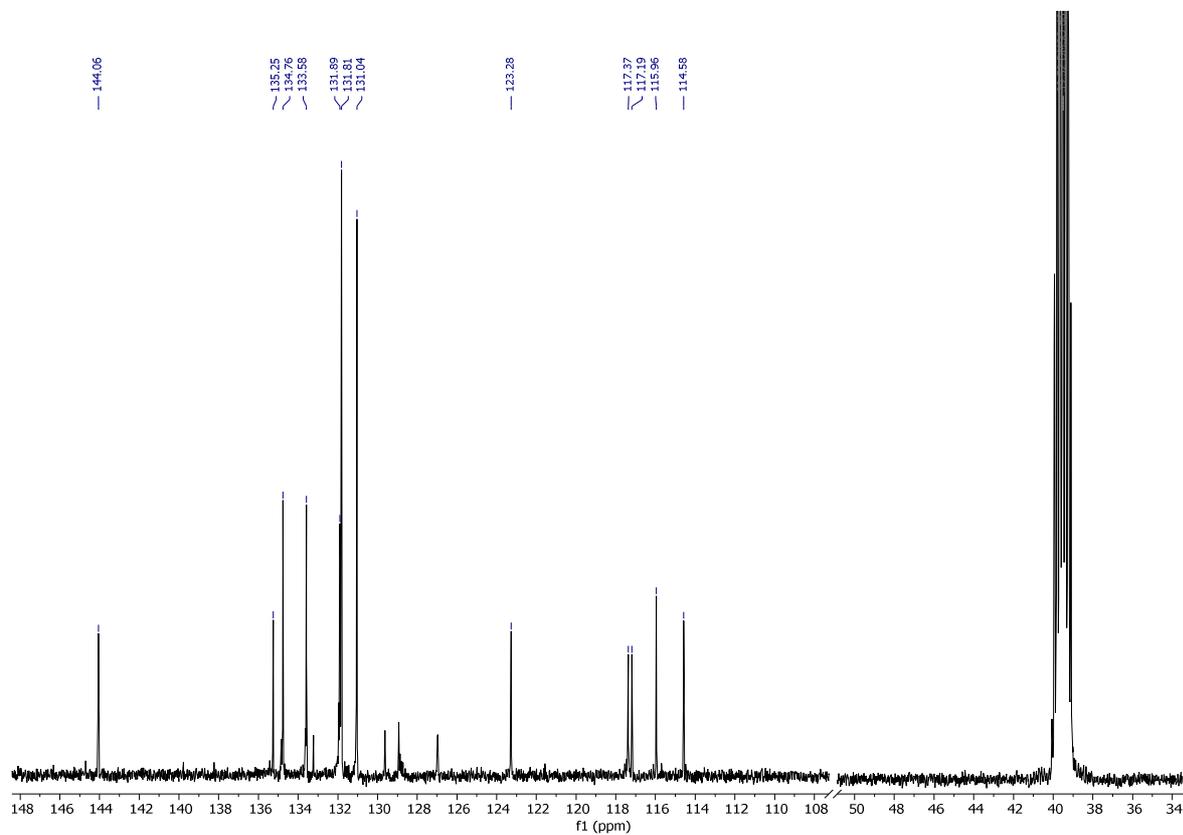
4.4.13 4'-(Diphenylamin)-2'-isopropyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (5d)

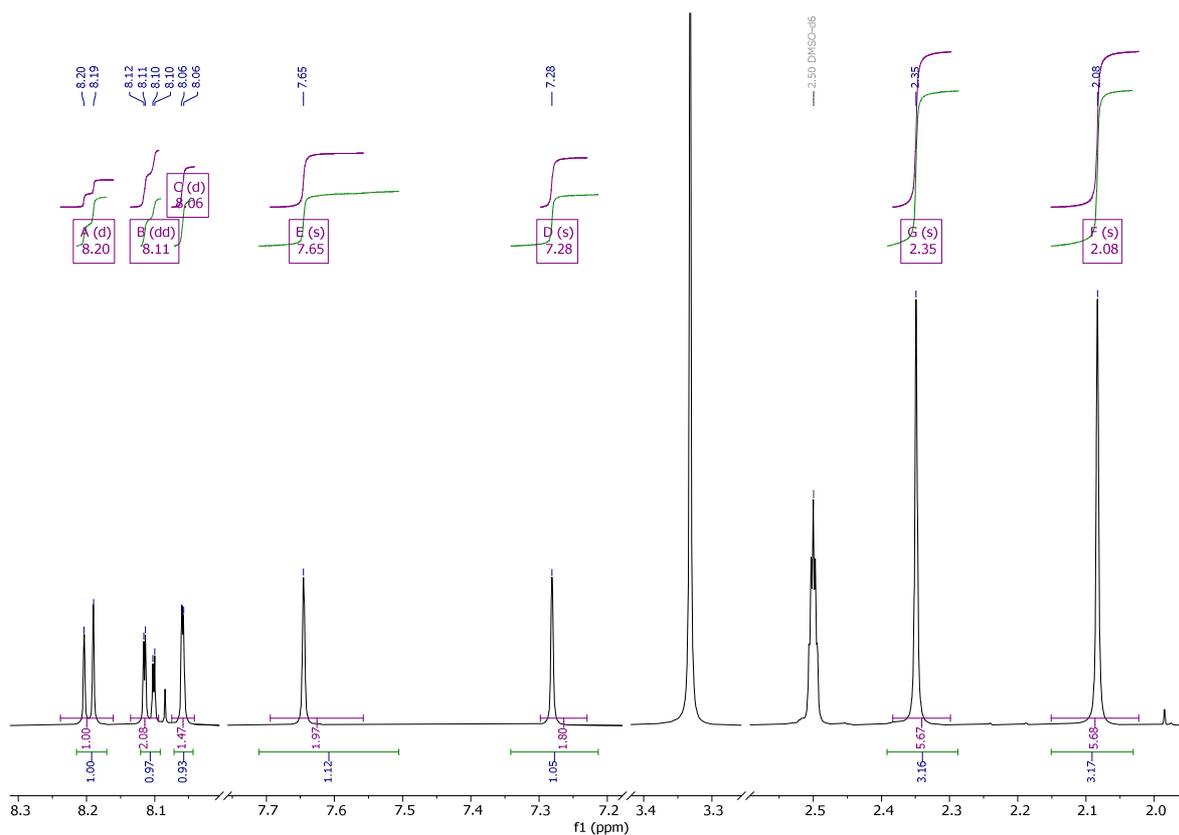
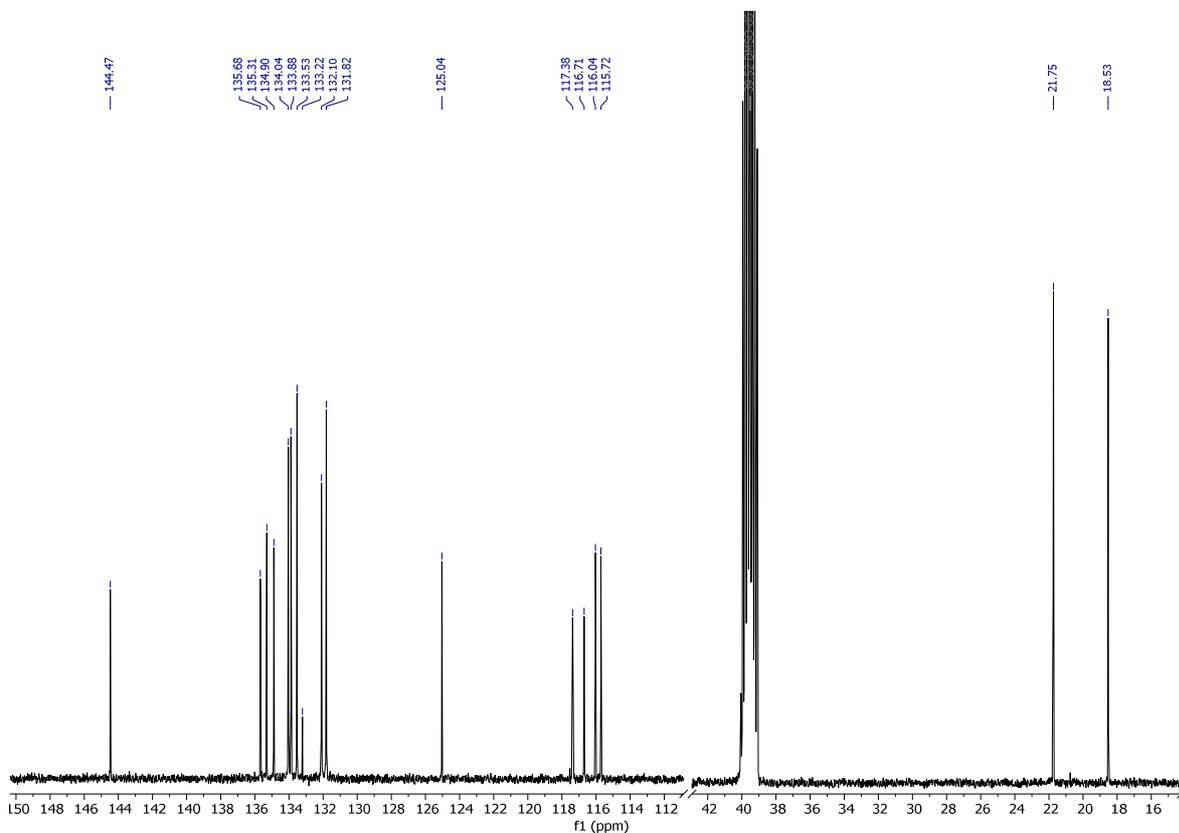
Abbildung 175. ^1H -NMR-Spektrum von **5d** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 300 MHz).Abbildung 176. ^{13}C -NMR-Spektrum von **5d** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 75 MHz).

4.4.14 4'-(Diphenylamin)-2',6'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (**5e**)Abbildung 177. ¹H-NMR-Spektrum von **5e** in CDCl₃ (*T* = 298 K, 300 MHz).Abbildung 178. ¹³C-NMR-Spektrum von **5e** in CDCl₃ (*T* = 298 K, 75 MHz).

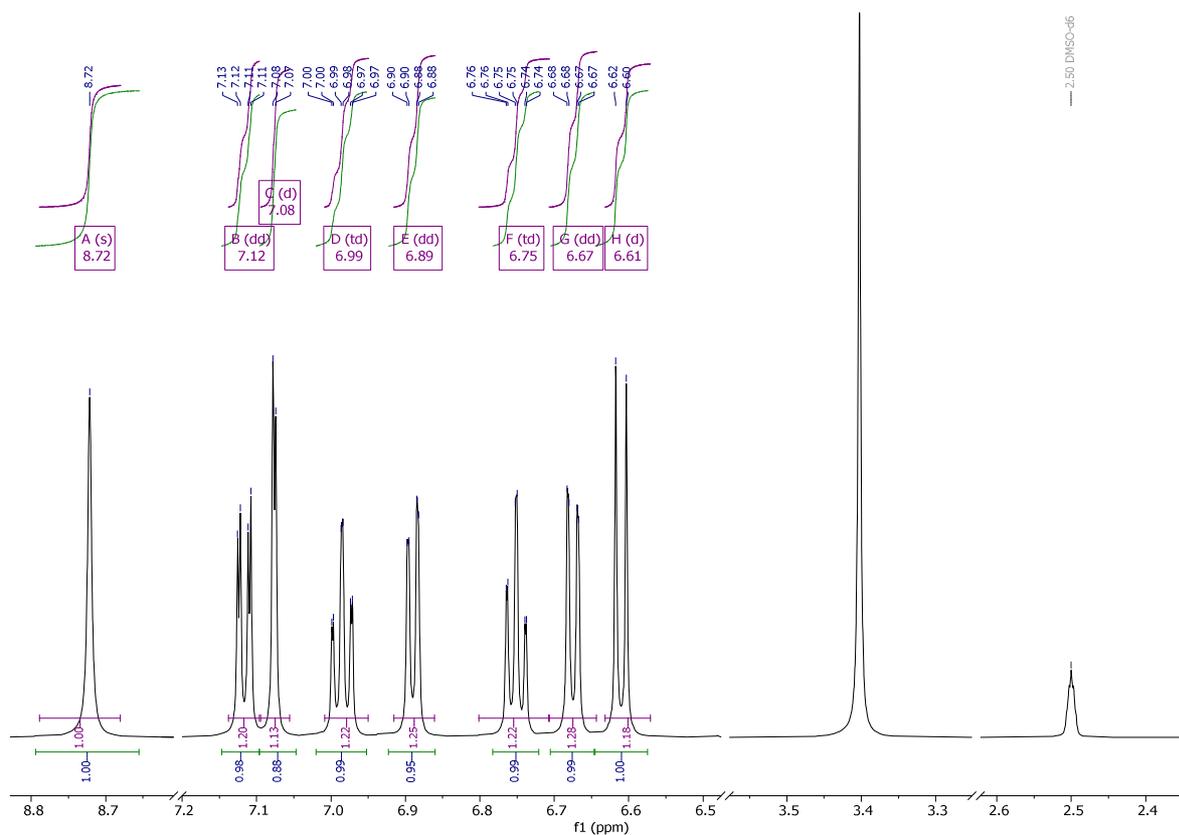
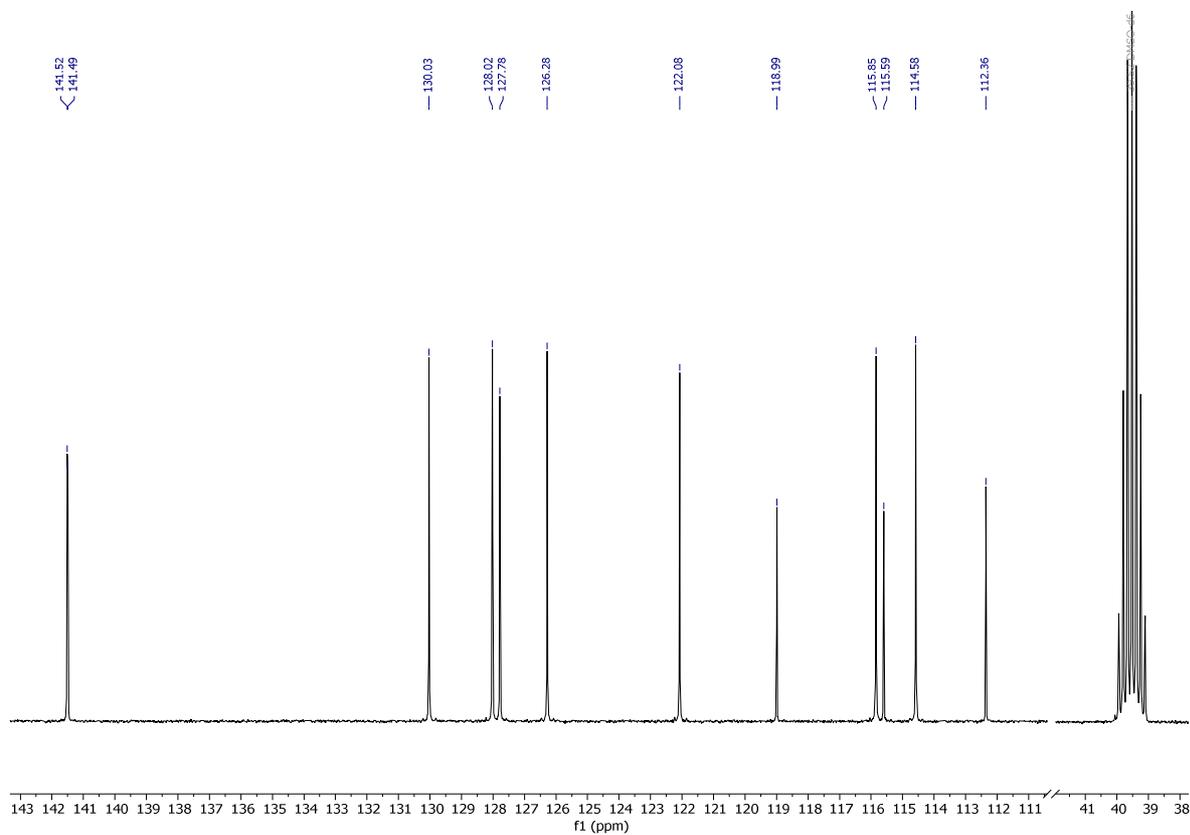
4.4.15 4-(Diphenylamin)-2,6-dimethylbenzaldehyd (**6**)Abbildung 179. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 300 MHz).Abbildung 180. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 75 MHz).

4.4.17 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (9a)

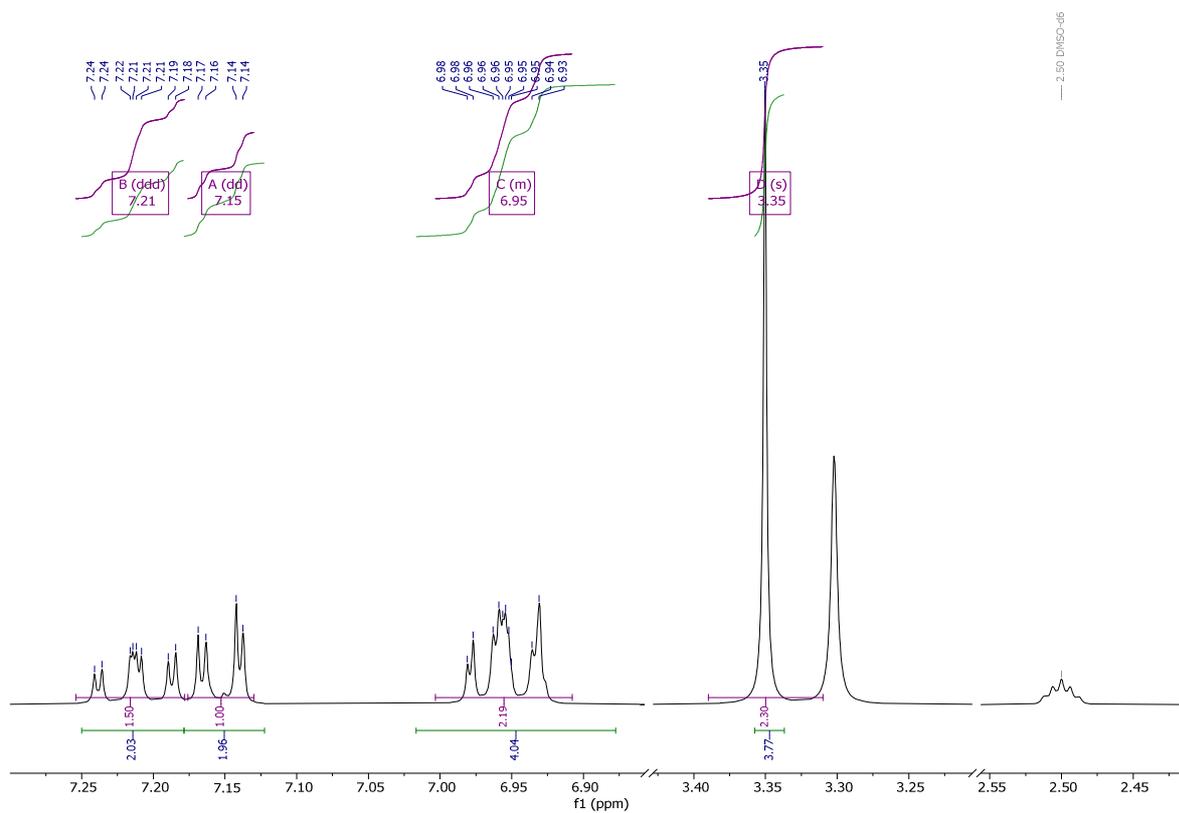
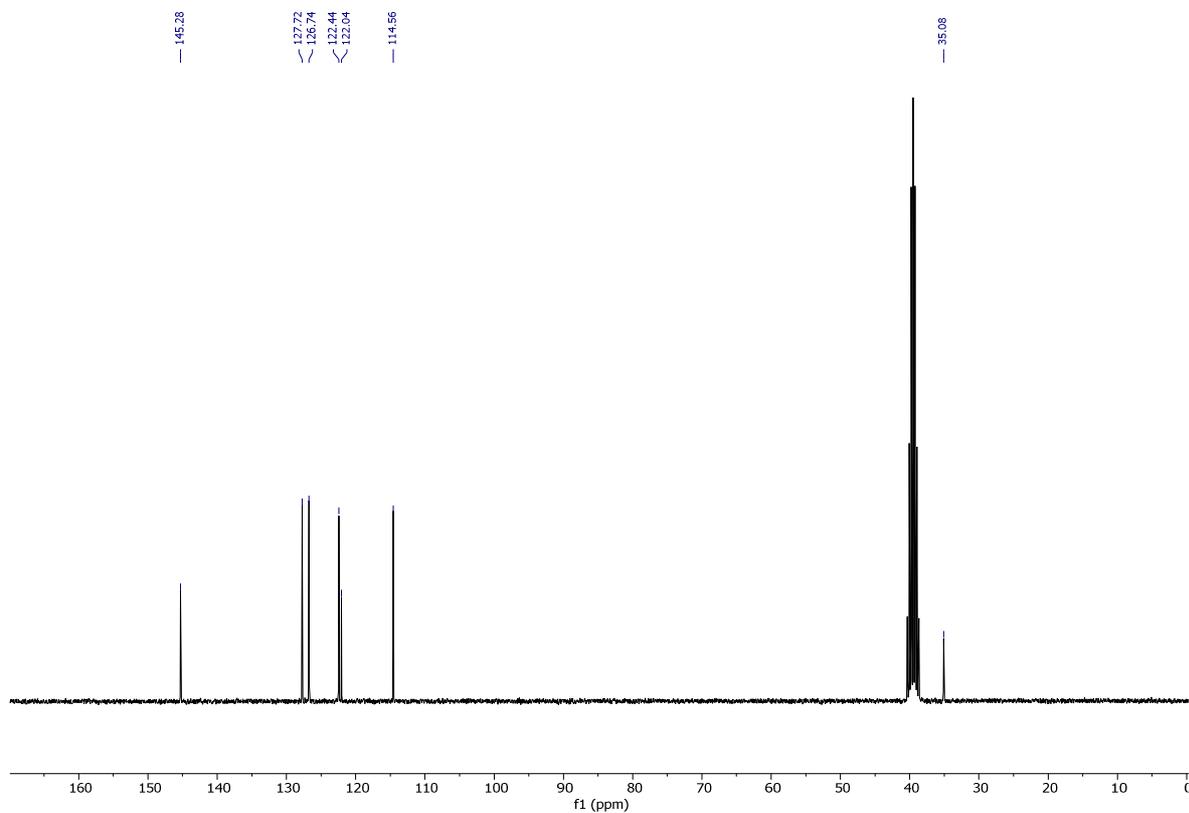
Abbildung 183. ¹H-NMR-Spektrum von 9a in DMSO-d₆ (T = 298 K, 600 MHz).Abbildung 184. ¹³C-NMR-Spektrum von 9a in DMSO-d₆ (T = 298 K, 150 MHz).

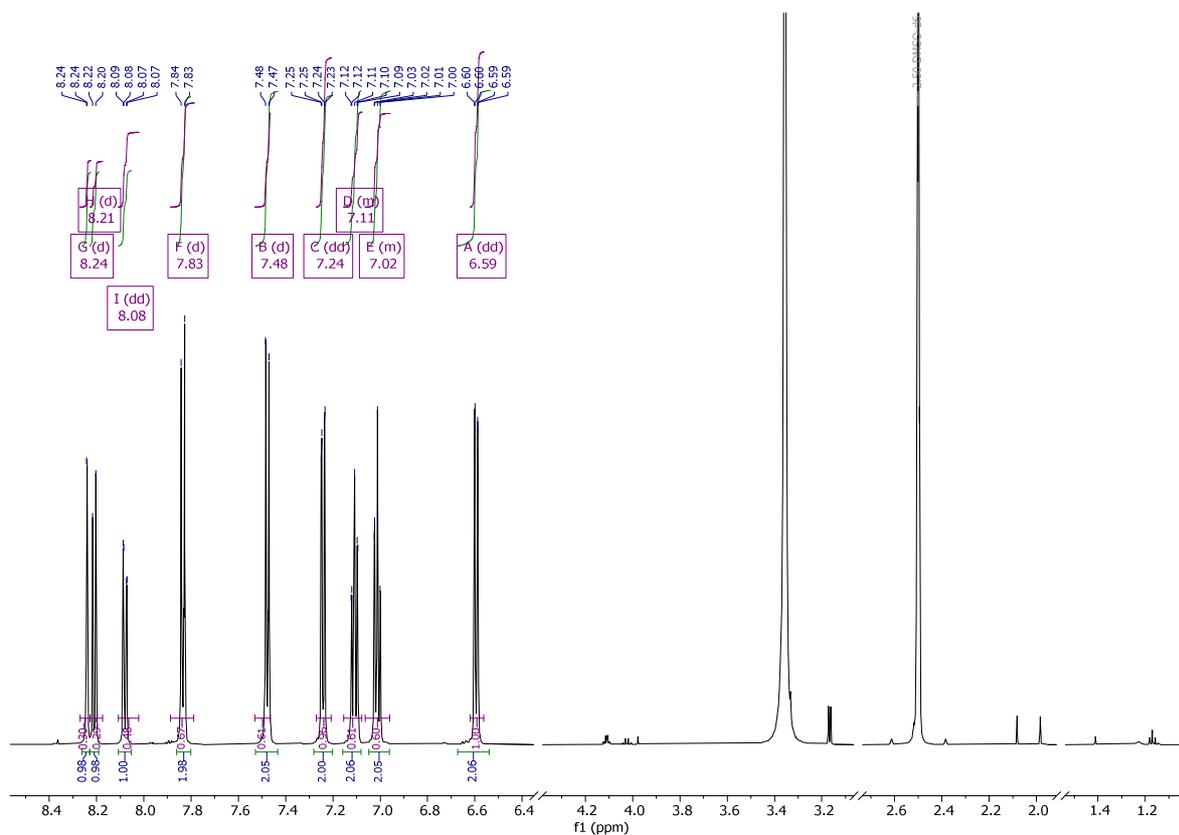
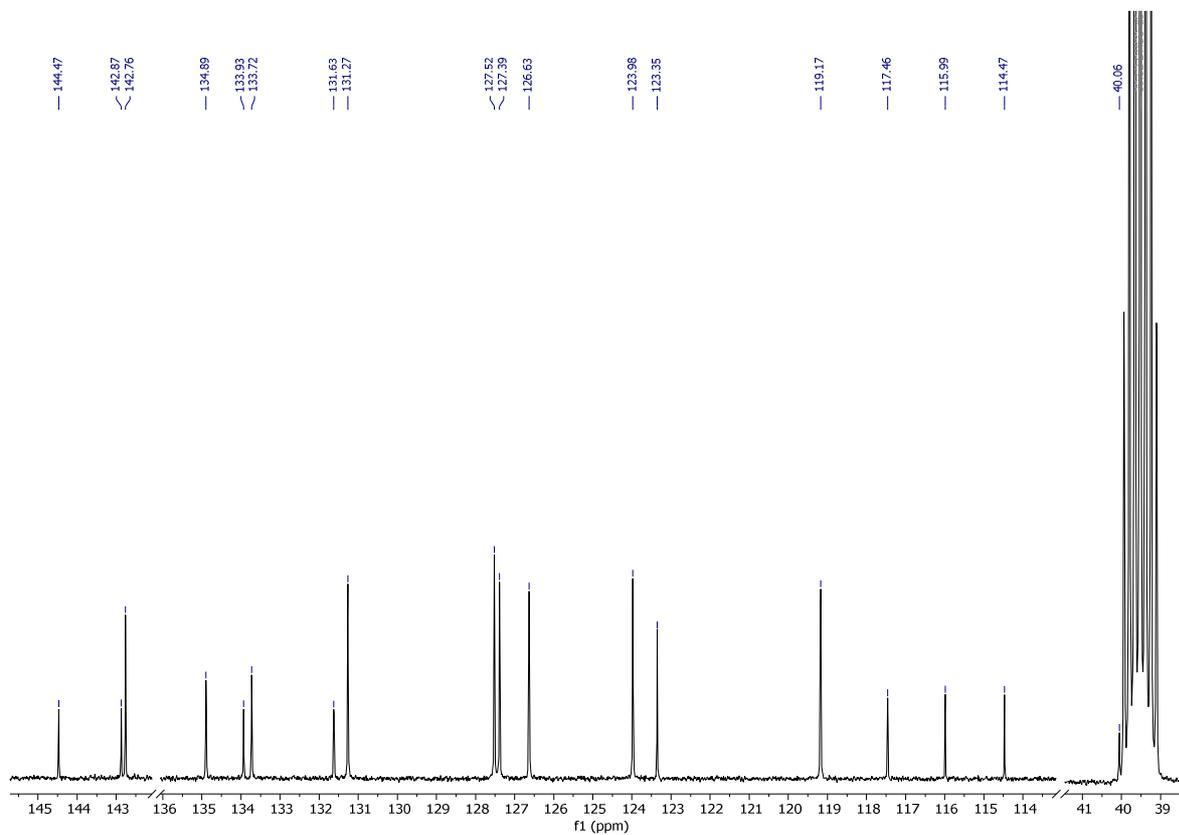
4.4.18 4'-Brom-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (**9b**)Abbildung 185. ¹H-NMR-Spektrum von **9b** in DMSO-d₆ ($T = 298$ K, 600 MHz).Abbildung 186. ¹³C-NMR-Spektrum von **9b** in DMSO-d₆ ($T = 298$ K, 150 MHz).

4.4.20 3-Brom-10H-phenothiazin (10b)

Abbildung 187. ^1H -NMR-Spektrum von **10b** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 600 MHz).Abbildung 188. ^{13}C -NMR-Spektrum von **10b** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 150 MHz).

4.4.21 10-Methyl-10H-phenothiazin (10c)

Abbildung 189. ^1H -NMR-Spektrum von **10c** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 300 MHz).Abbildung 190. ^{13}C -NMR-Spektrum von **10c** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 75 MHz).

4.4.22 4'-(10H-Phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (**11a**)Abbildung 191. ^1H -NMR-Spektrum von **11a** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 600 MHz).Abbildung 192. ^{13}C -NMR-Spektrum von **11a** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 150 MHz).

4.3.23 4'-(5-Oxido-10H-phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (12)

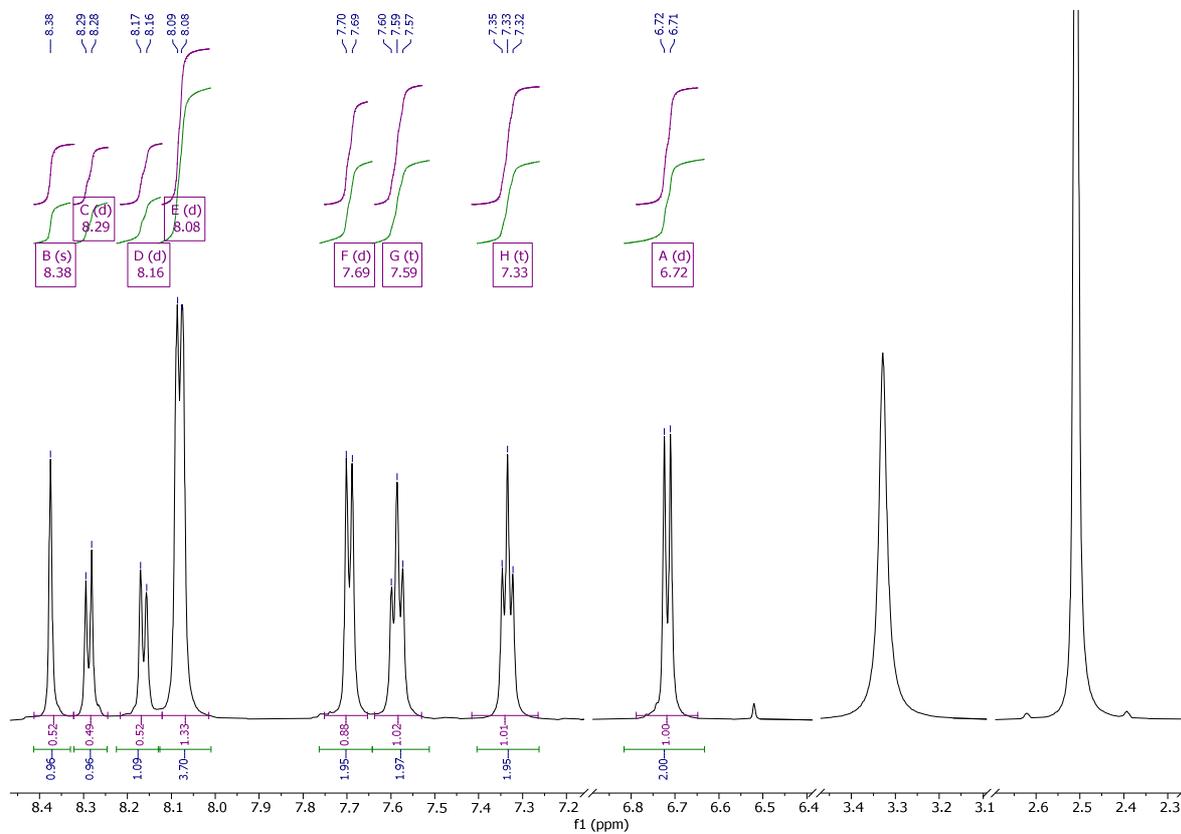


Abbildung 193. ^1H -NMR-Spektrum von **12** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 600 MHz).

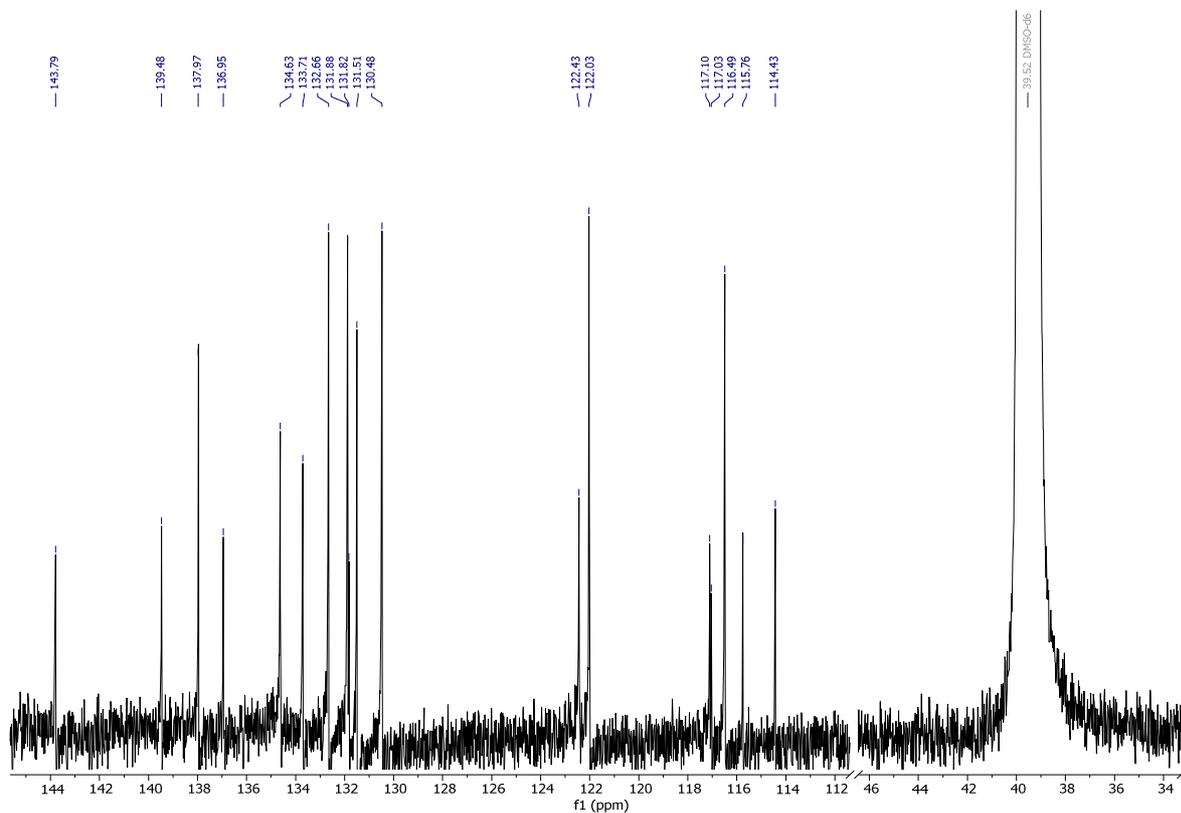


Abbildung 194. ^{13}C -NMR-Spektrum von **12** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 150 MHz).

4.2.24 4'-(3,7-Dibrom-10H-phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (**13a**)

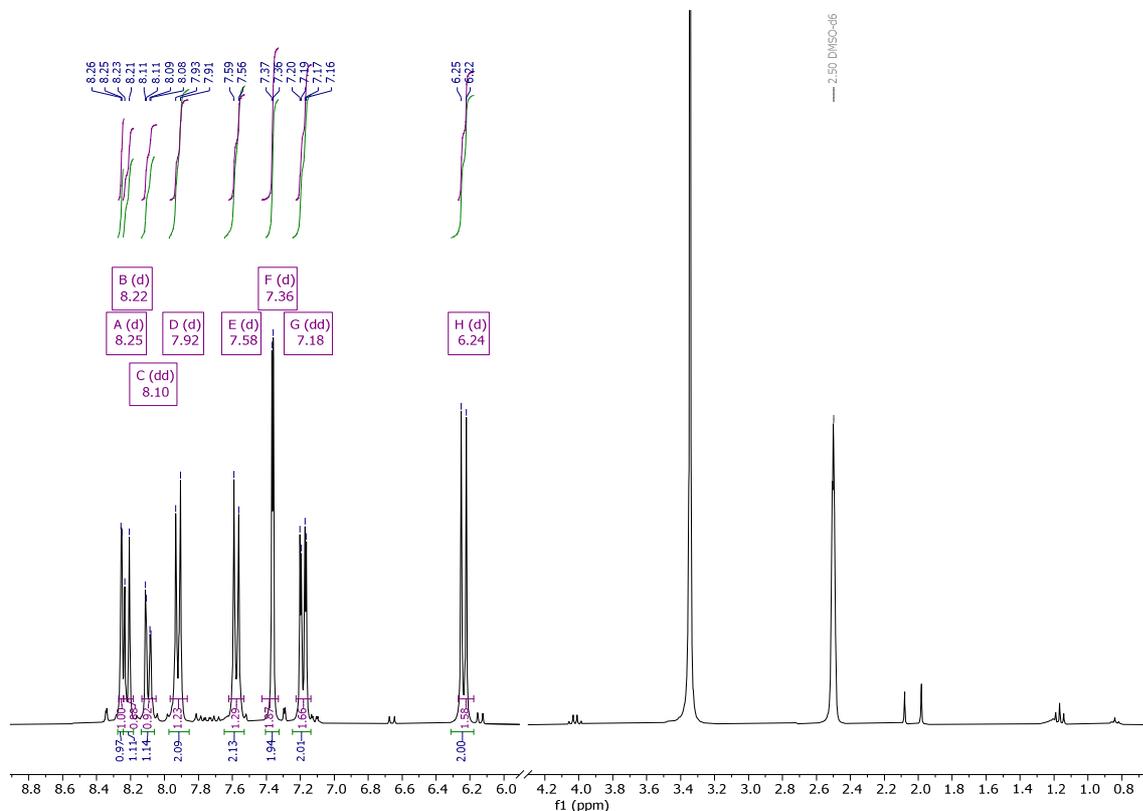


Abbildung 195. ^1H -NMR-Spektrum von **13a** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 300 MHz).

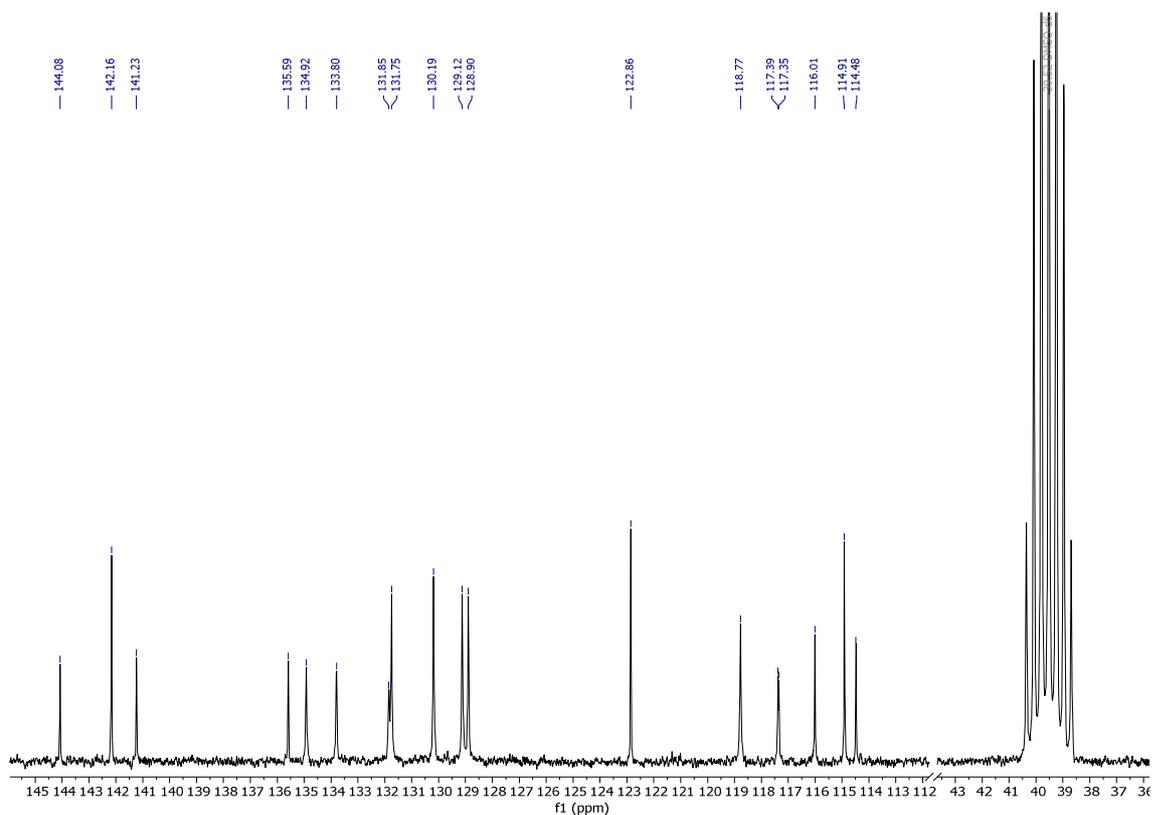
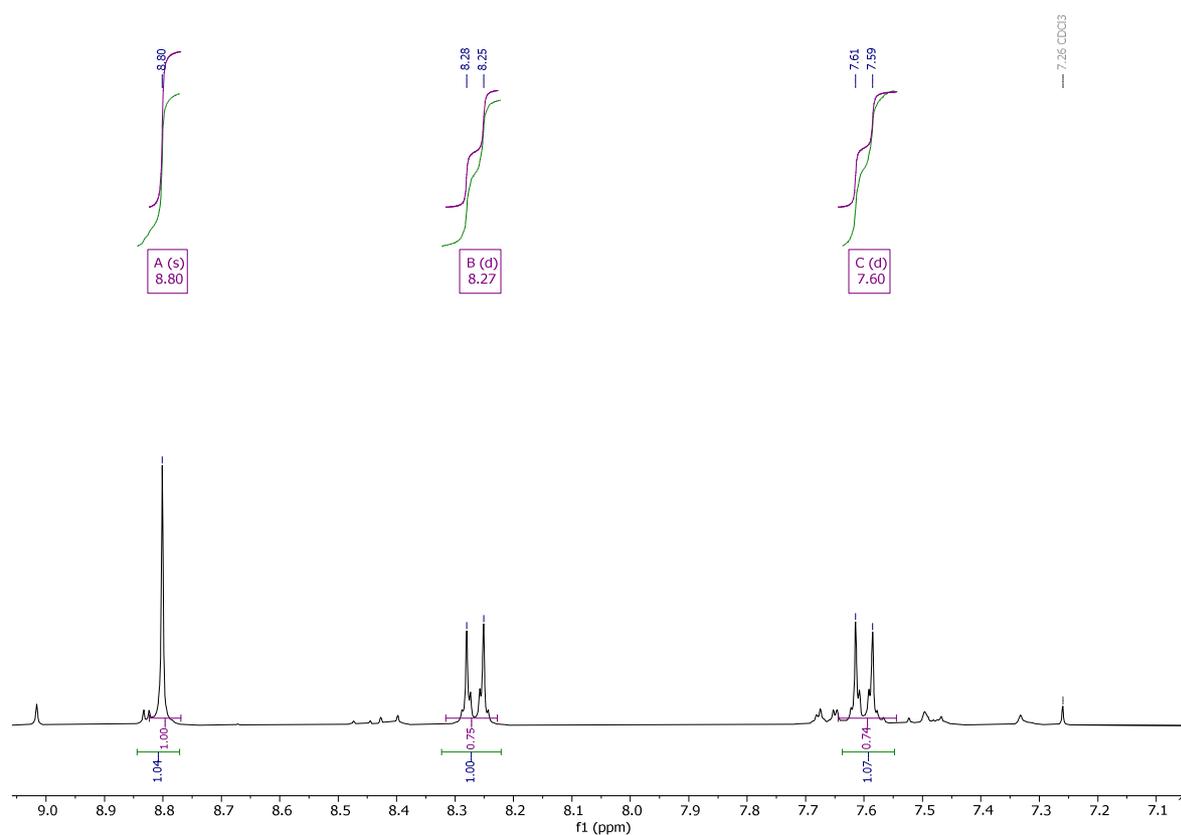
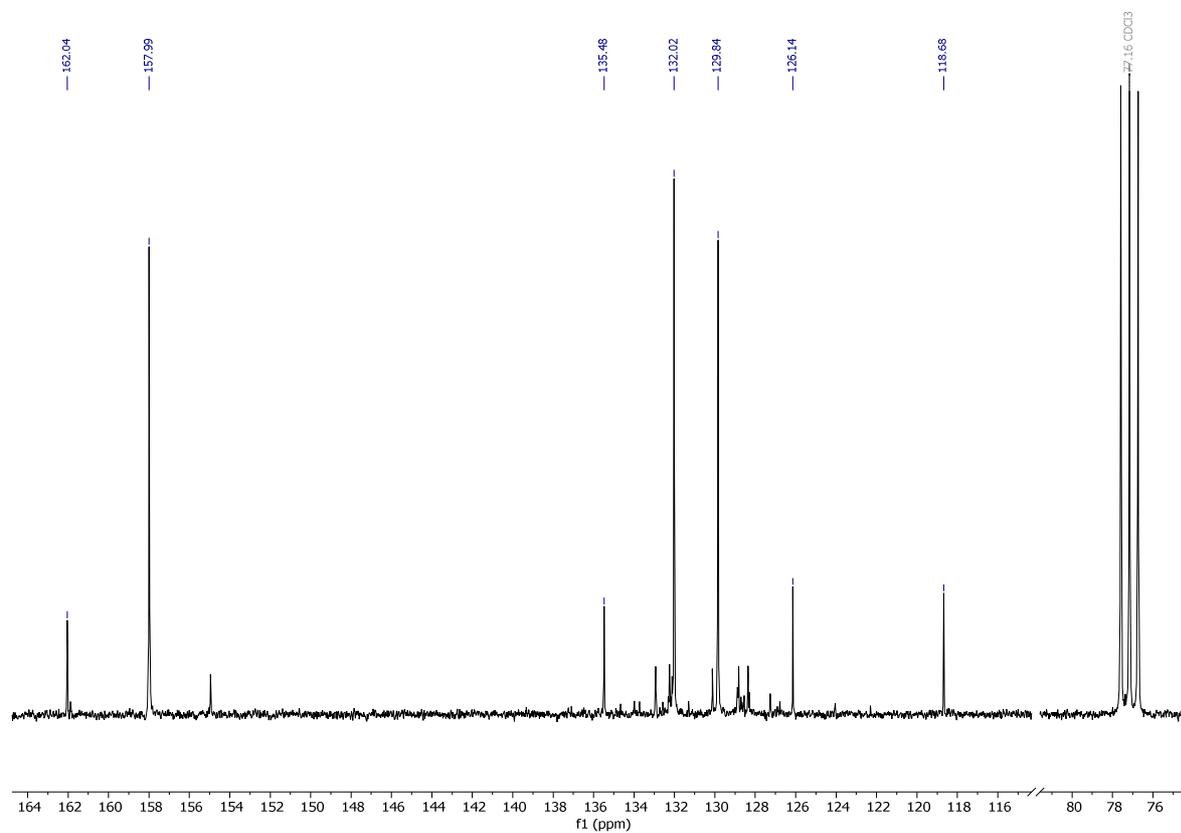
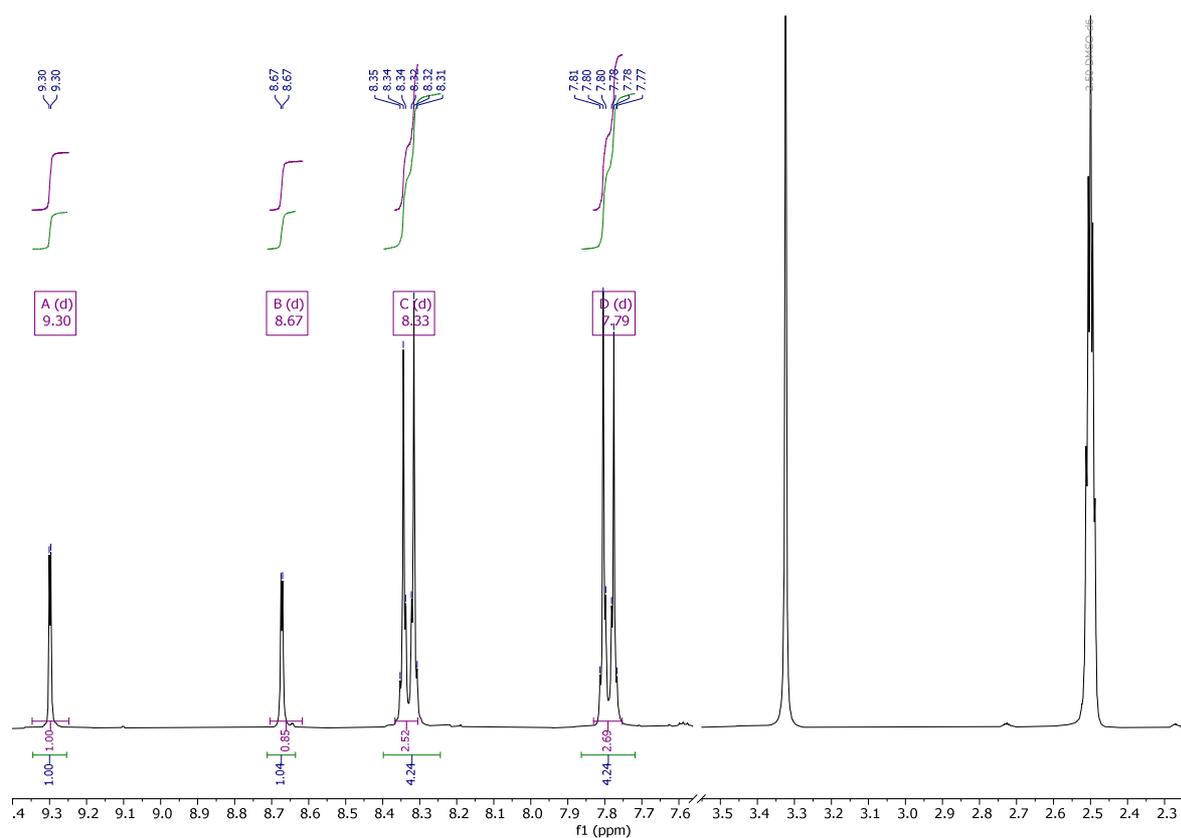
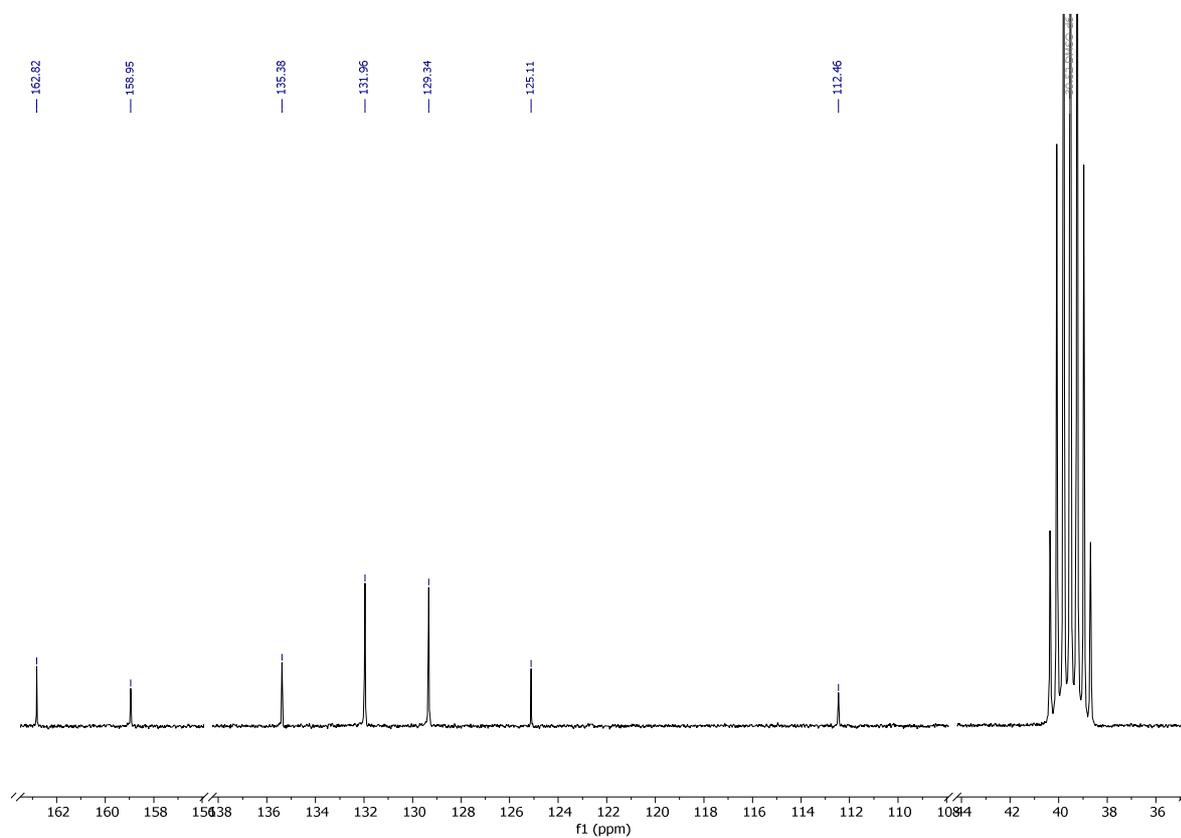


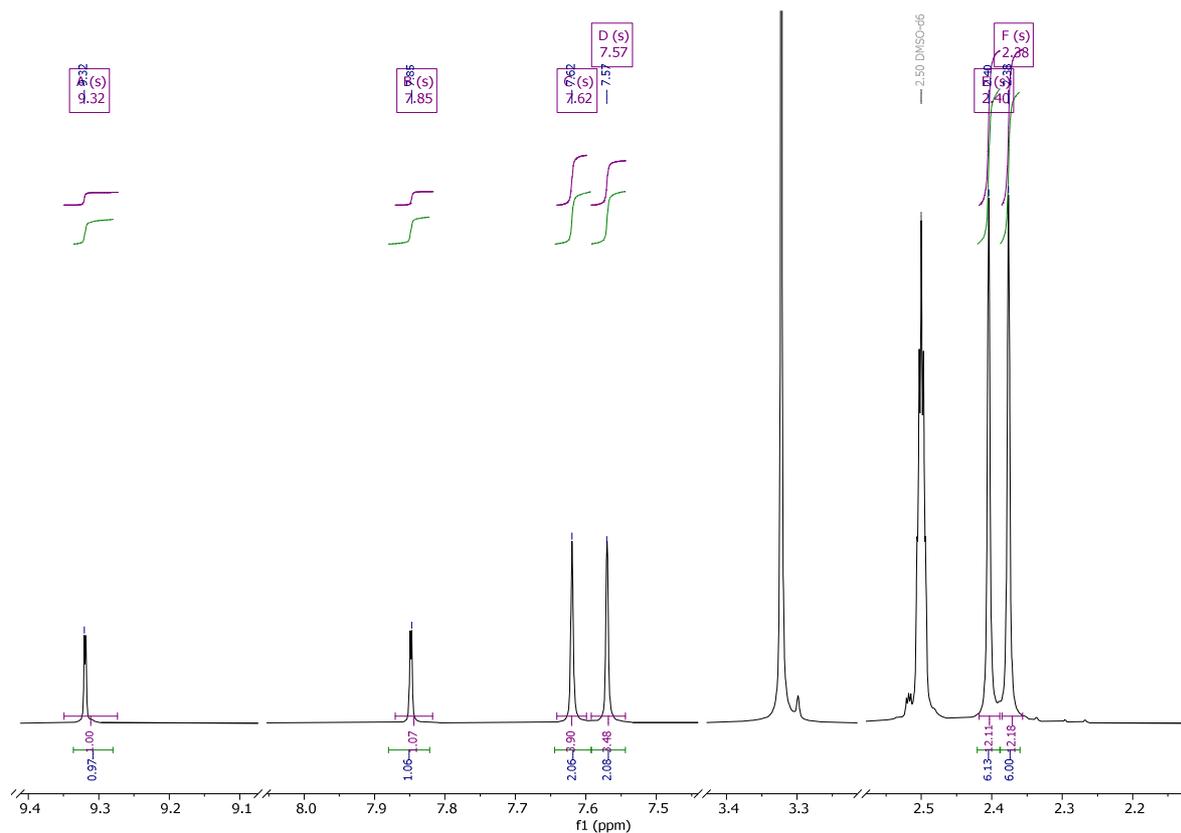
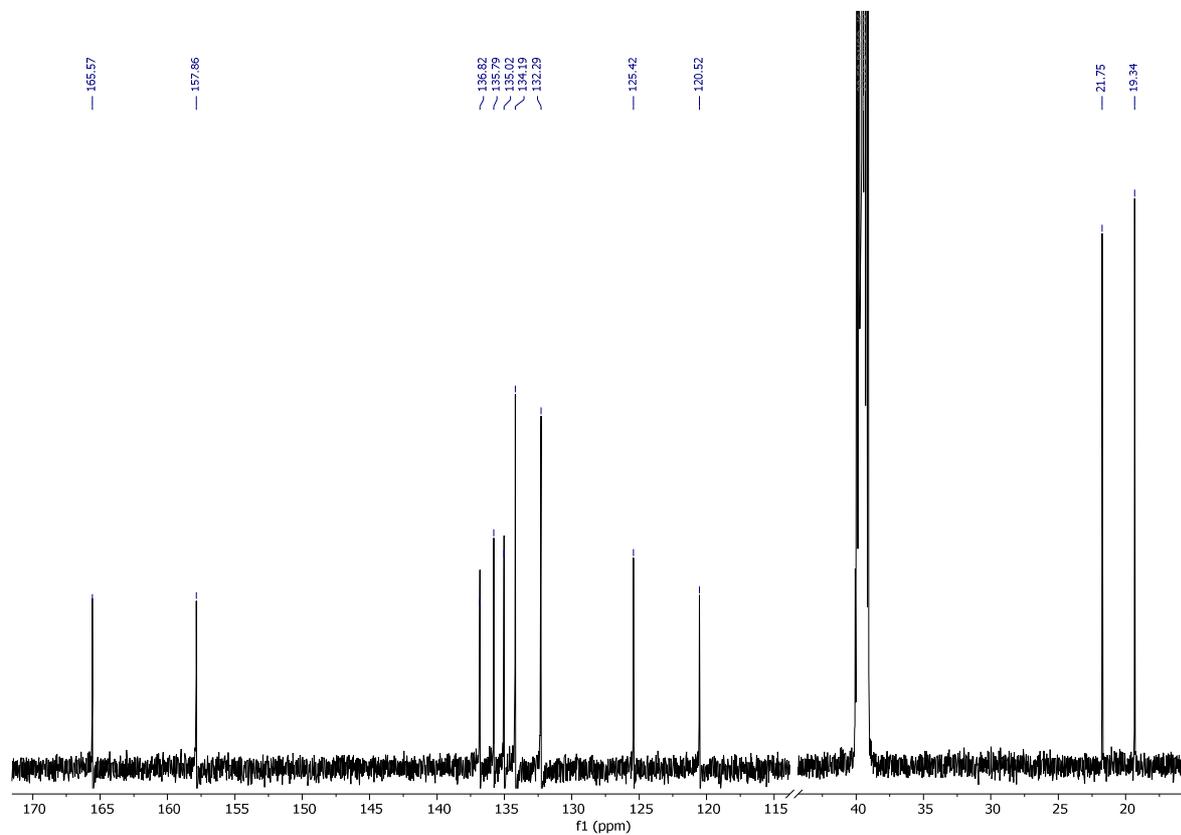
Abbildung 196. ^{13}C -NMR-Spektrum von **13a** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 75 MHz).

4.4.19 2-Brom-5-(4-bromphenyl)pyrimidin (14)

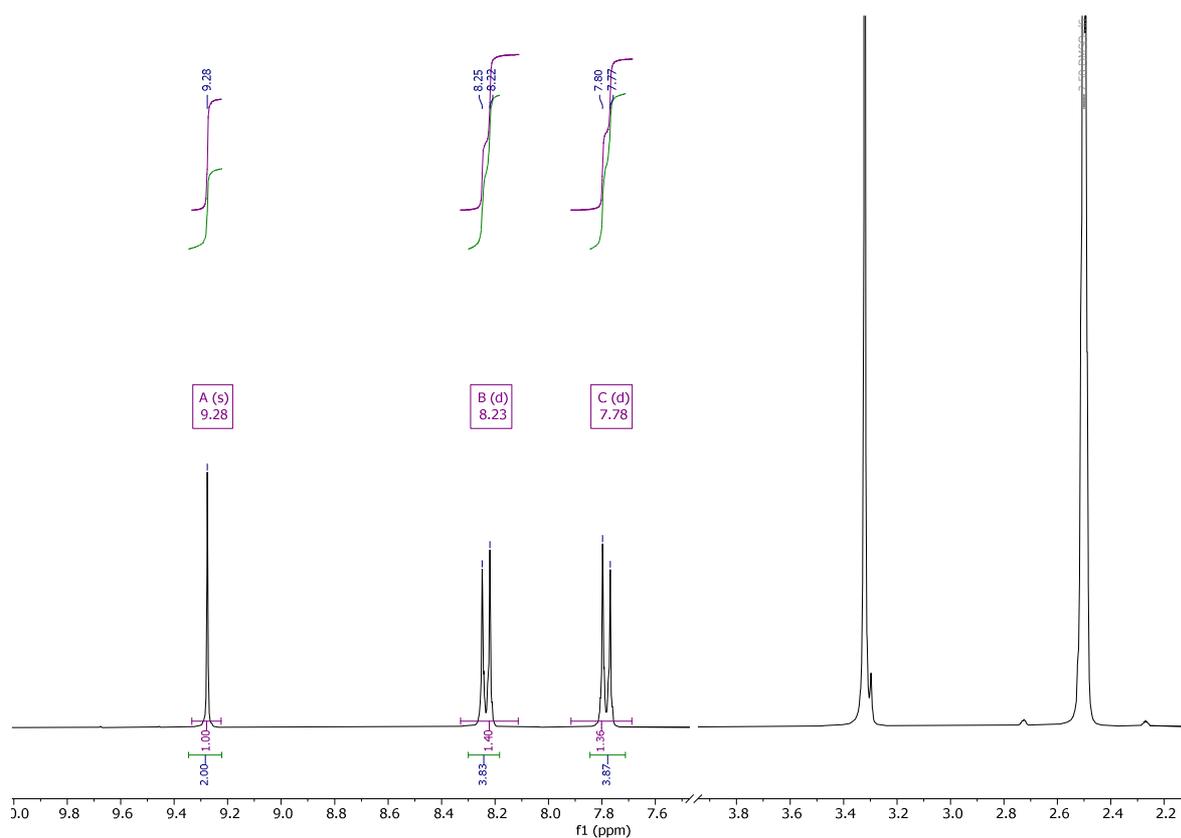
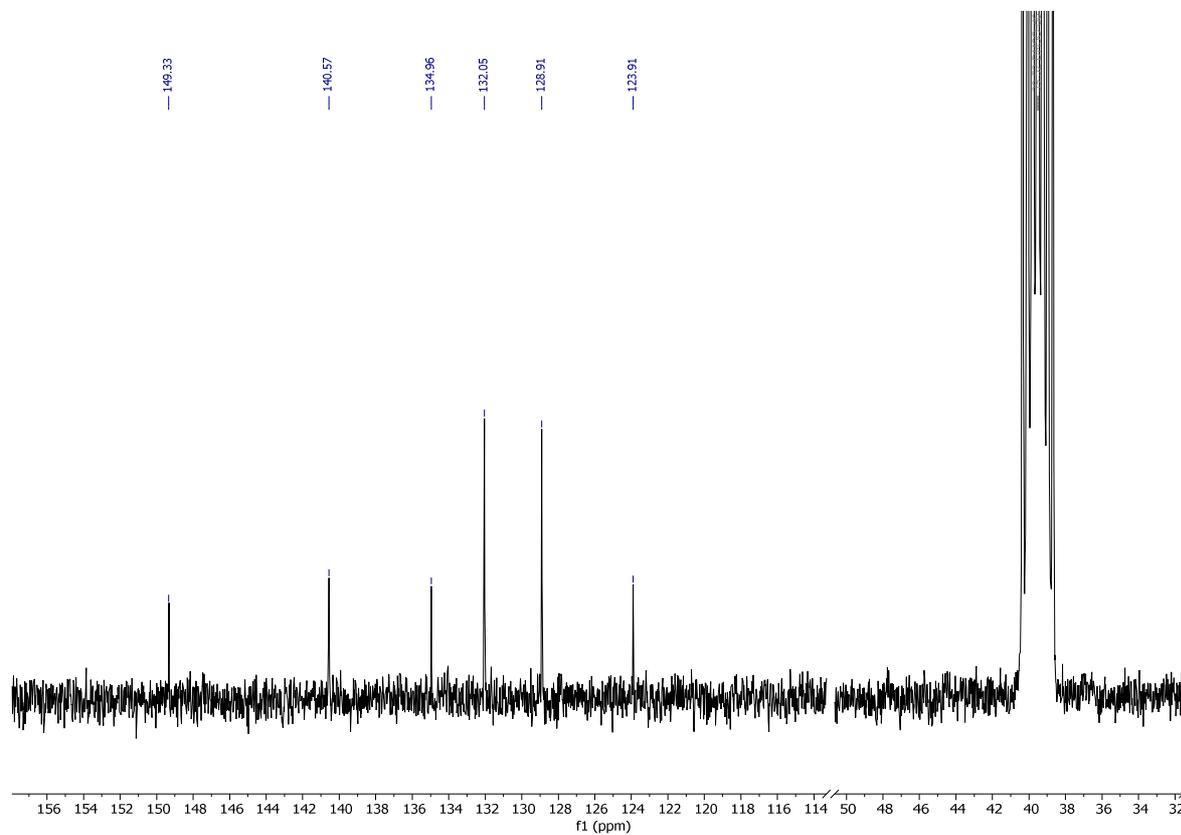
Abbildung 197. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9c** in CDCl_3 ($T = 298\text{ K}$, 300 MHz).Abbildung 198. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **9c** in CDCl_3 ($T = 298\text{ K}$, 75 MHz).

4.4.25 4,6-Bis(4-bromphenyl)pyrimidin (16a)

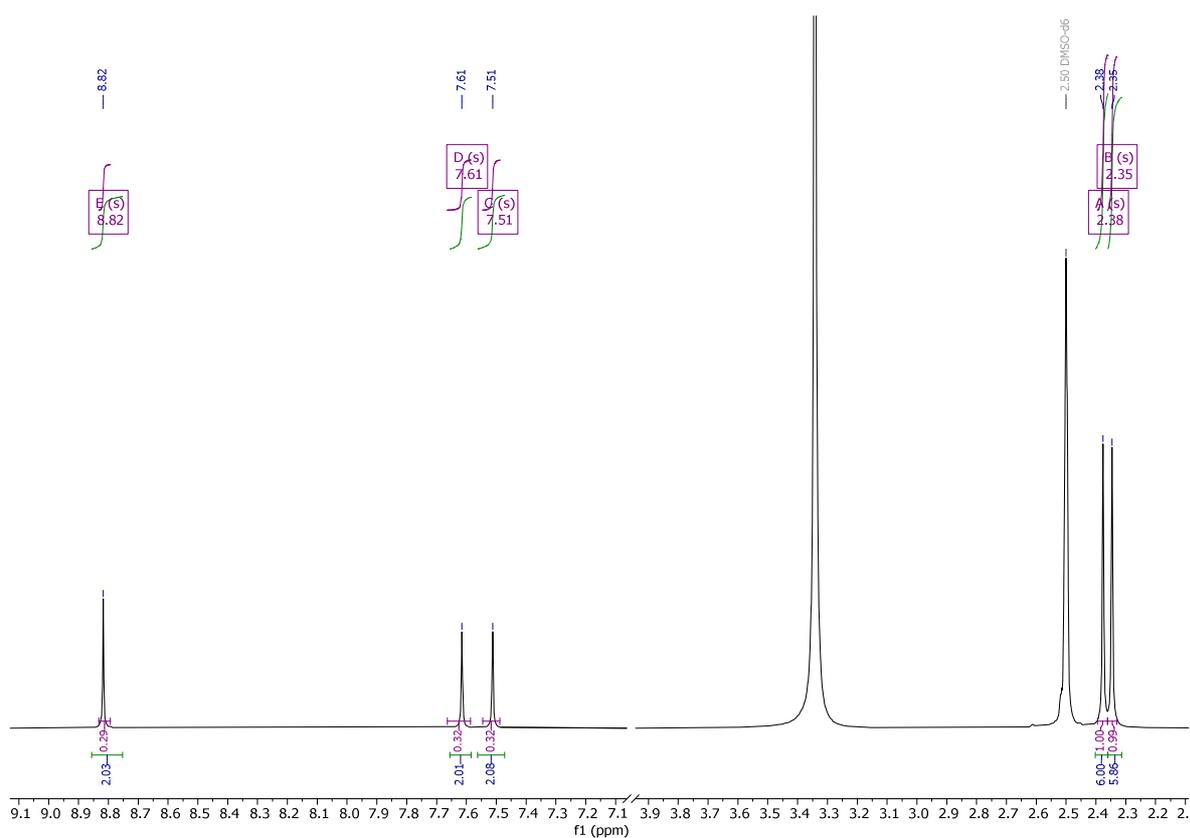
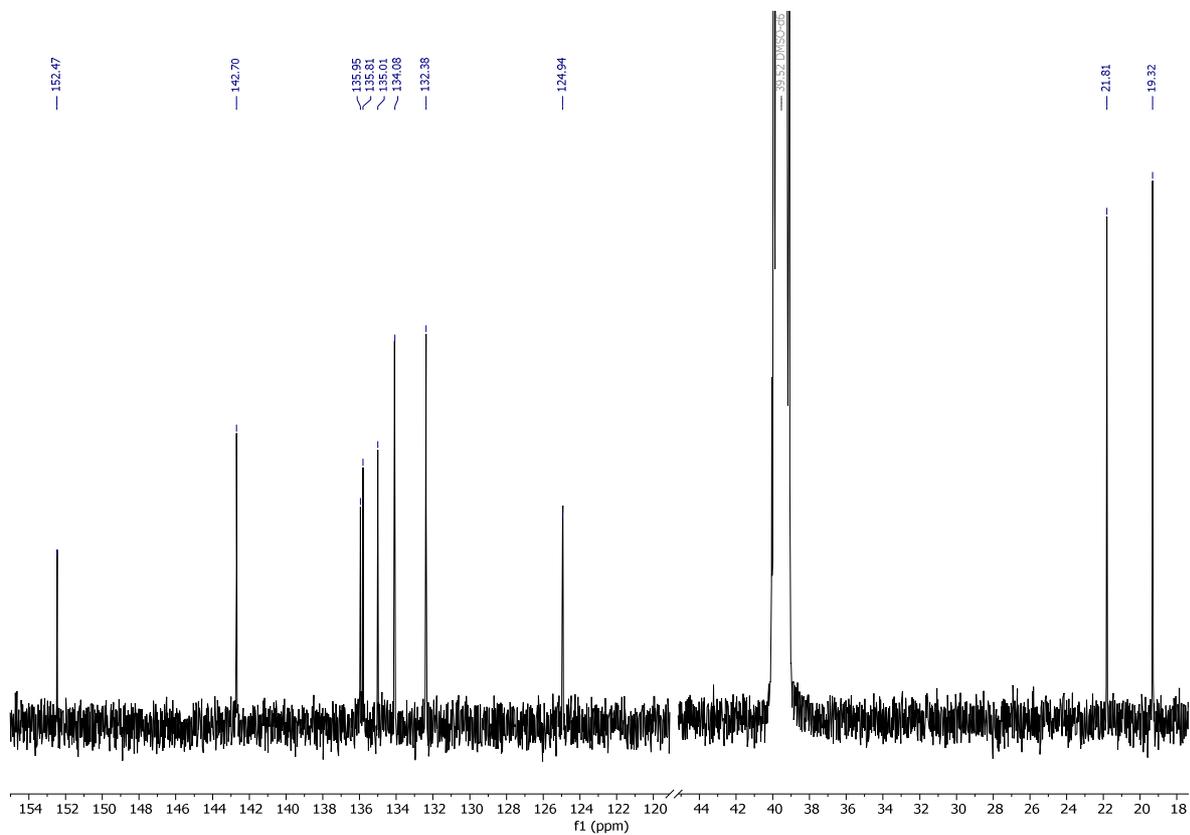
Abbildung 199. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16a** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 300 MHz).Abbildung 200. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **16a** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 75 MHz).

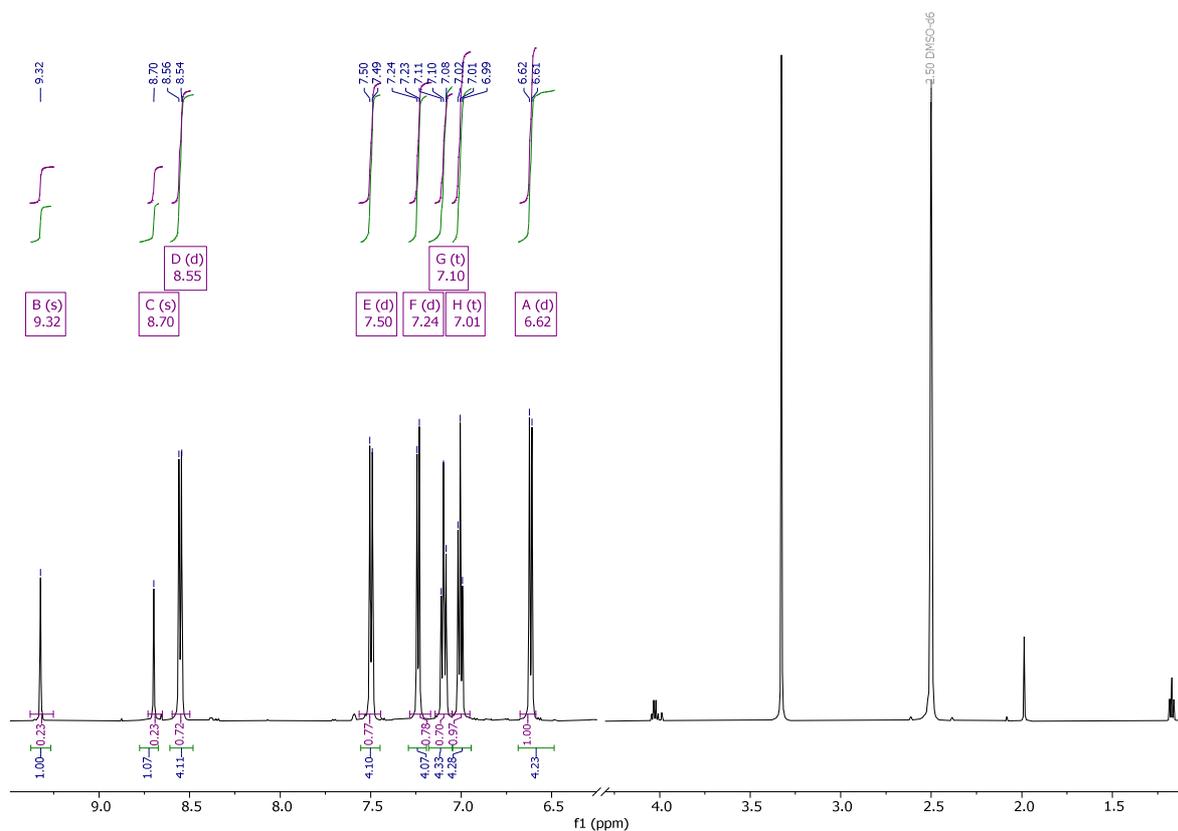
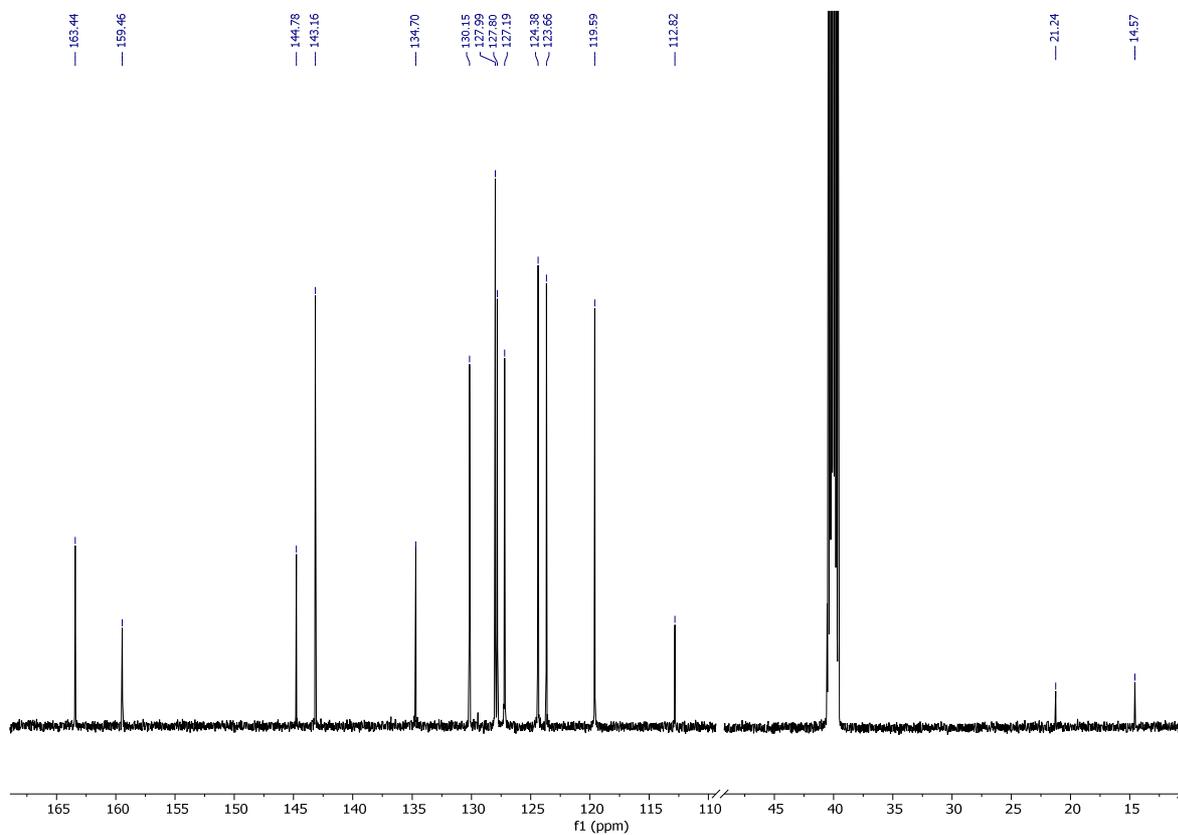
4.4.26 4,6-Bis(4-brom-2,5-dimethylphenyl)pyrimidin (**16b**)Abbildung 201. ¹H-NMR-Spektrum von **16b** in DMSO-d₆ ($T = 298$ K, 600 MHz).Abbildung 202. ¹³C-NMR-Spektrum von **16b** in DMSO-d₆ ($T = 298$ K, 150 MHz).

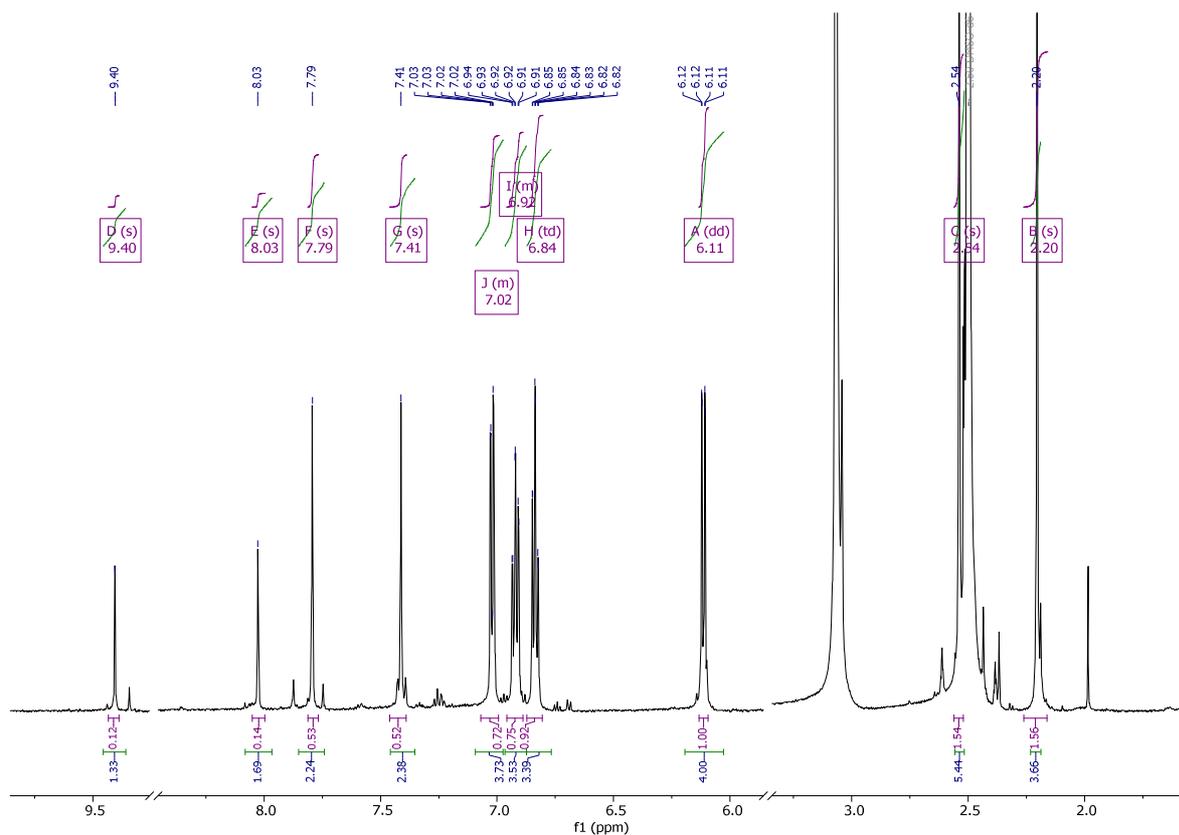
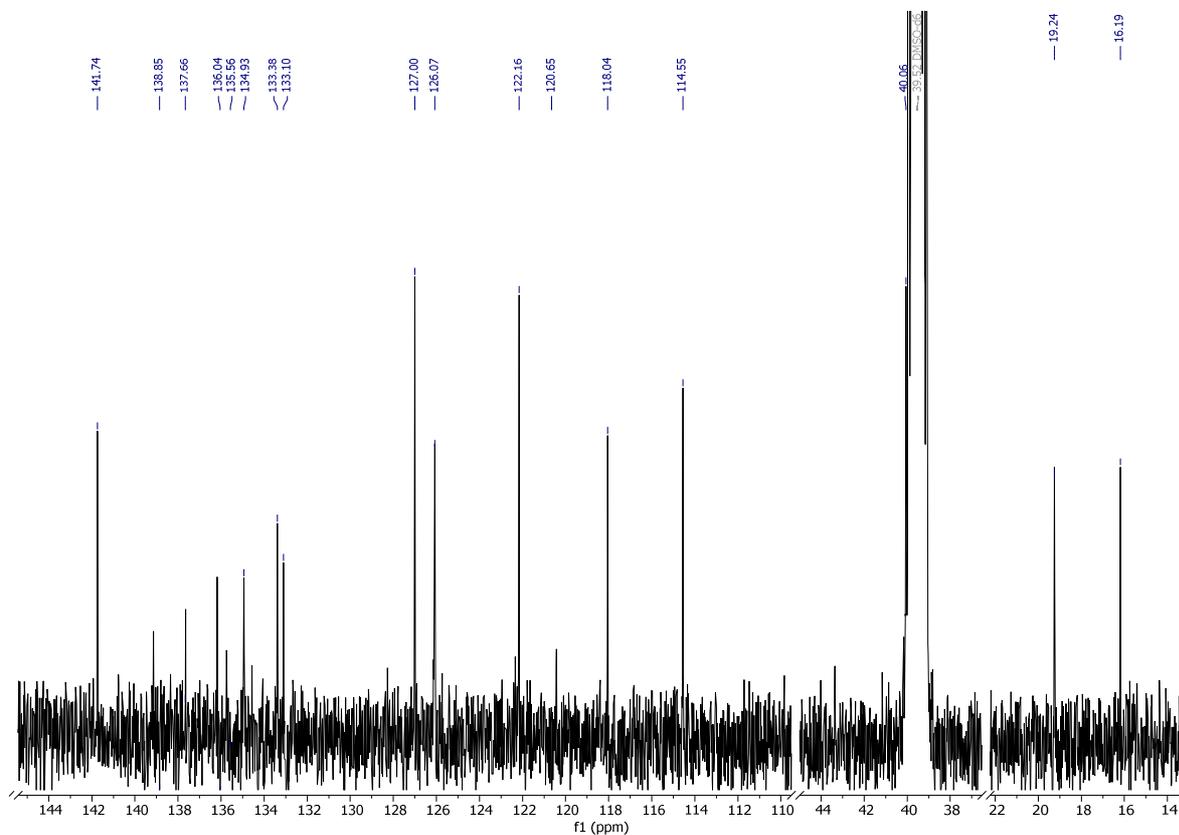
4.4.27 4,6-Bis(4-bromphenyl)pyrazin (17a)

Abbildung 203. ¹H-NMR-Spektrum von 17a in DMSO-d₆ (T = 298 K, 300 MHz).Abbildung 204. ¹³C-NMR-Spektrum von 17a in DMSO-d₆ (T = 298 K, 75 MHz).

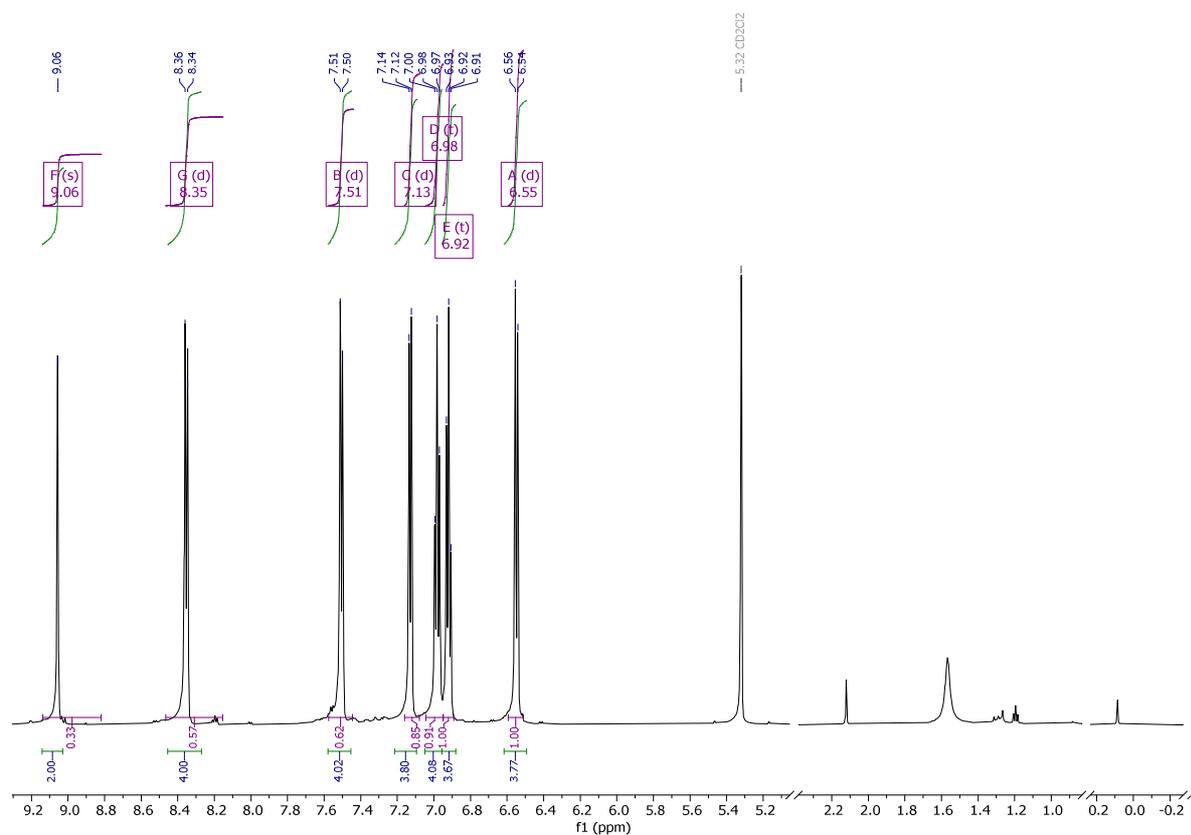
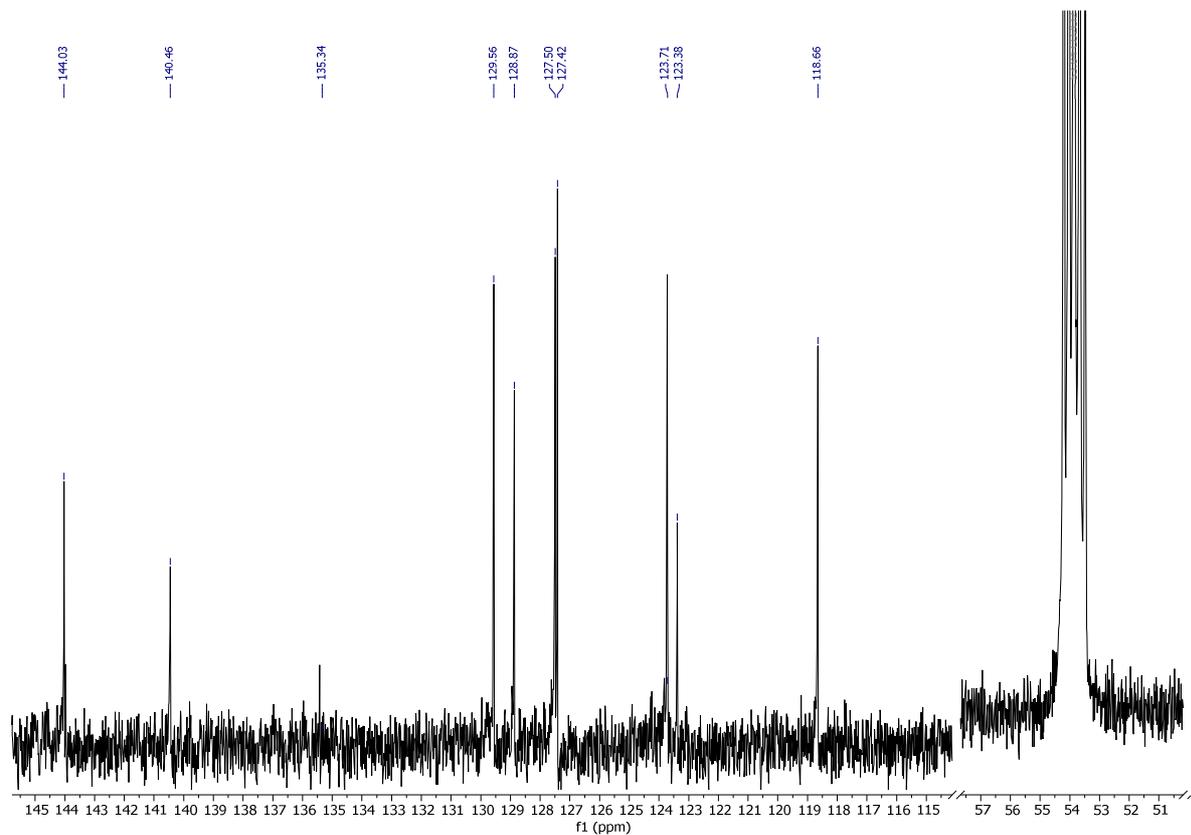
4.4.28 4,6-Bis(4-brom-2,5-dimethylphenyl)pyrazin (17b)

Abbildung 205. ¹H-NMR-Spektrum von 17b in DMSO-d₆ (T = 298 K, 600 MHz).Abbildung 206. ¹³C-NMR-Spektrum von 17b in DMSO-d₆ (T = 298 K, 150 MHz).

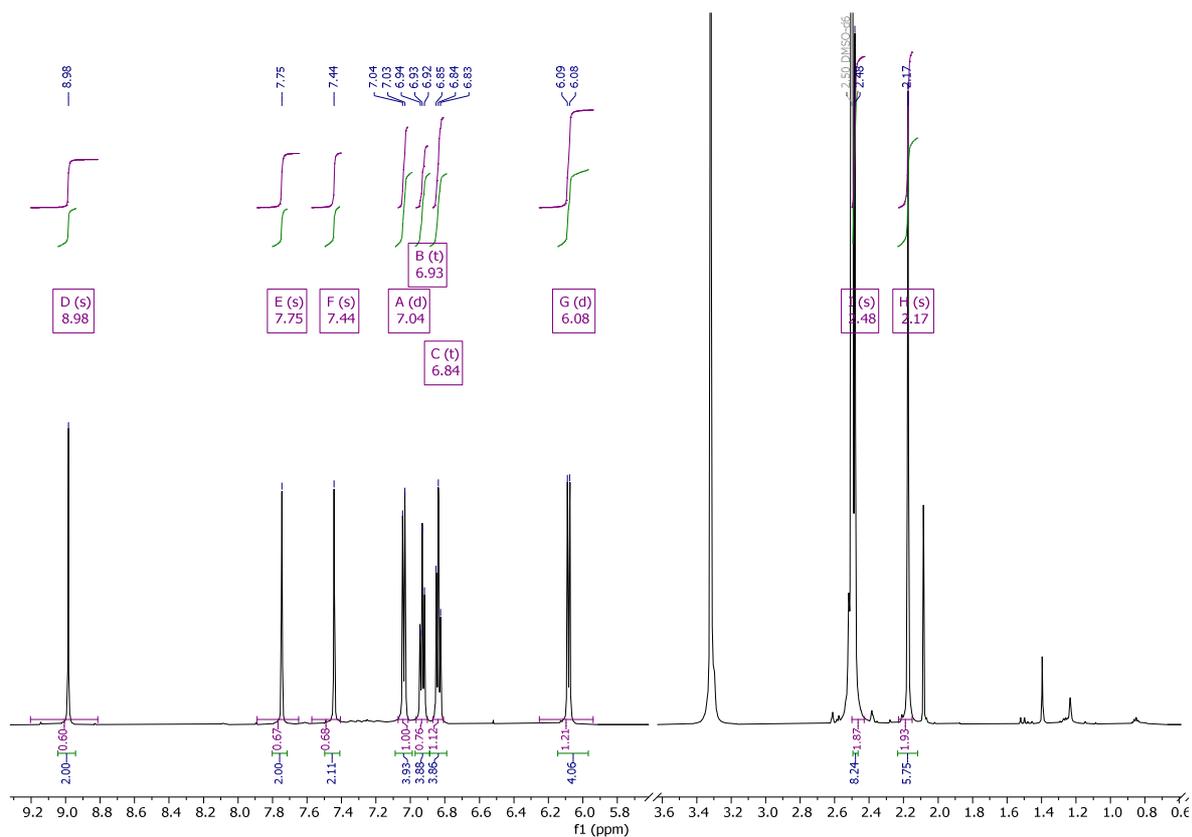
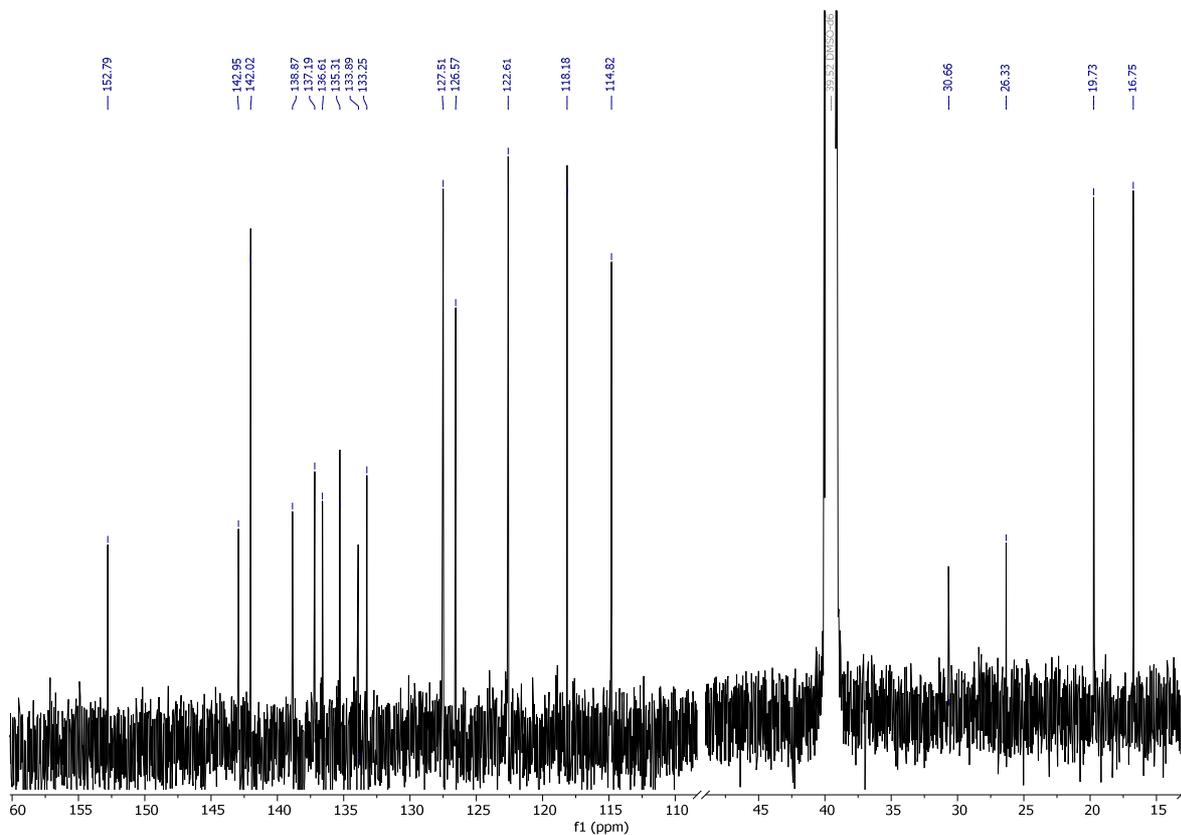
4.4.29 4,6-Bis(4-(10H-phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrimidin (**18a**)Abbildung 207. ¹H-NMR-Spektrum von **18a** in DMSO-d₆ (*T* = 298 K, 600 MHz).Abbildung 208. ¹³C-NMR-Spektrum von **18a** in DMSO-d₆ (*T* = 298 K, 150 MHz).

4.4.31 2,6-Bis(2,5-dimethyl-4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrimidin (**18b**)Abbildung 209. ¹H-NMR-Spektrum von **18b** in DMSO-d₆ (*T* = 353 K, 600 MHz).Abbildung 210. ¹³C-NMR-Spektrum von **18b** in DMSO-d₆ (*T* = 353 K, 150 MHz).

4.4.30 2,6-Bis(4-(10H-phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrazin (19a)

Abbildung 211. ¹H-NMR-Spektrum von **19a** in CDCl₃ ($T = 298$ K, 600 MHz).Abbildung 212. ¹³C-NMR-Spektrum von **19a** in CDCl₃ ($T = 298$ K, 150 MHz).

4.4.32 2,6-Bis(2,5-dimethyl-4-(10H-phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrazin (19b)

Abbildung 213. ^1H -NMR-Spektrum von **19b** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 600 MHz).Abbildung 214. ^{13}C -NMR-Spektrum von **19b** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 150 MHz).

4.4.33 10,10'-(Pyrimidin-4,6-diylbis(4,1-phenylen))bis(10H-phenothiazin 5-oxid) (20)

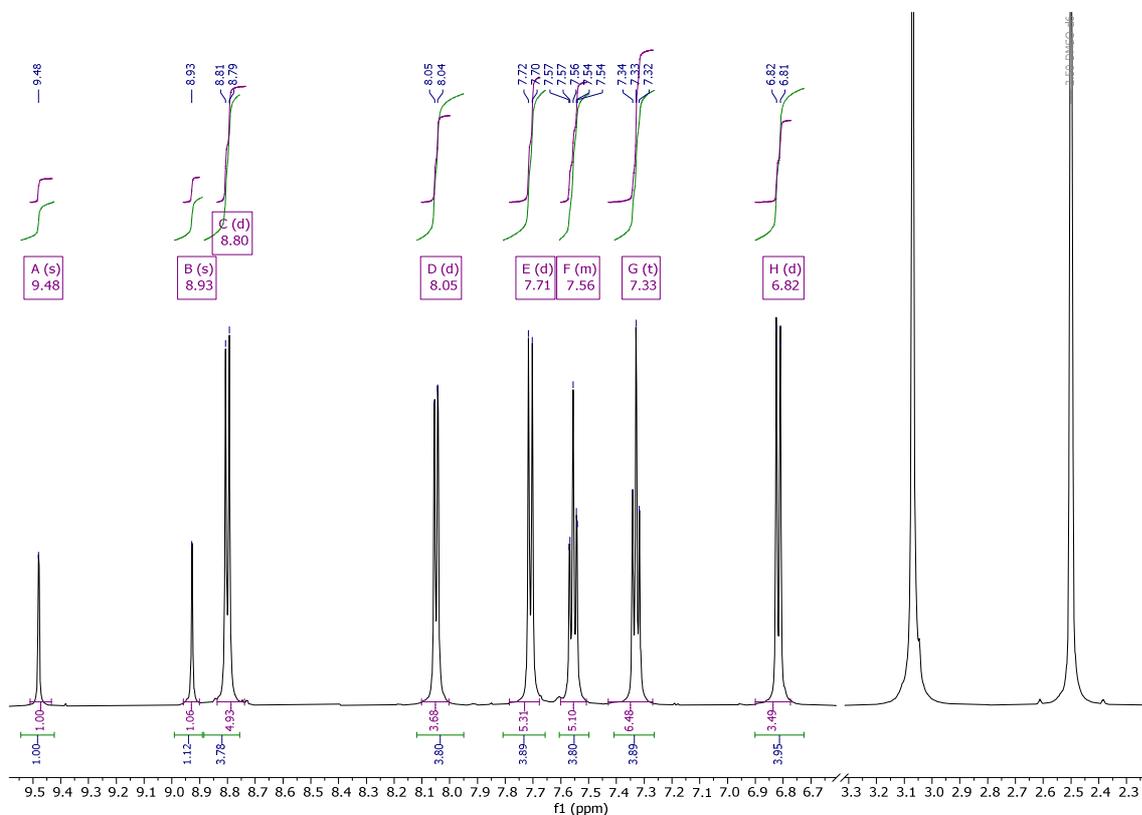


Abbildung 215. ¹H-NMR-Spektrum von **20** in DMSO-d₆ ($T = 298$ K, 600 MHz).

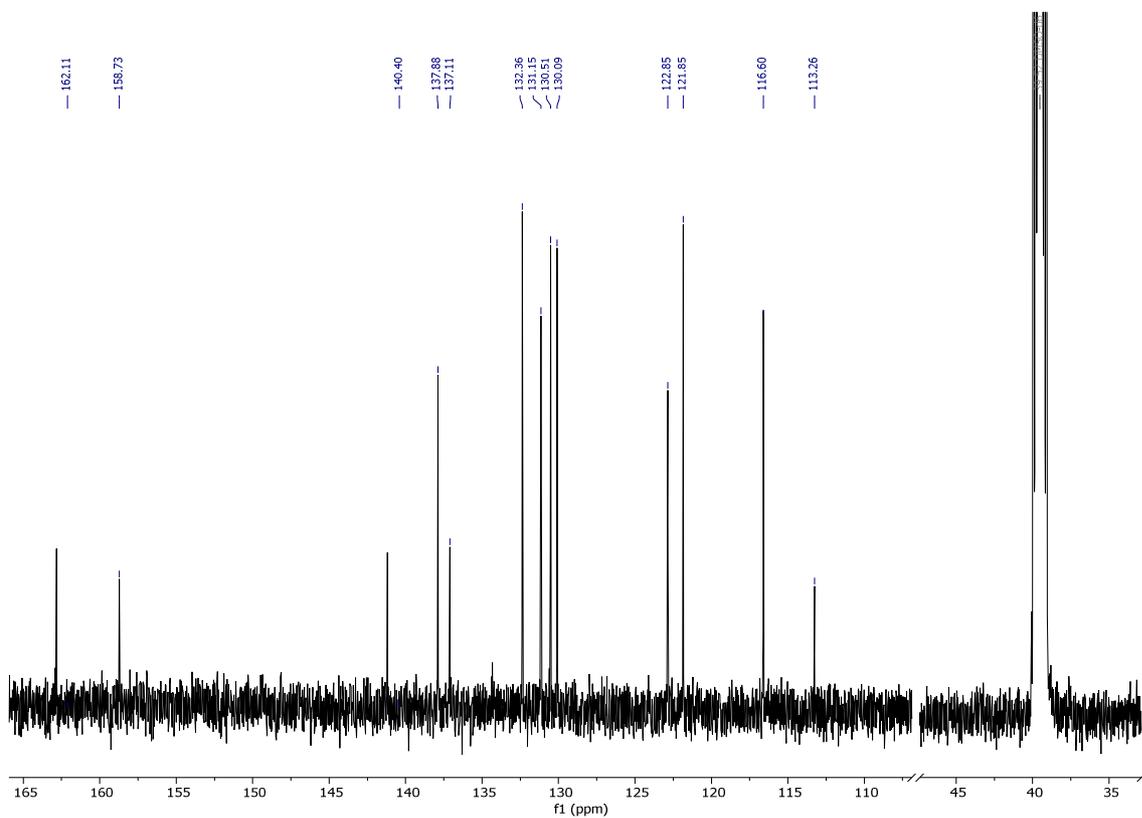
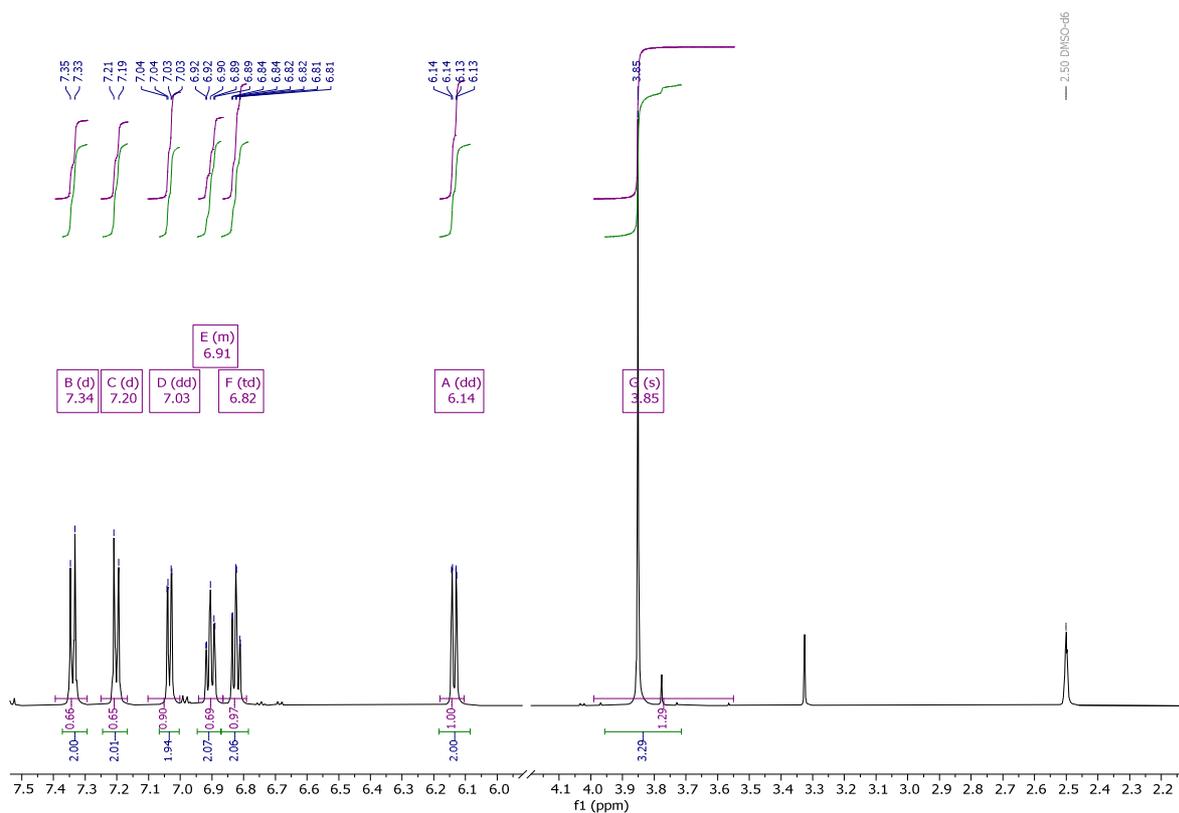
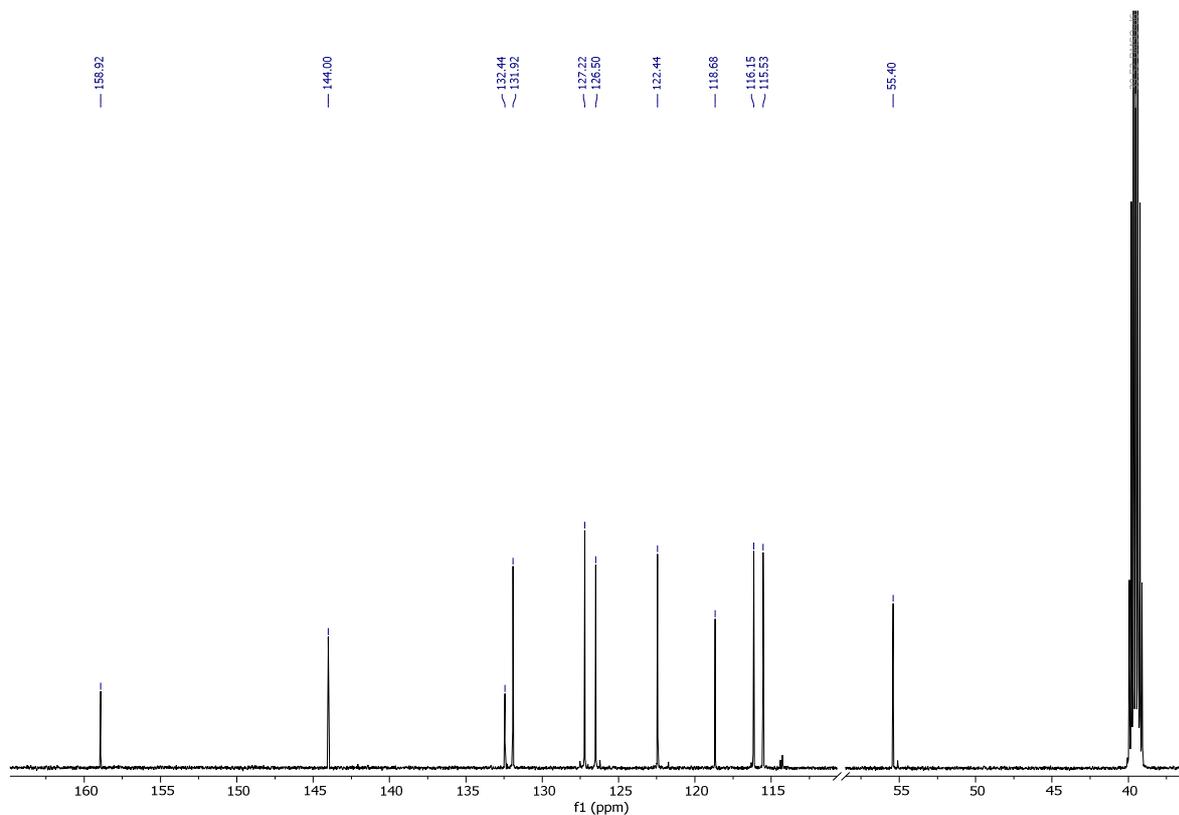
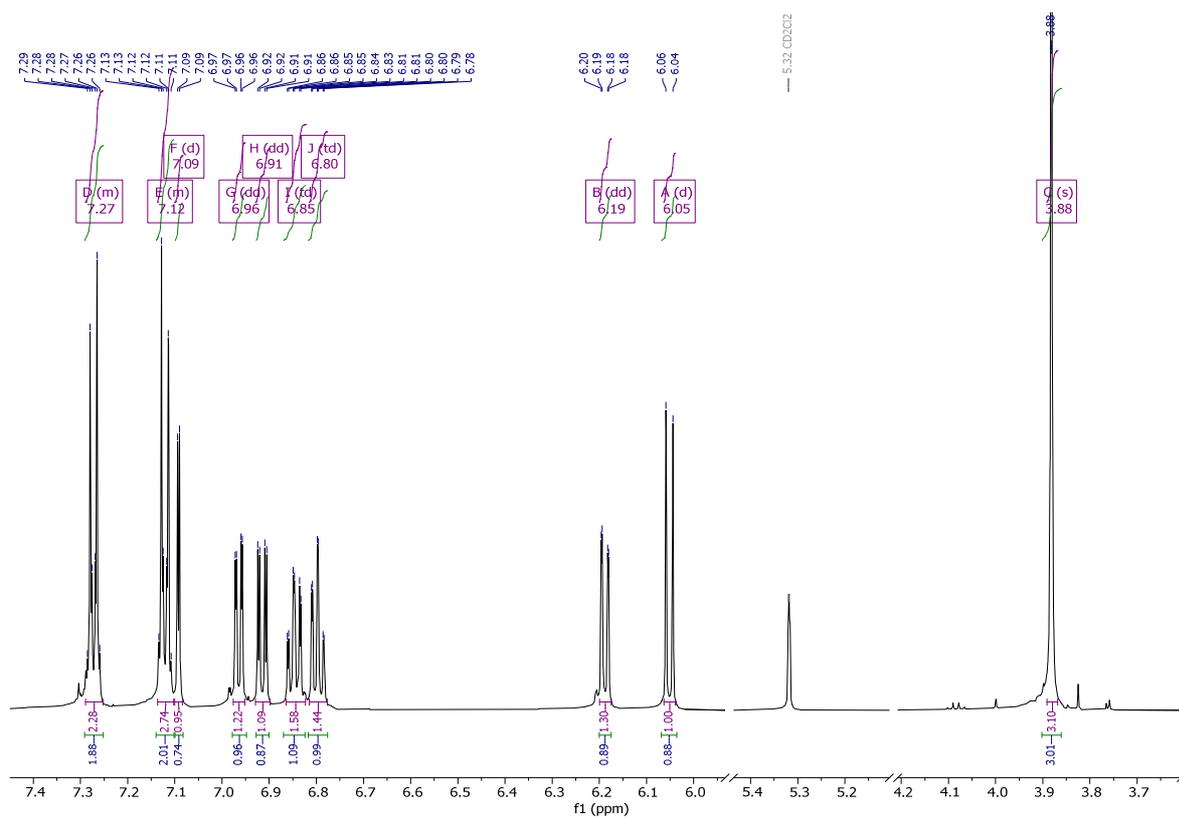
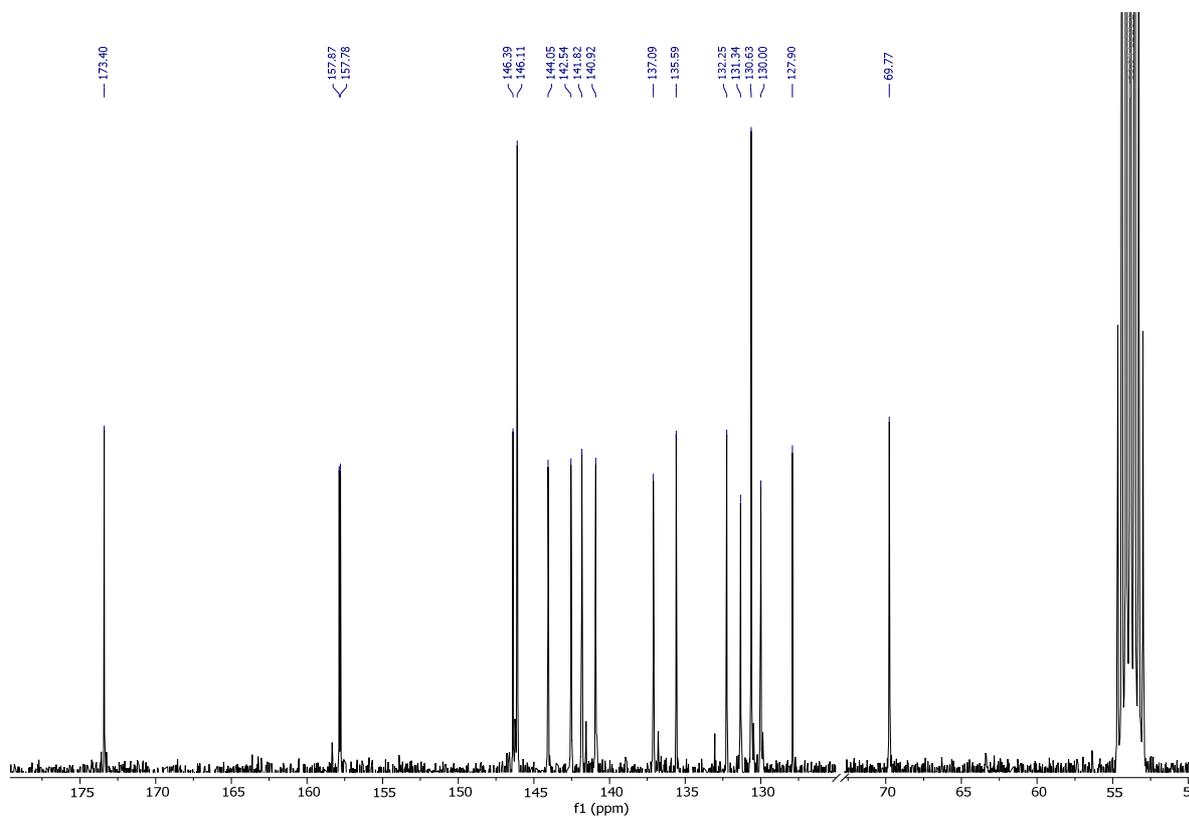
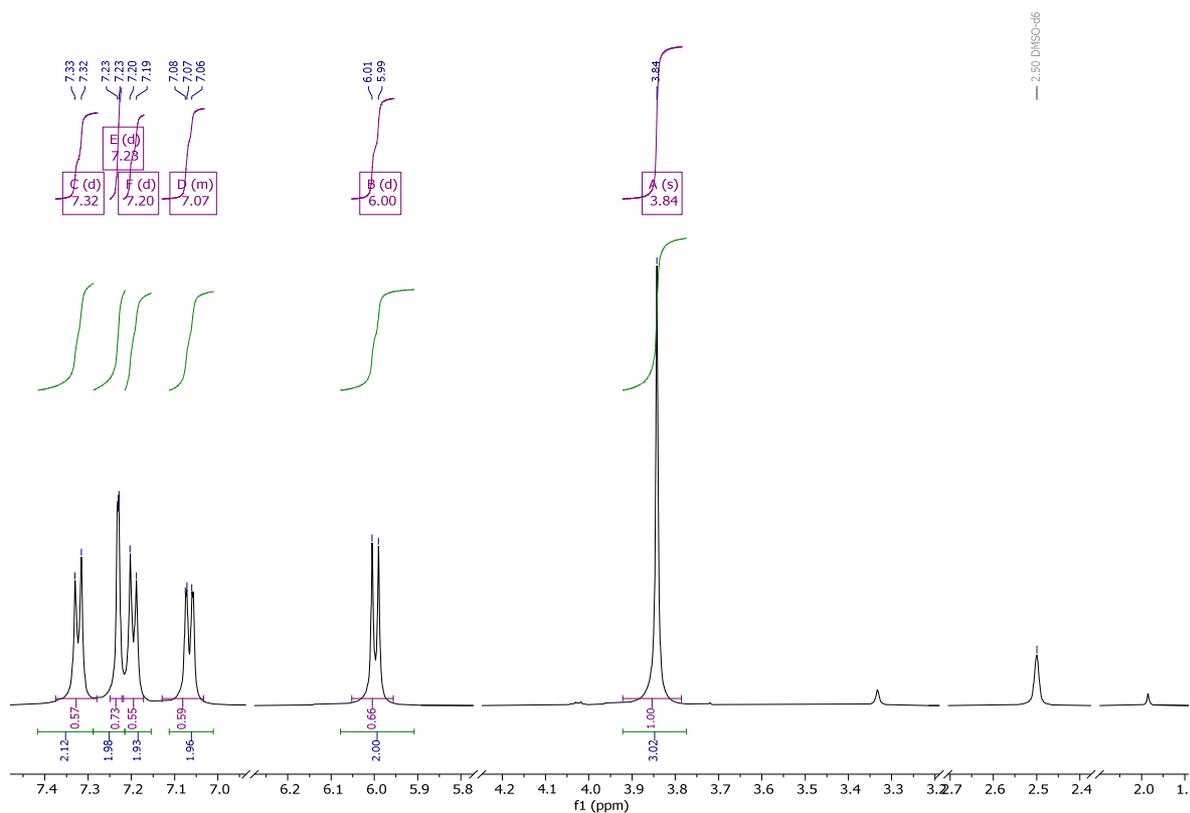
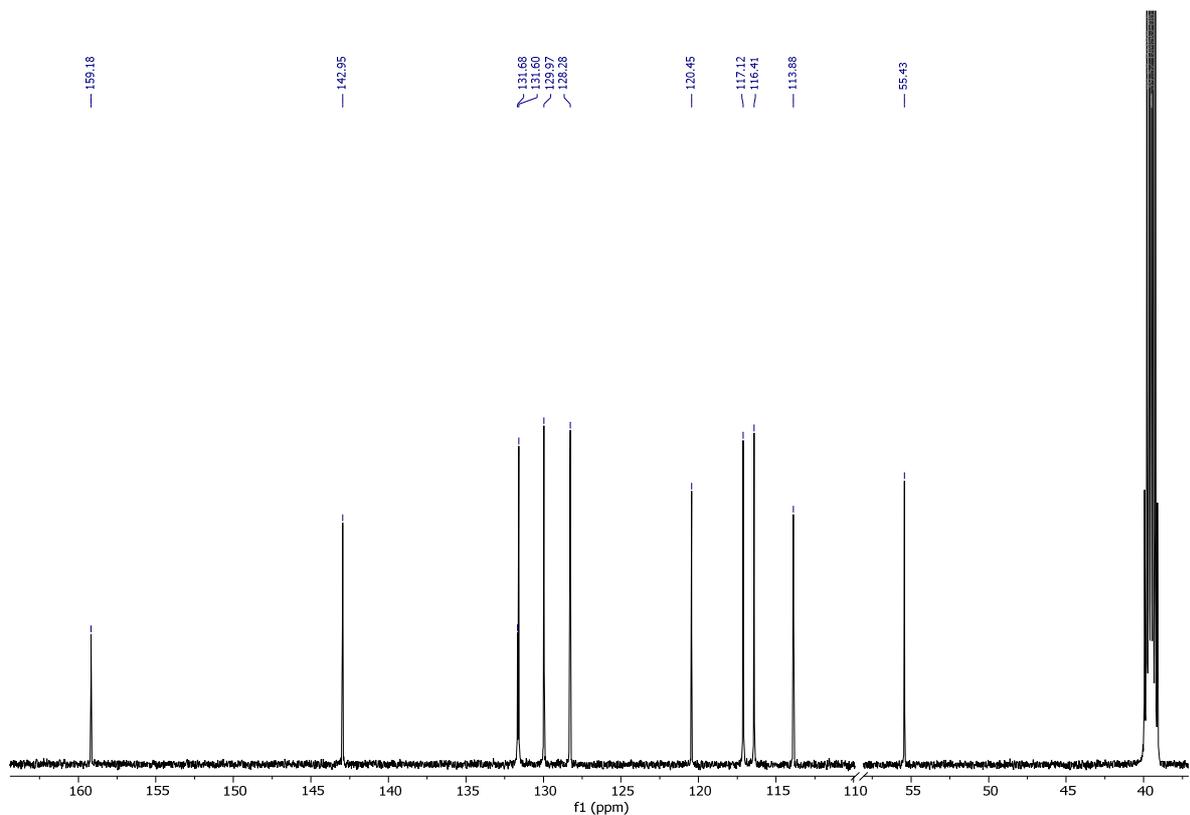


Abbildung 216. ¹³C-NMR-Spektrum von **20** in DMSO-d₆ ($T = 298$ K, 150 MHz).

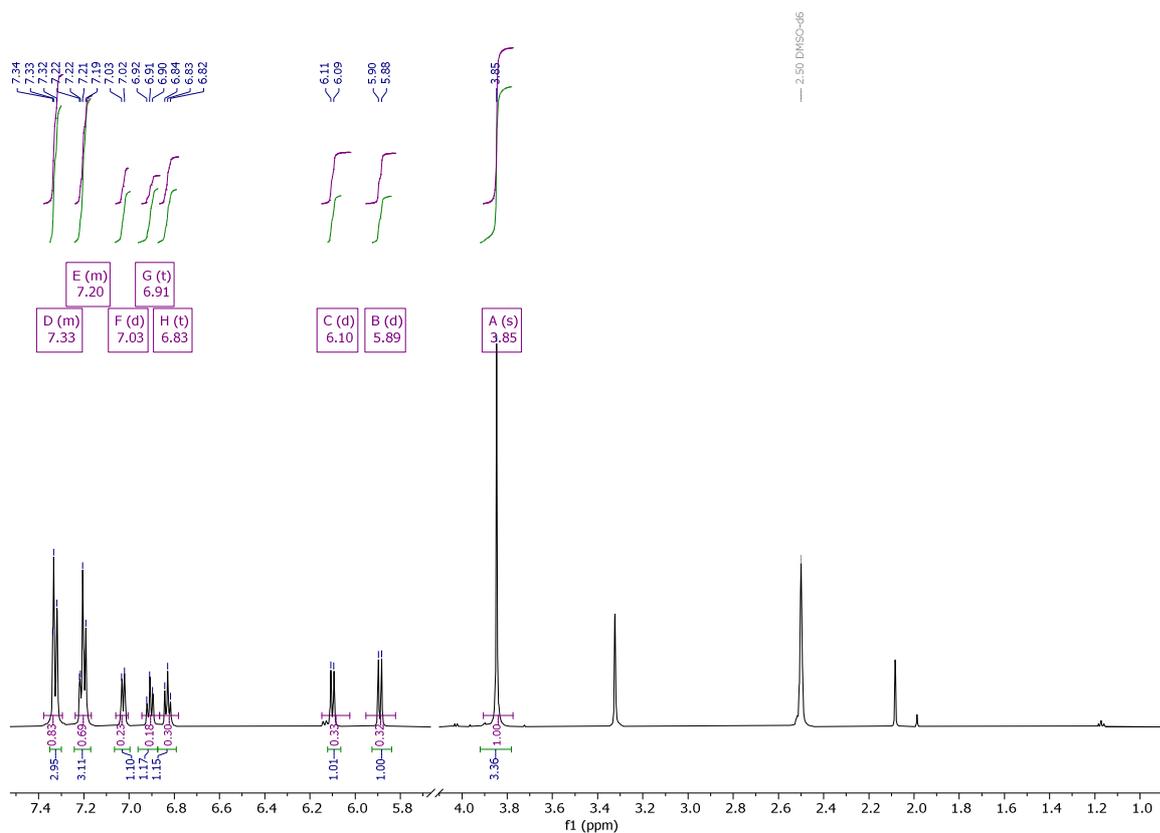
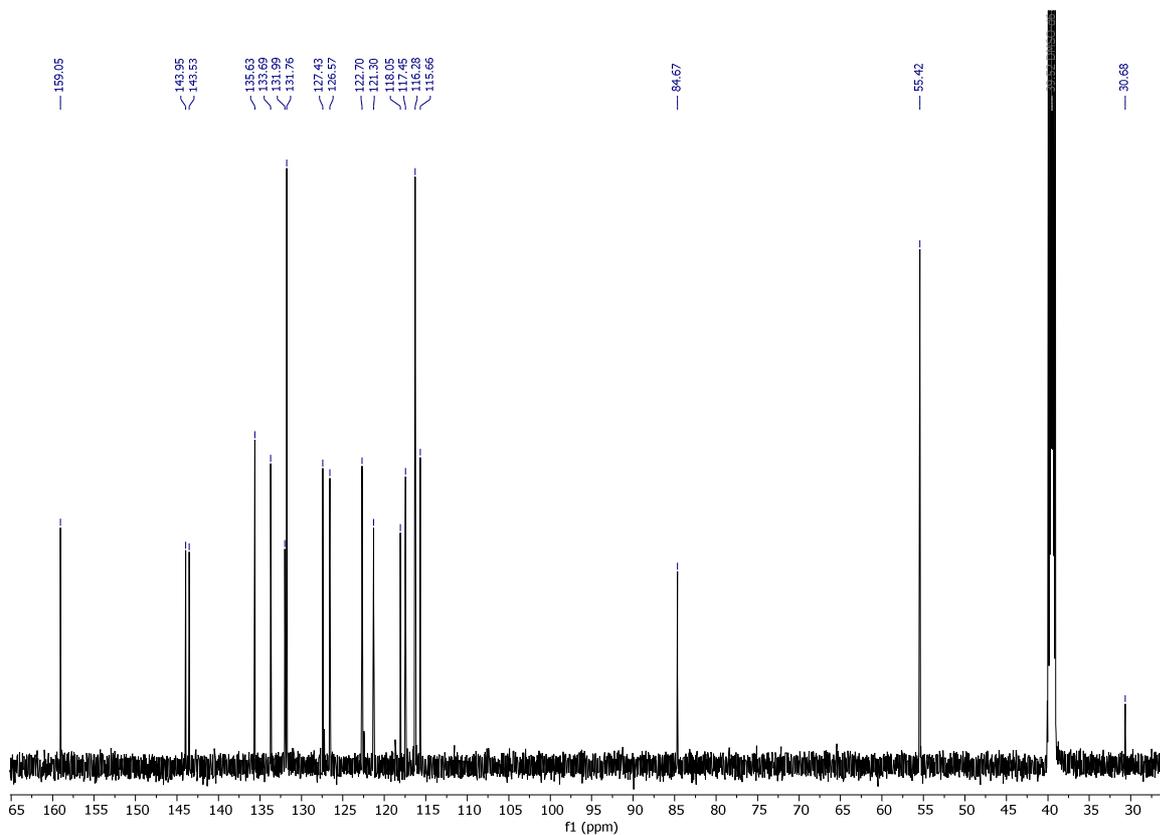
4.4.34 10-(4-Methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (**21**)Abbildung 217. ¹H-NMR-Spektrum von **21** in DMSO-d₆ (*T* = 298 K, 600 MHz).Abbildung 218. ¹³C-NMR-Spektrum von **21** in DMSO-d₆ (*T* = 298 K, 150 MHz).

4.4.35 3-Brom-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (22a)

Abbildung 219. ¹H-NMR-Spektrum von **22a** in CD₂Cl₂ (*T* = 298 K, 600 MHz).Abbildung 220. ¹³C-NMR-Spektrum von **22a** in CD₂Cl₂ (*T* = 298 K, 150 MHz).

4.4.36 3,7-Dibrom-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (**22b**)Abbildung 221. ^1H -NMR-Spektrum von **22b** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 600 MHz).Abbildung 222. ^{13}C -NMR-Spektrum von **22b** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 150 MHz).

4.4.37 3-Iod-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (23a)

Abbildung 223. ¹H-NMR-Spektrum von **23a** in DMSO-d₆ (*T* = 298 K, 300 MHz).Abbildung 224. ¹³C-NMR-Spektrum von **23a** in DMSO-d₆ (*T* = 298 K, 150 MHz).

4.4.38 3,7-Diod-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (23b)

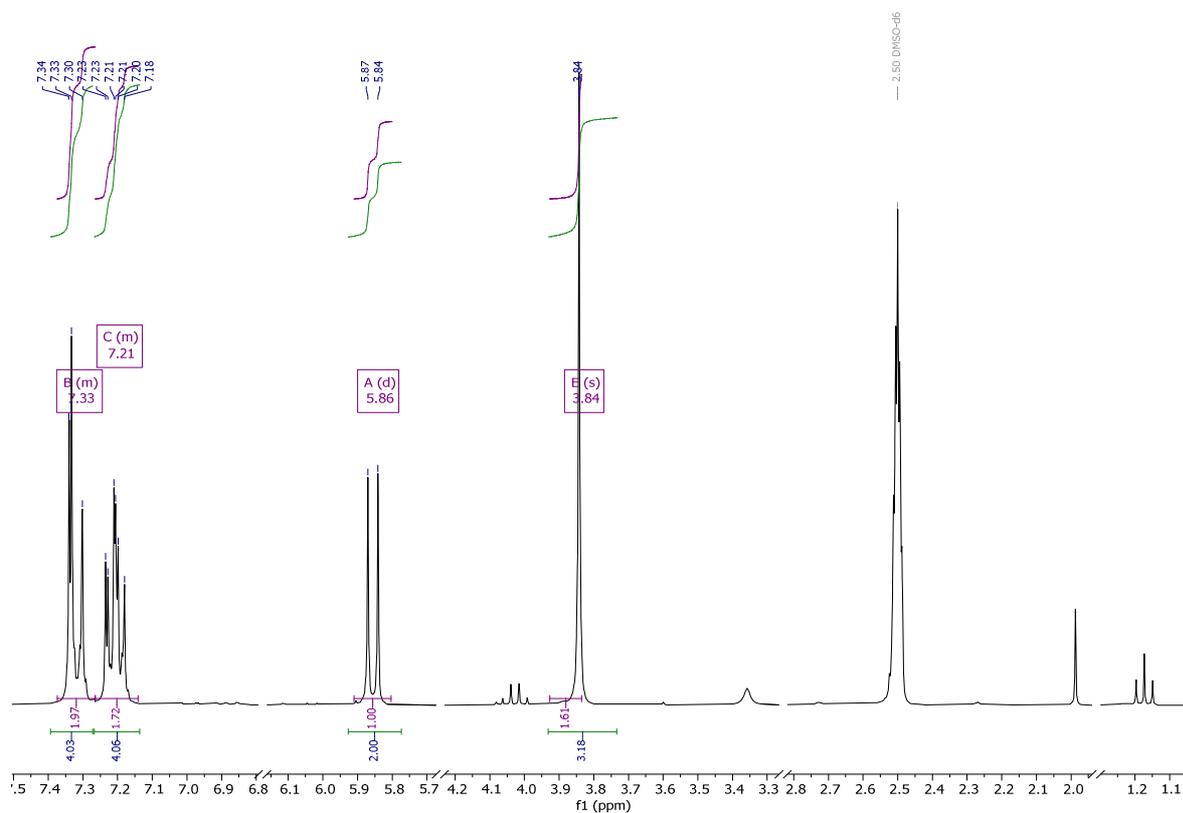


Abbildung 225. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23b** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 300 MHz).

4.4.40 2,2'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin-3,7 diyl)diterephthalnitril (**24b**)

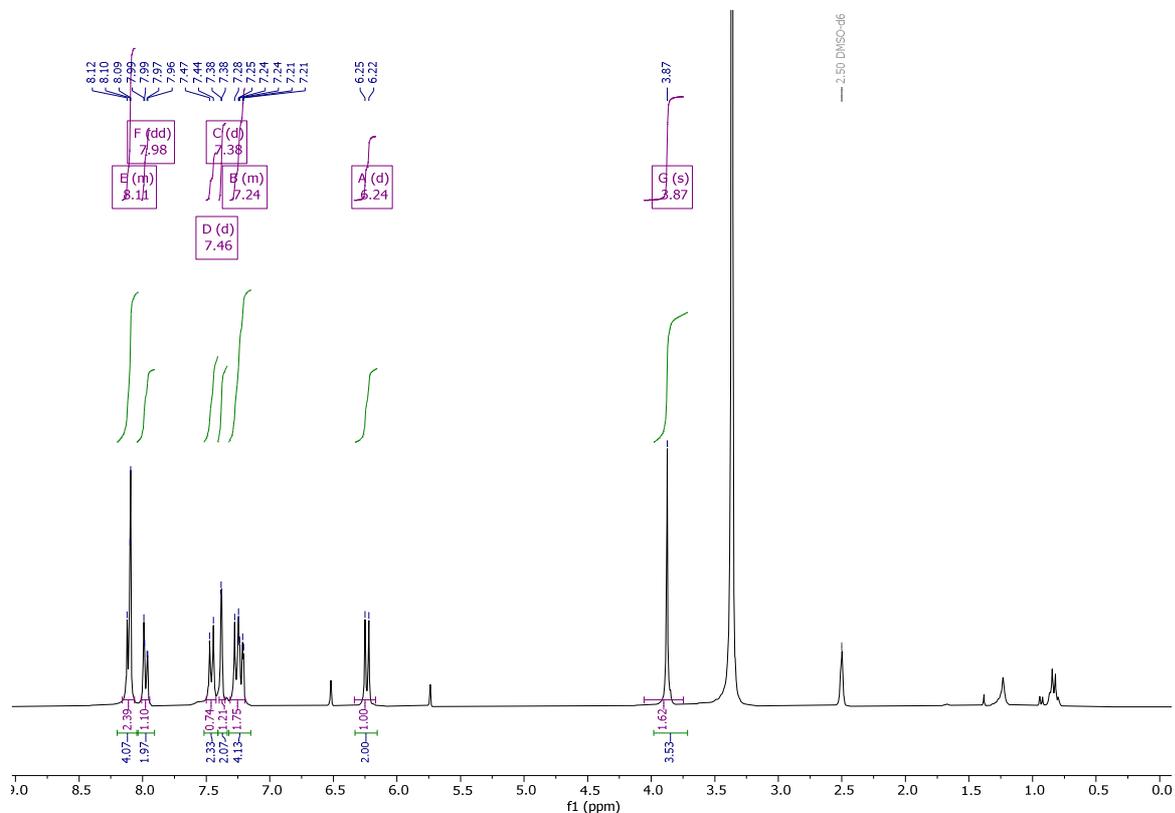


Abbildung 228. ^1H -NMR-Spektrum von **24b** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 300 MHz).

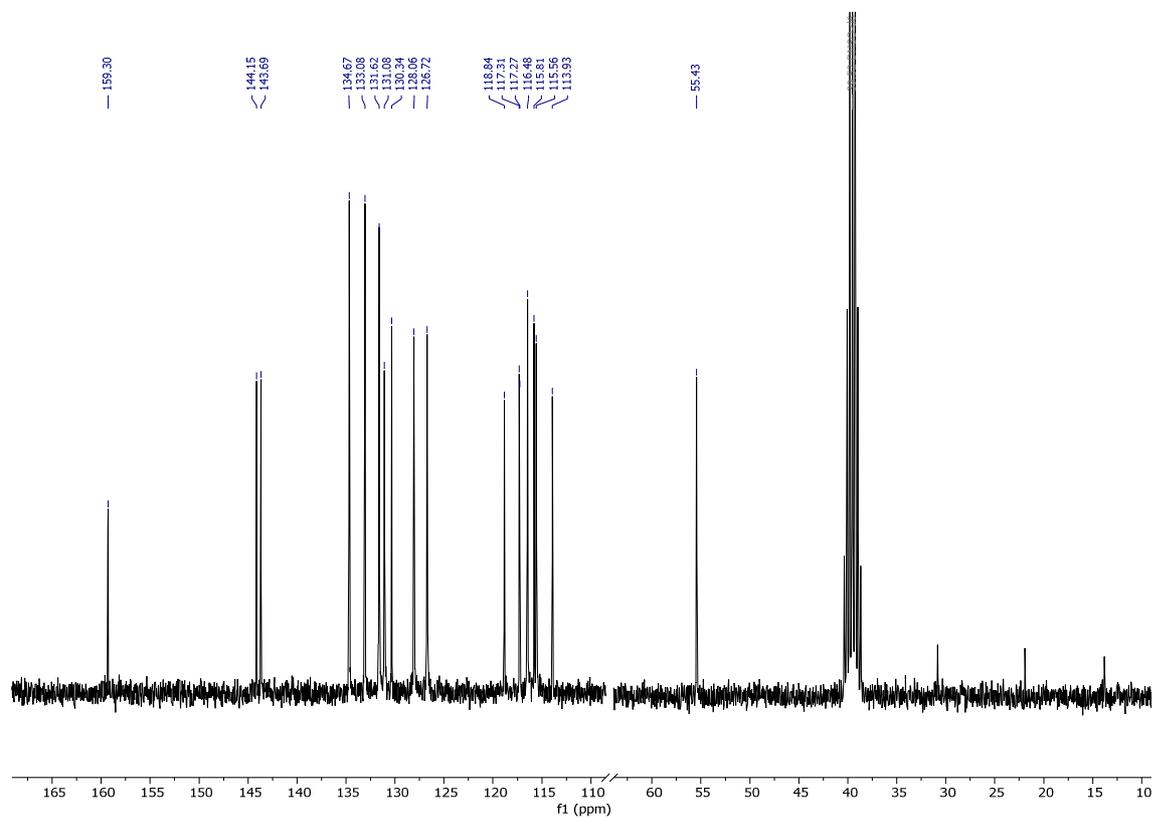


Abbildung 229. ^{13}C -NMR-Spektrum von **24b** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 75 MHz).

4.4.41 2-(10-(4-Methoxyphenyl)-5-oxid-10H-phenothiazin-3-yl)terephthalnitril (25)

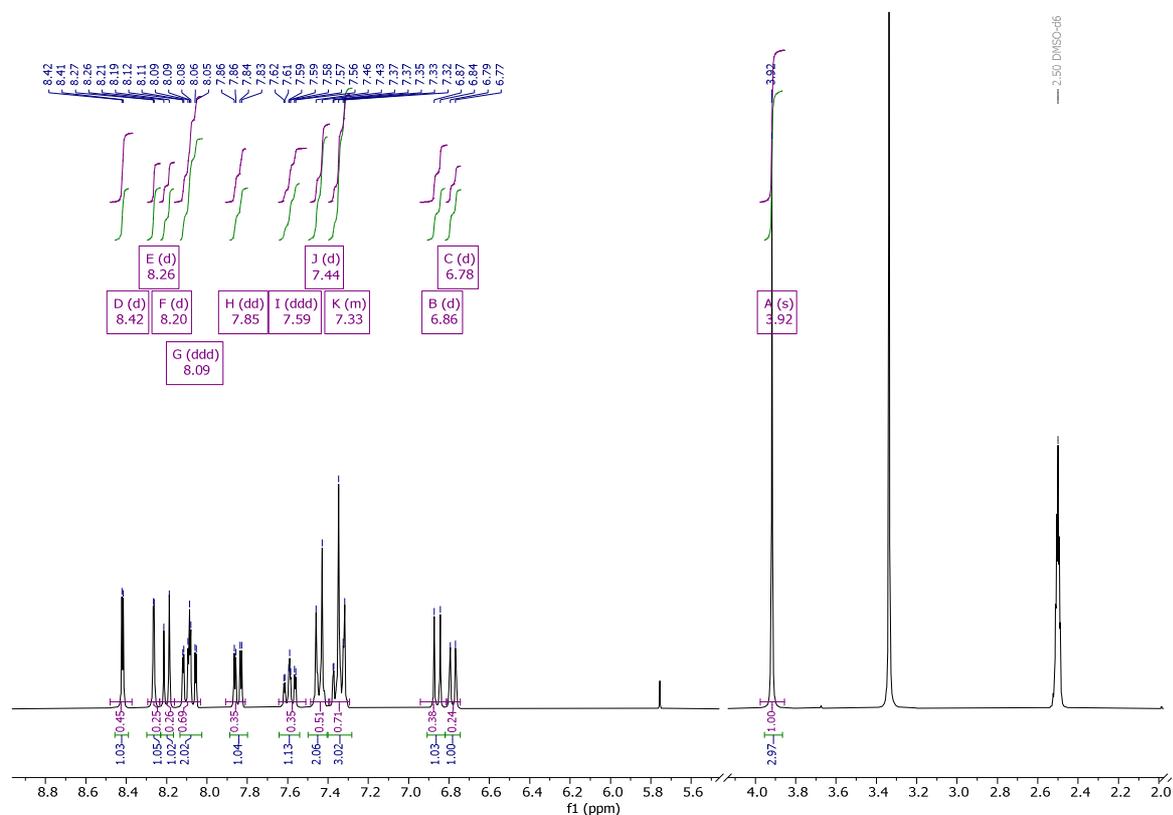


Abbildung 230. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **25** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 300 MHz).

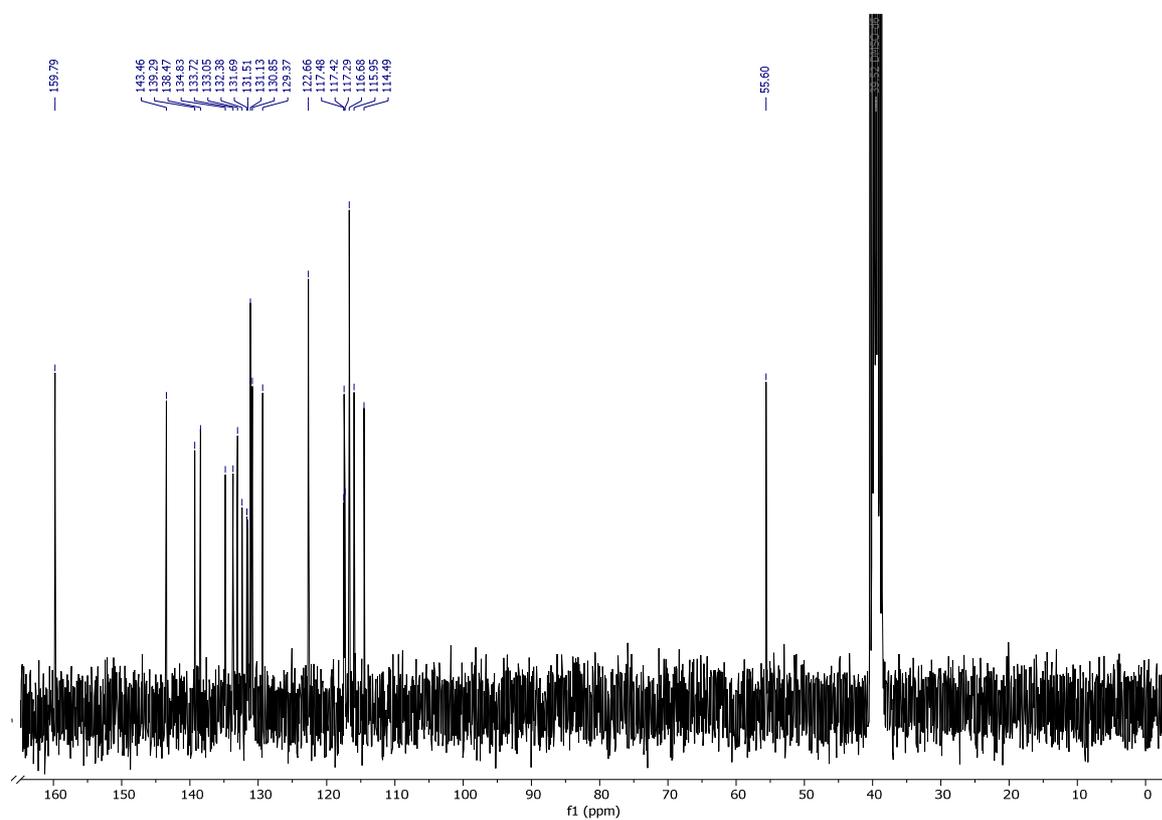


Abbildung 231. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **25** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 75 MHz).

4.4.42 4'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (**26a**)

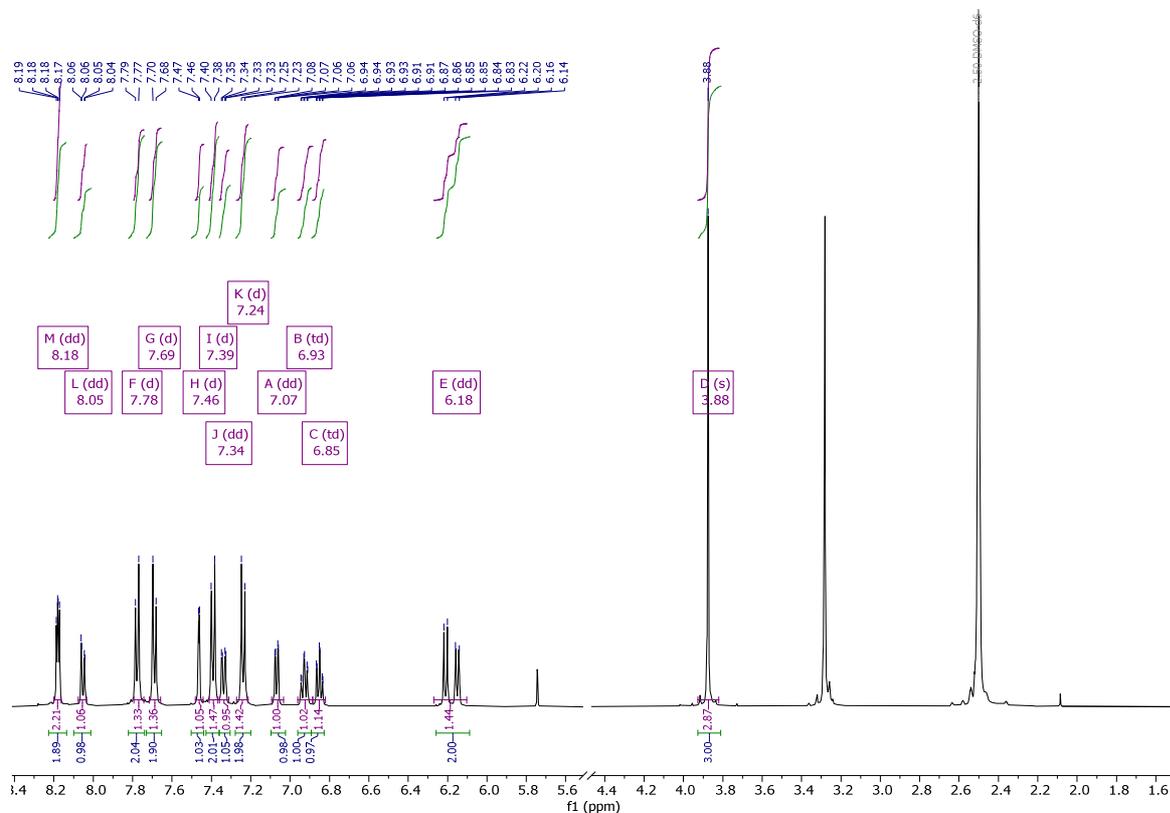


Abbildung 232. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **26a** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 500 MHz).

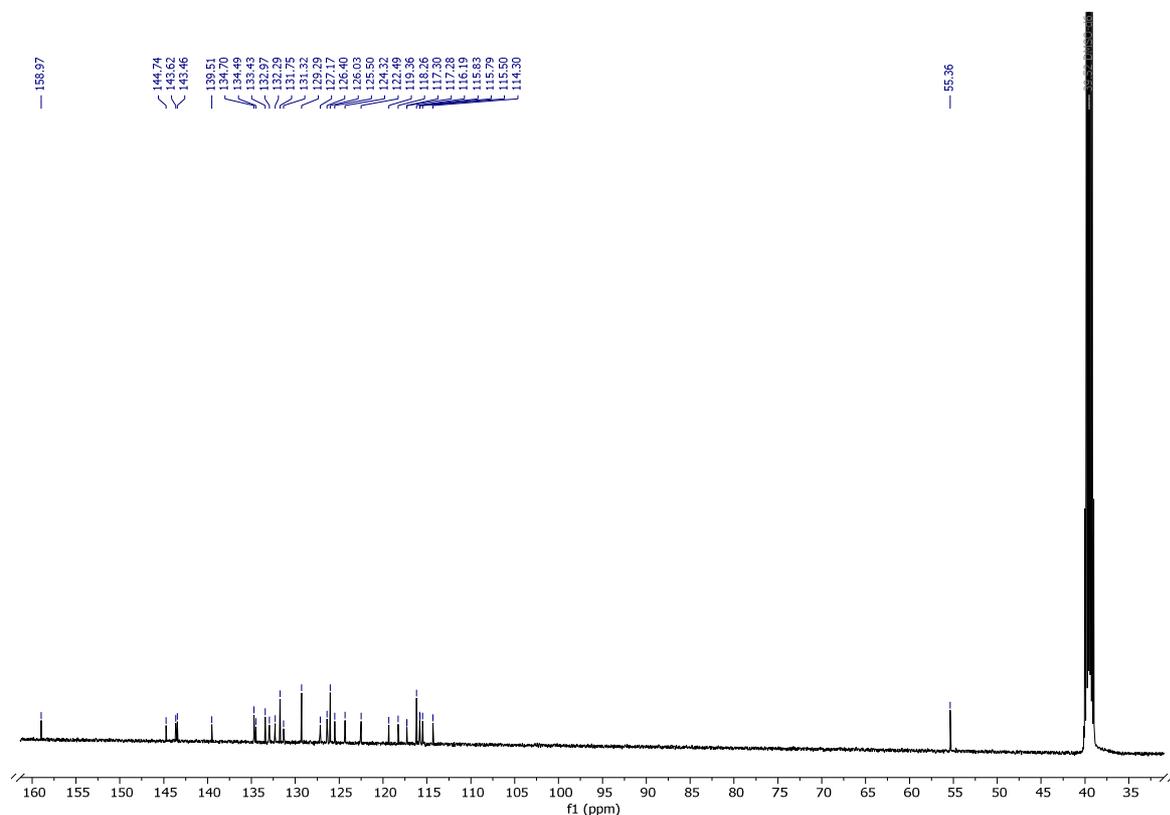


Abbildung 233. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **26a** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 125 MHz).

4.4.43 4'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril (**26b**)

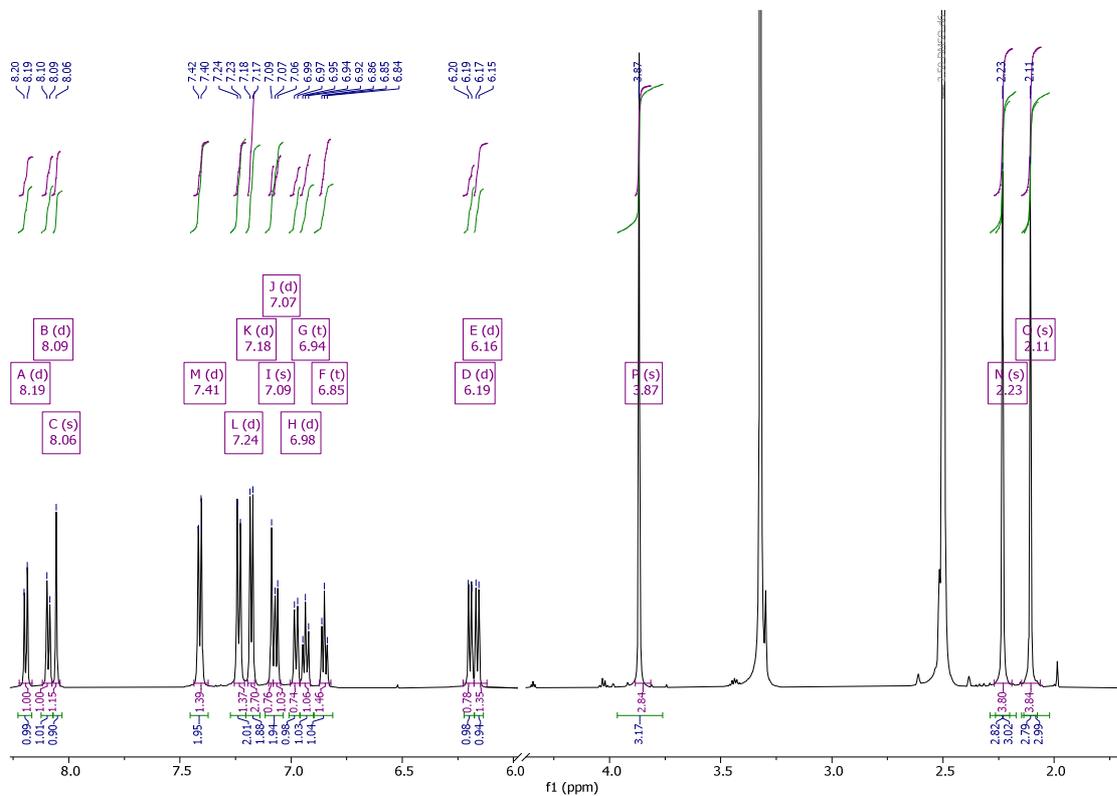


Abbildung 234. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **26b** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 600 MHz).

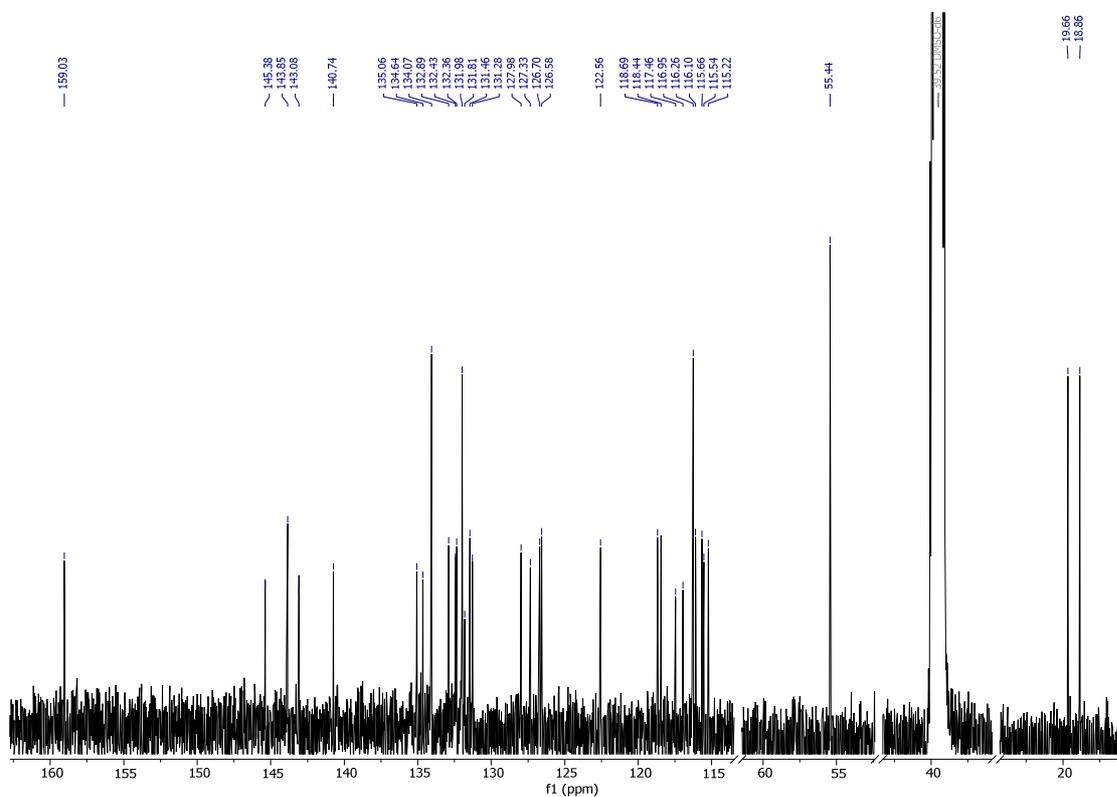


Abbildung 235. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **26b** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 150 MHz).

4.4.45 4',4'''-(10-(4-Methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin-3,7-diyl)bis(2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril) (**27b**)

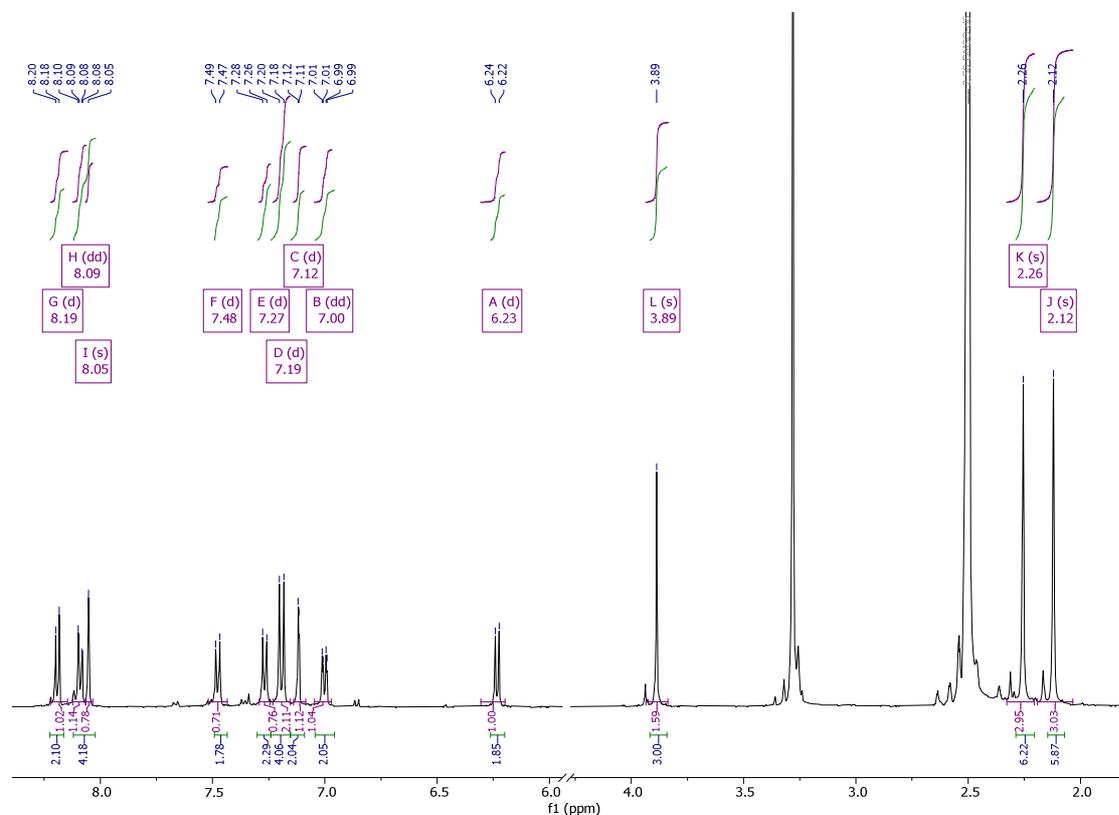


Abbildung 238. ^1H -NMR-Spektrum von **27b** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 500 MHz).

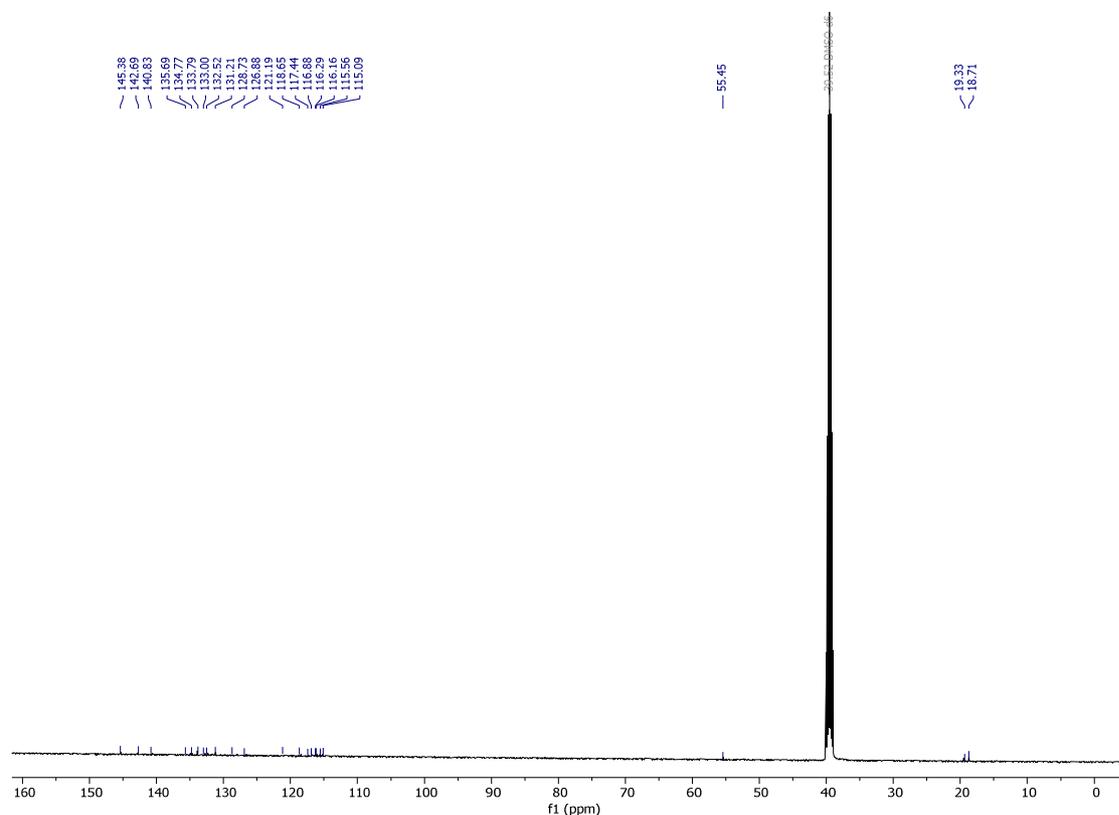
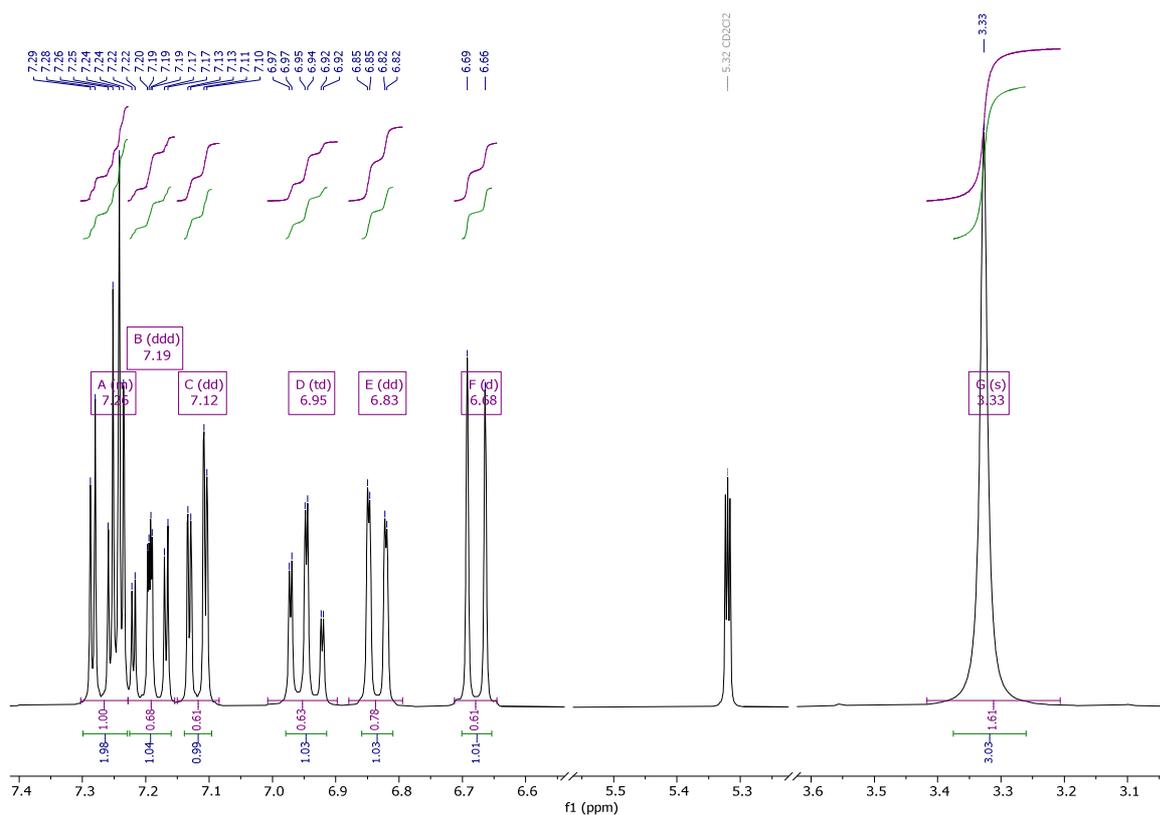
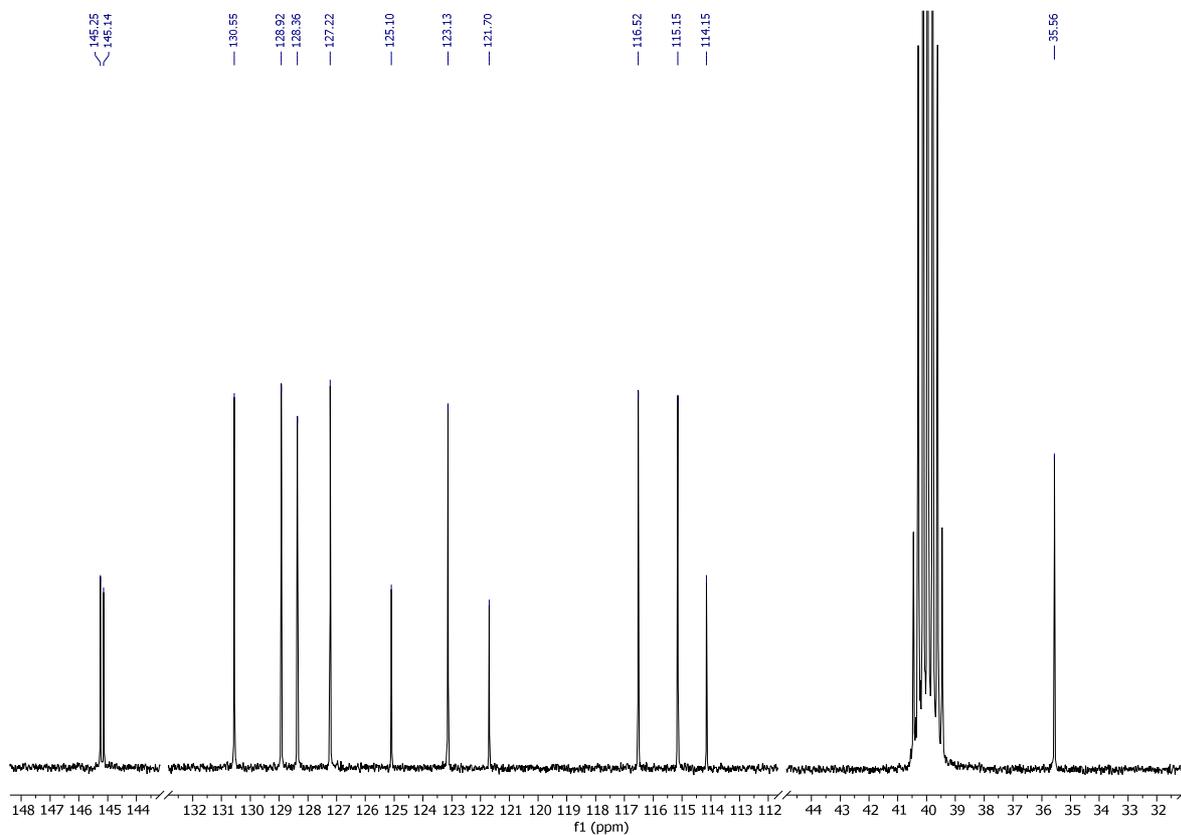
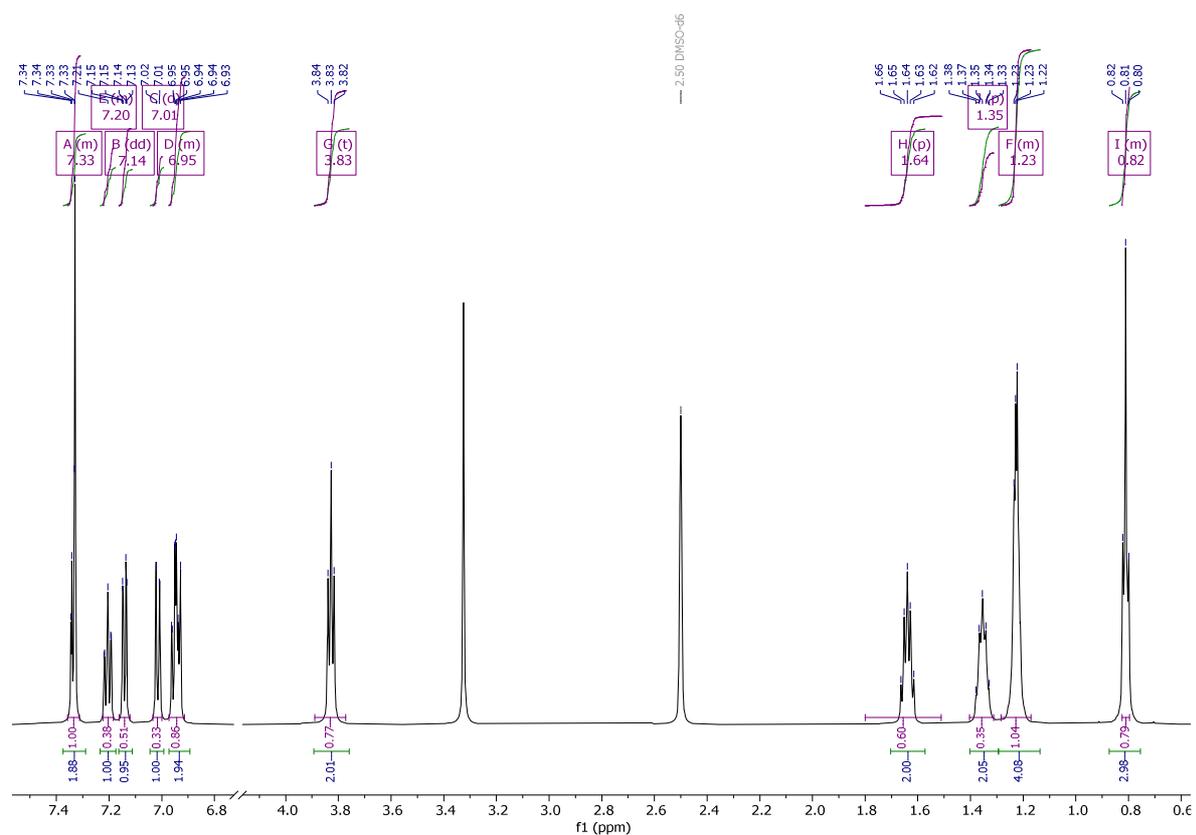
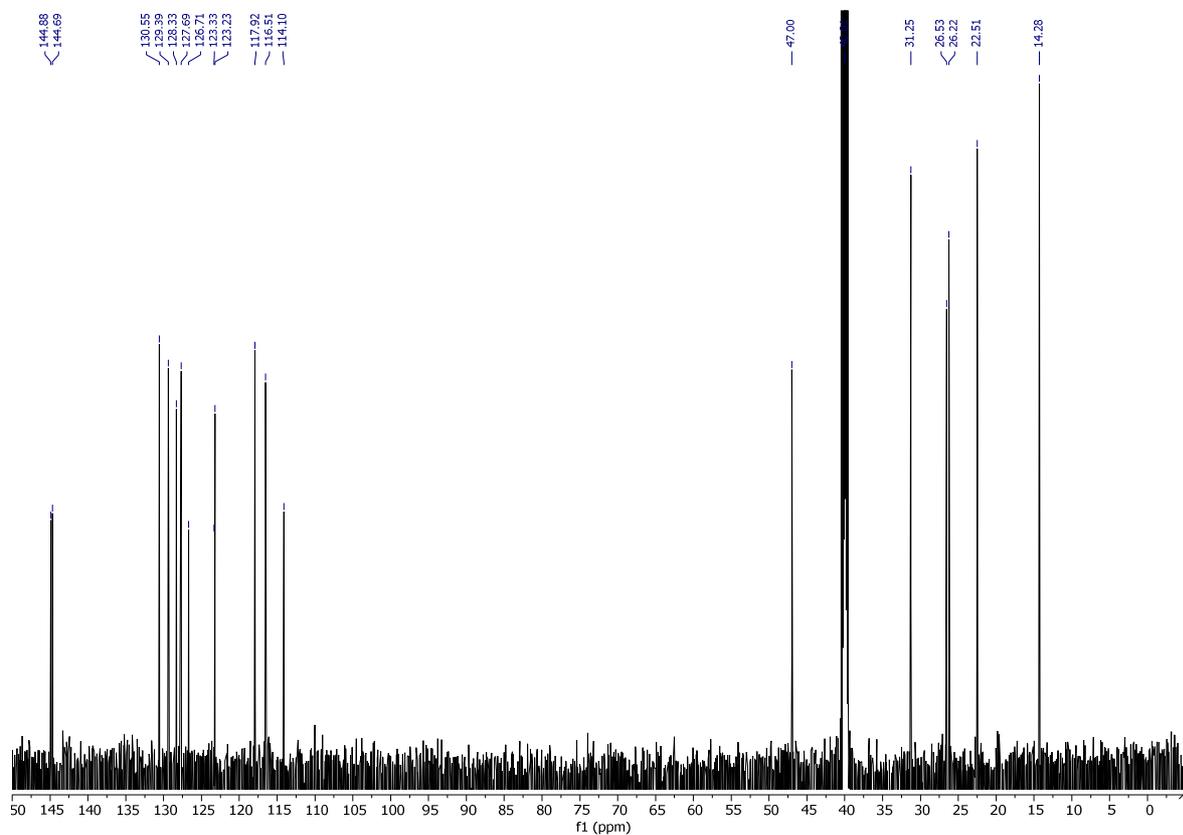


Abbildung 239. ^{13}C -NMR-Spektrum von **27b** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 125 MHz).

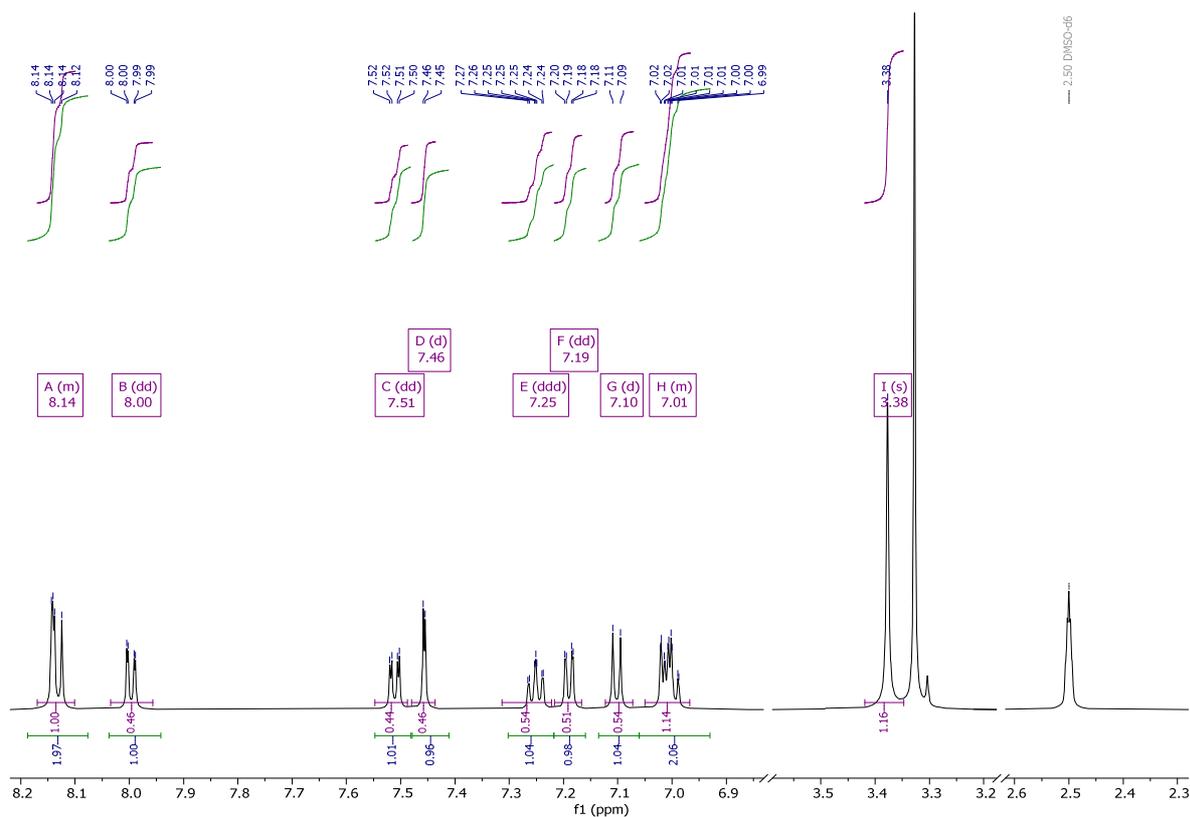
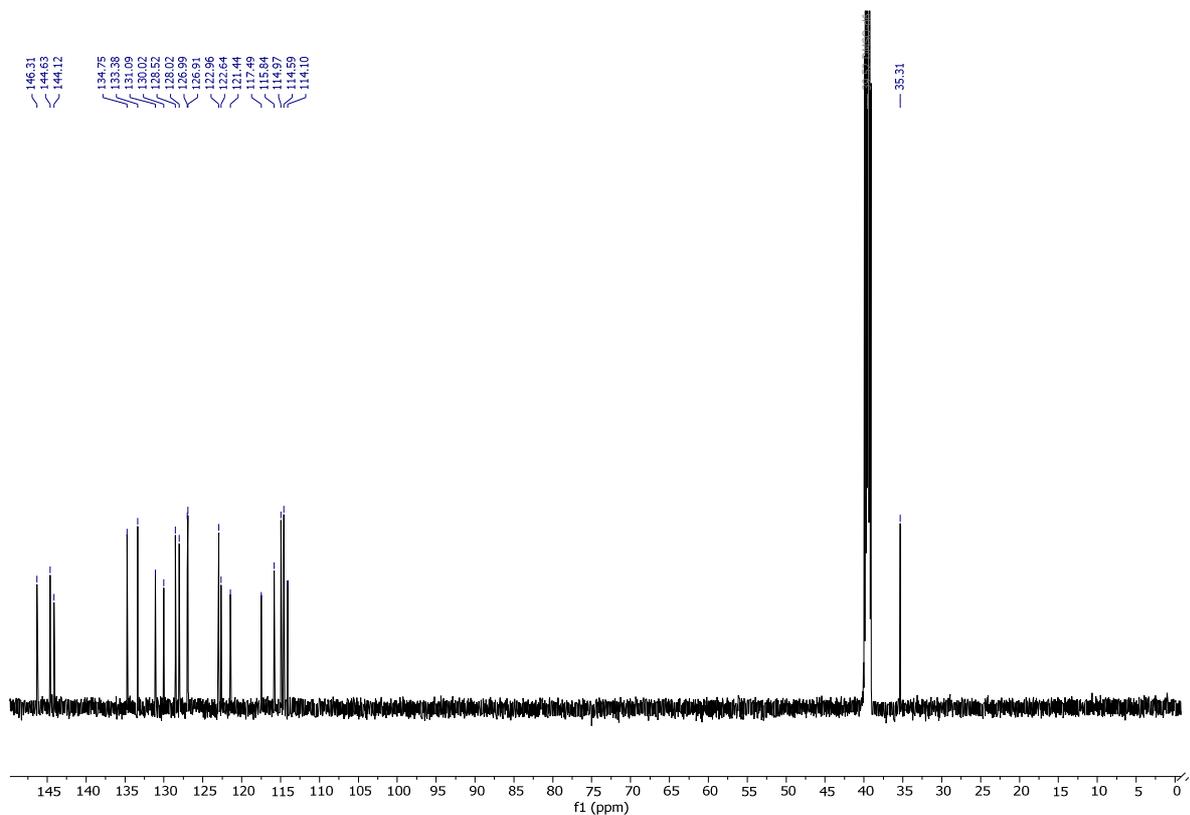
4.4.46 3-Brom-10-methyl-10H-phenothiazin (28a)

Abbildung 240. ¹H-NMR-Spektrum von 28a in CD₂Cl₂ (T = 298 K, 300 MHz).Abbildung 241. ¹³C-NMR-Spektrum von 28a in DMSO-d₆ (T = 298 K, 150 MHz).

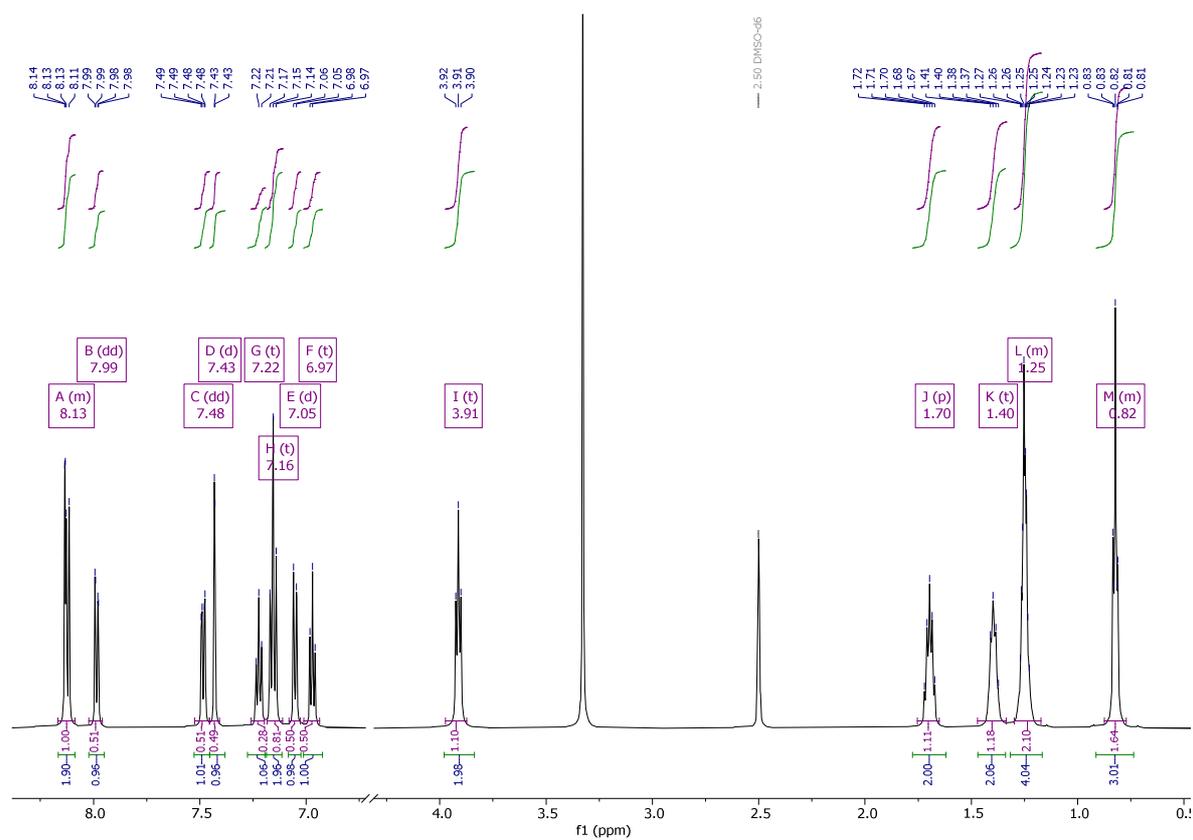
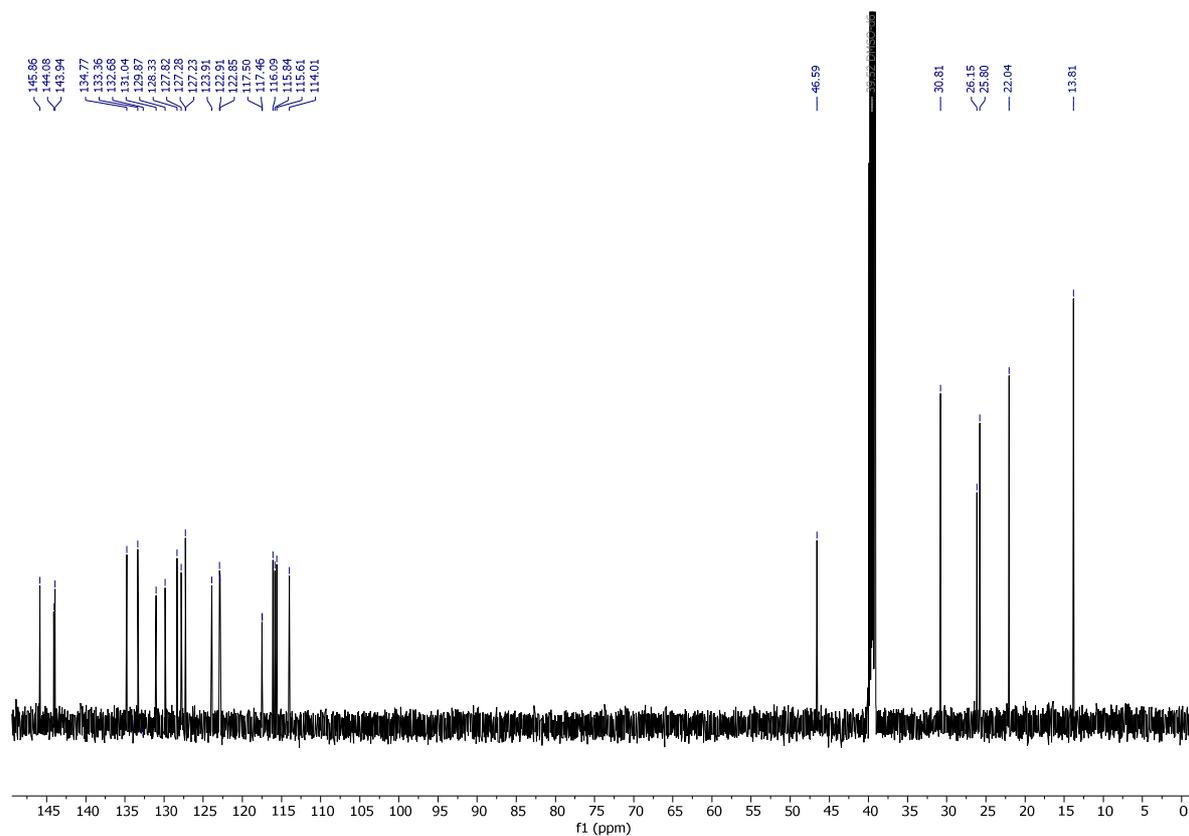
4.4.47 3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin (28b)

Abbildung 242. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **28b** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 600 MHz).Abbildung 243. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **28b** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 150 MHz).

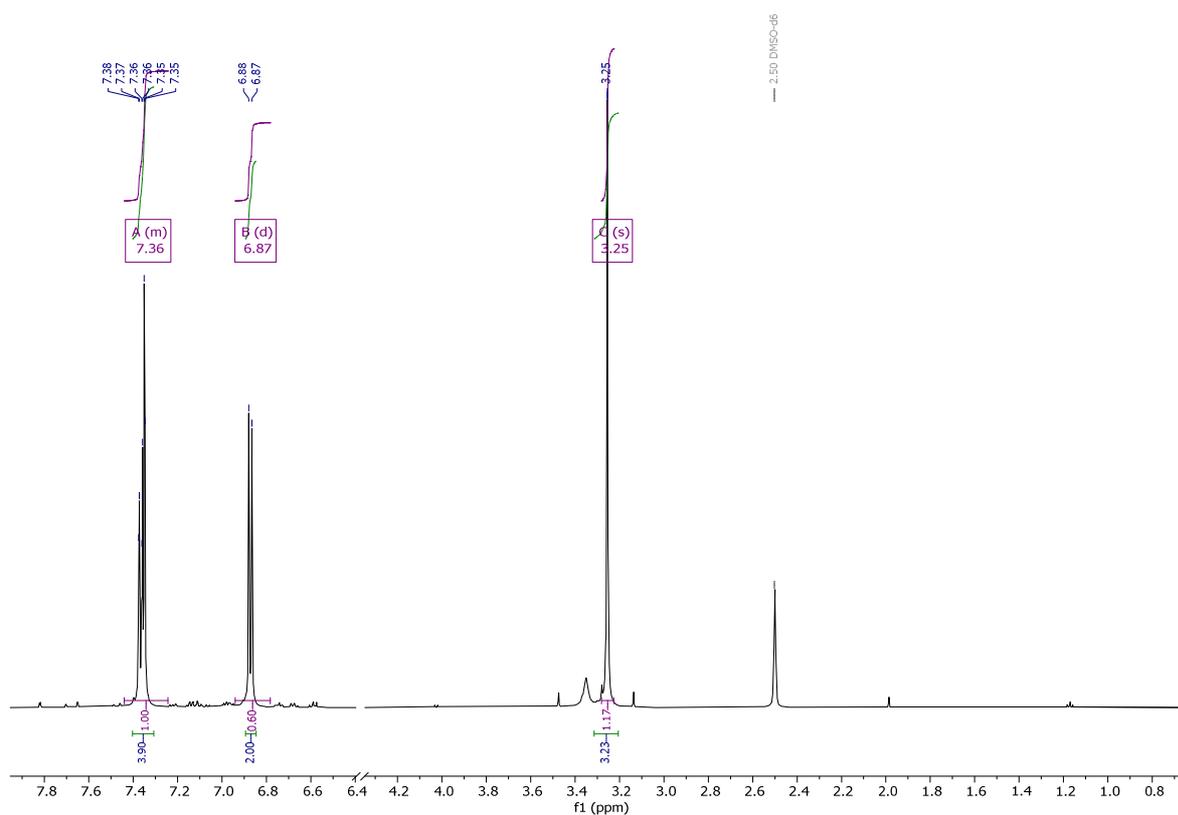
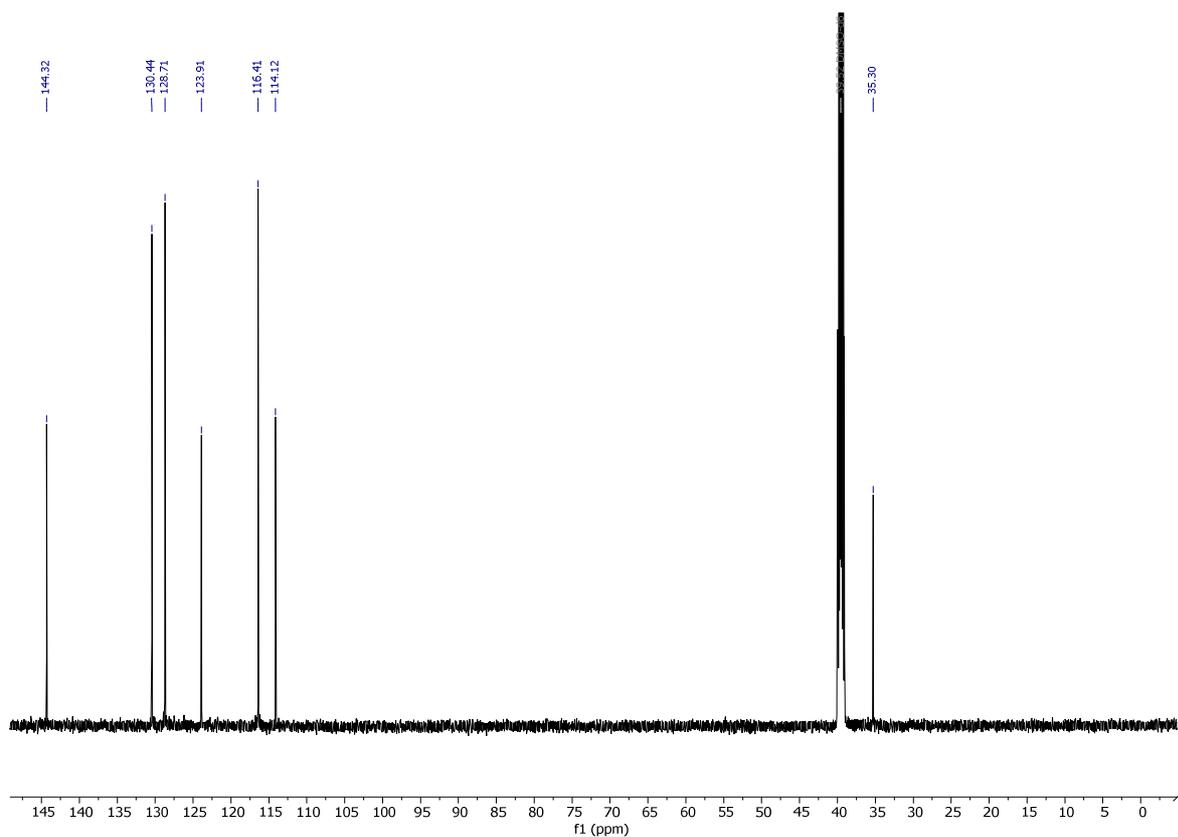
4.4.48 (2-(10-Methyl-10H-phenothiazin-3-yl)terephthalnitril (29a)

Abbildung 244. ^1H -NMR-Spektrum von **29a** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 600 MHz).Abbildung 245. ^{13}C -NMR-Spektrum von **29a** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 150 MHz).

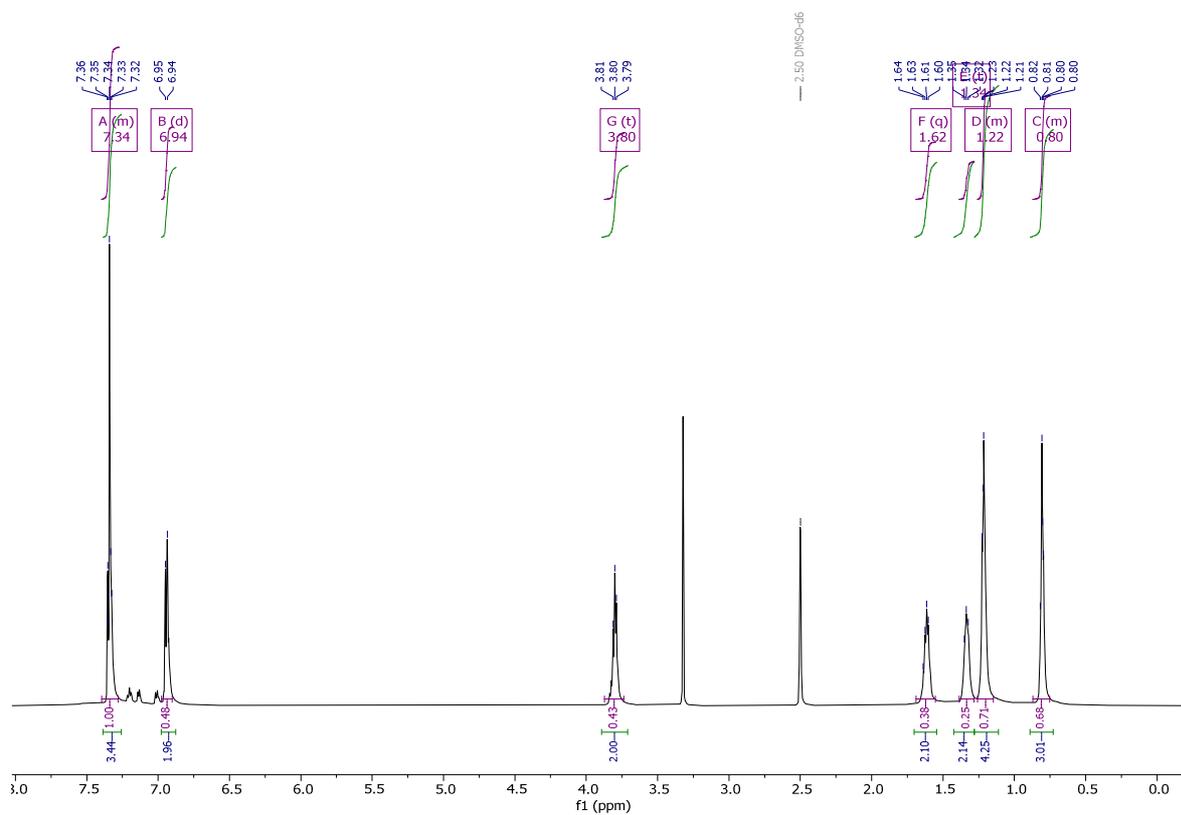
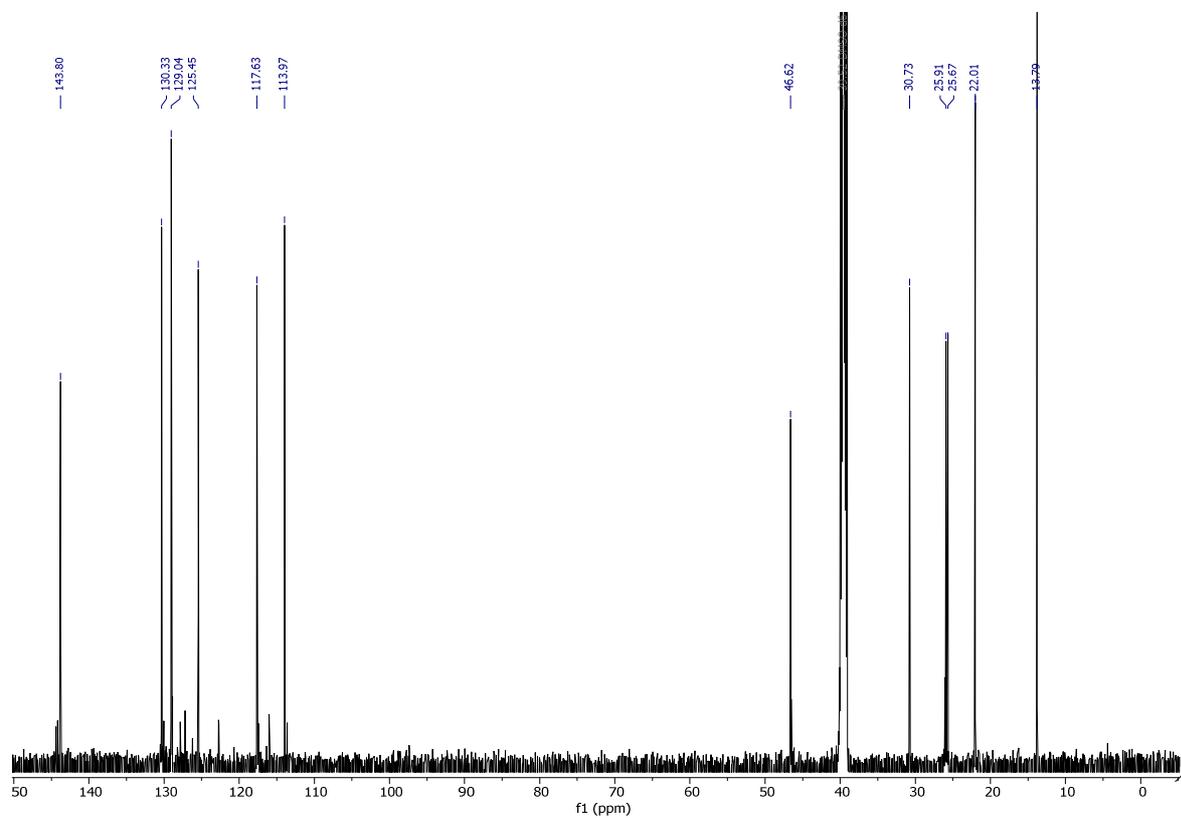
4.4.49 2-(10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)terephthalnitril (29b)

Abbildung 246. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **29b** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 600 MHz).Abbildung 247. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **29b** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 150 MHz).

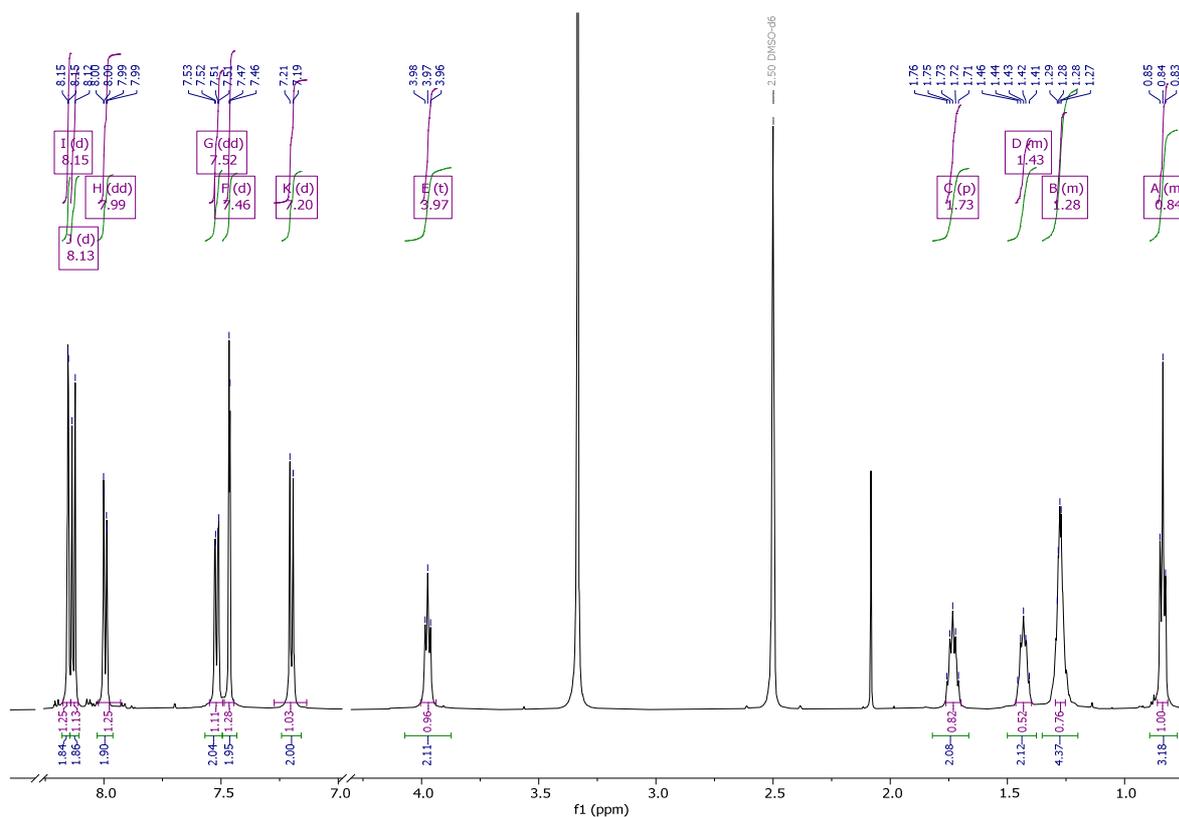
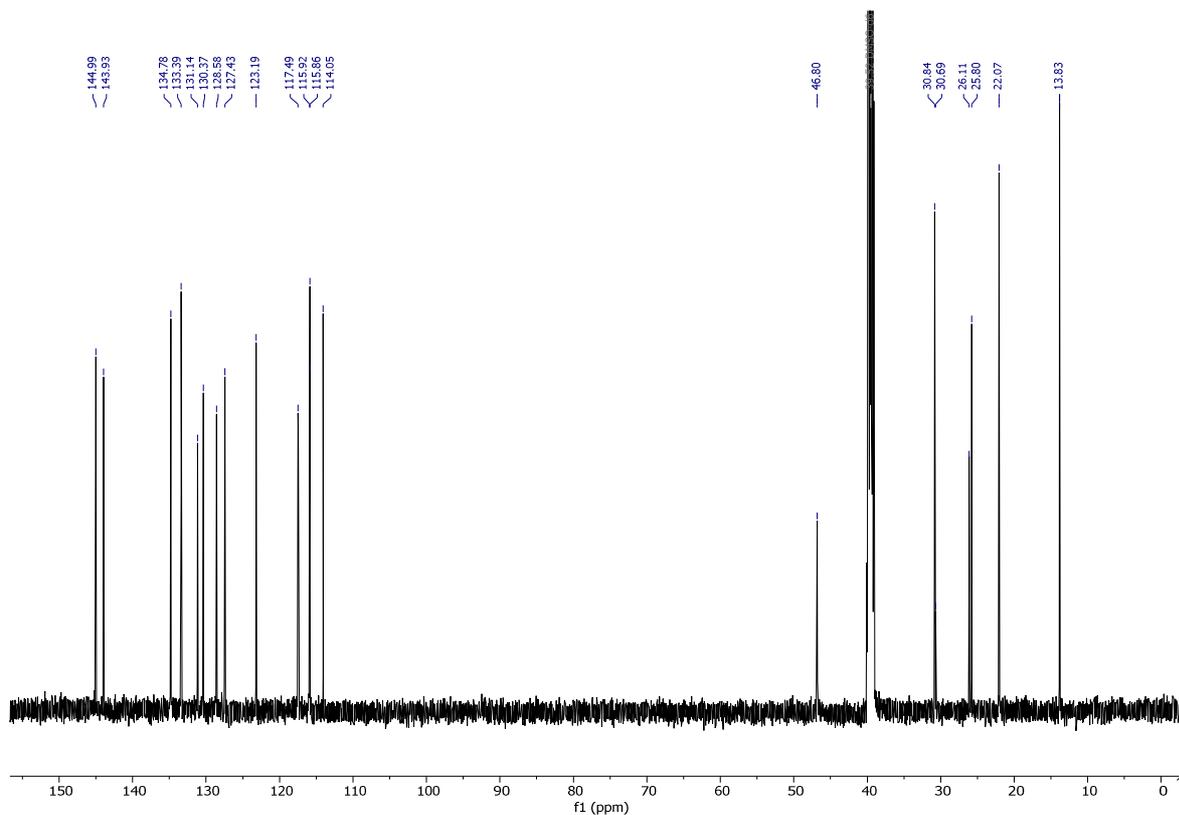
4.4.50 3,7-Dibrom-10-methyl-10H-phenothiazin (30a)

Abbildung 248. ¹H-NMR-Spektrum von 30a in DMSO-d₆ (T = 298 K, 600 MHz).Abbildung 249. ¹³C-NMR-Spektrum von 30a in DMSO-d₆ (T = 298 K, 150 MHz).

4.4.51 3,7-Dibrom-10-hexyl-10H-phenothiazin (30b)

Abbildung 250. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **30b** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 600 MHz).Abbildung 251. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **30b** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 150 MHz).

4.4.52 2,2'-(10-Hexyl-10H-phenothiazin-3,7-diyl)diterephthalnitril (31b)

Abbildung 252. ¹H-NMR-Spektrum von **31b** in DMSO-d₆ ($T = 298$ K, 600 MHz).Abbildung 253. ¹³C-NMR-Spektrum von **31b** in DMSO-d₆ ($T = 298$ K, 150 MHz).

4.4.53 3-(5-Brompyrimidin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (32a)

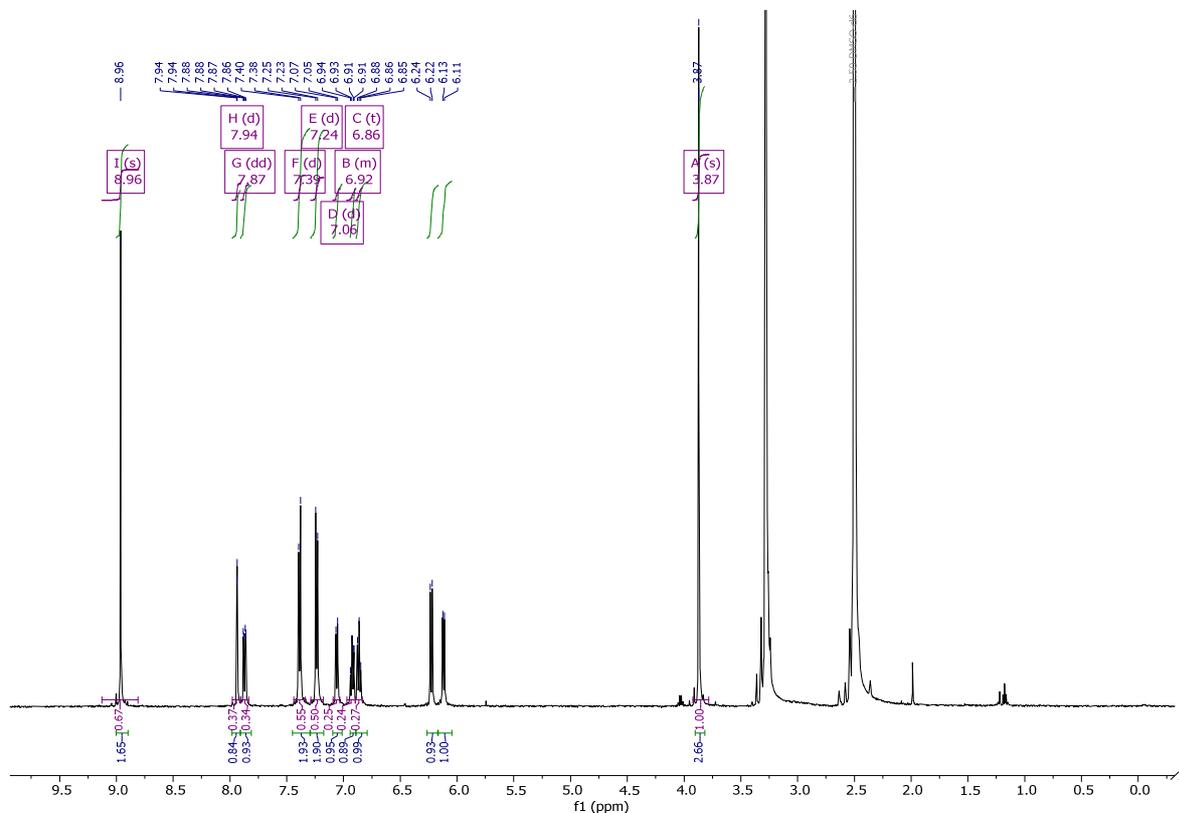


Abbildung 254. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **32a** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 500 MHz).

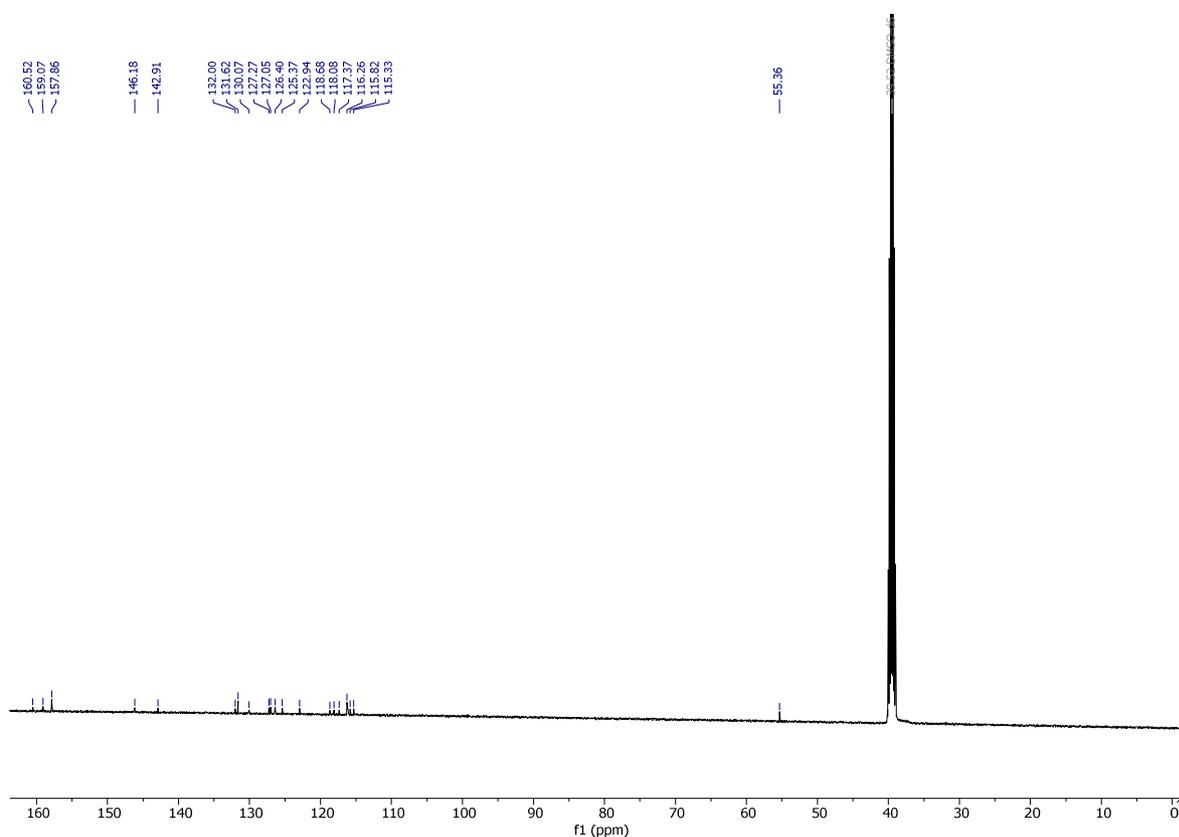


Abbildung 255. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **32a** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 125 MHz).

4.4.54 3,7-Bis(5-brompyrimidin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (32b)

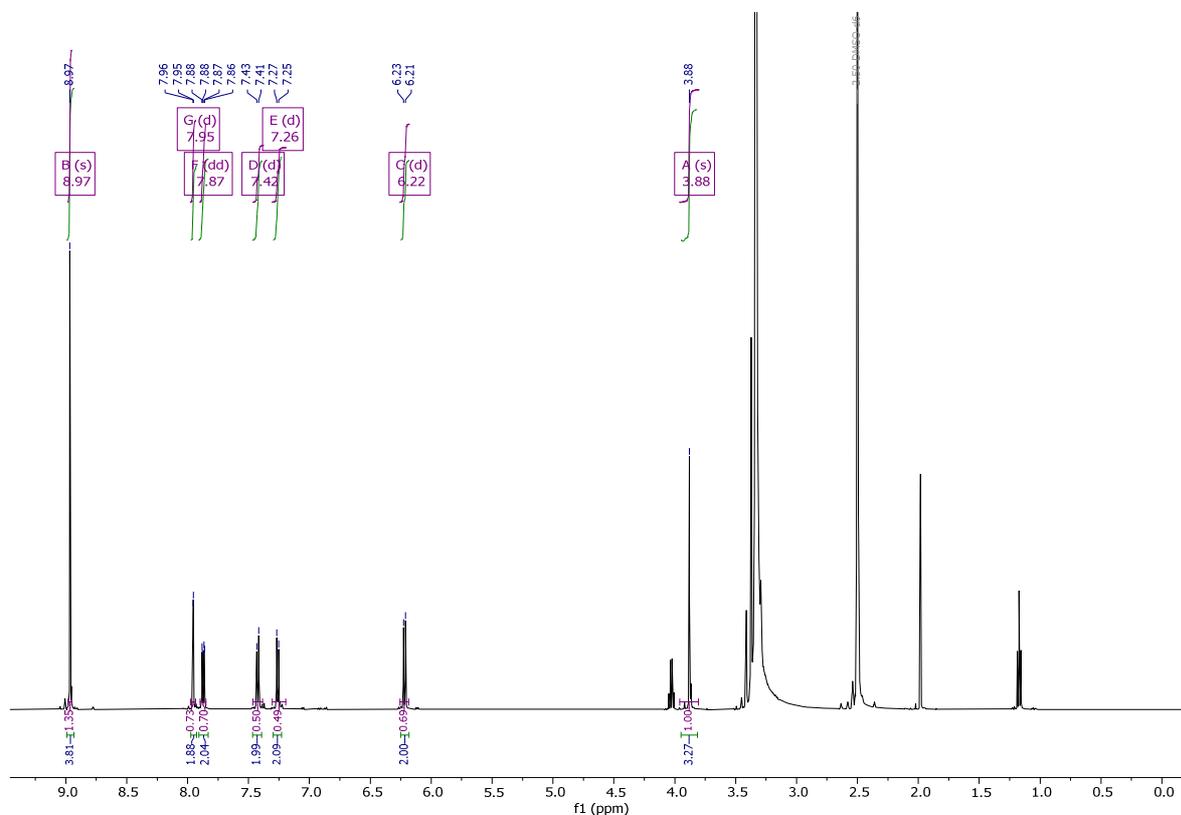


Abbildung 256. ^1H -NMR-Spektrum von **32b** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 500 MHz).

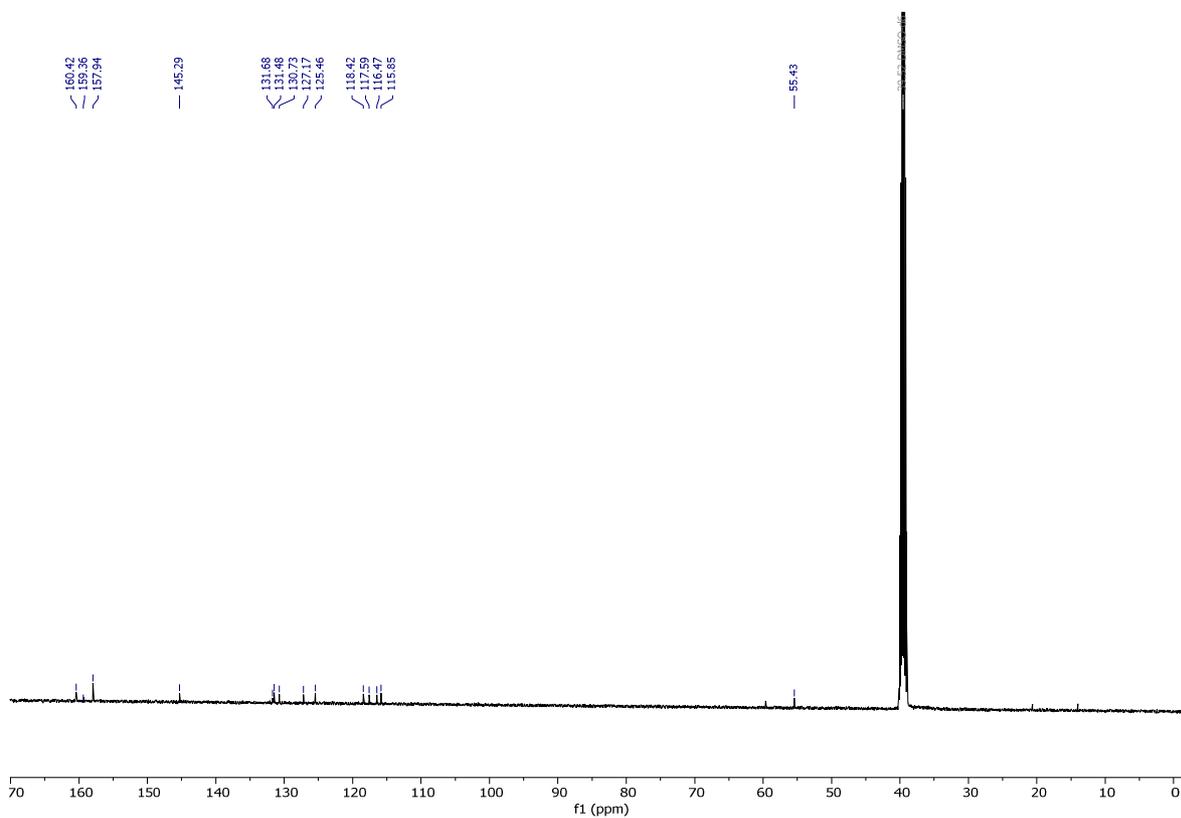


Abbildung 257. ^{13}C -NMR-Spektrum von **32b** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 125 MHz).

4.4.55 3-(5-Brompyrimidin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin 5-oxid (33)

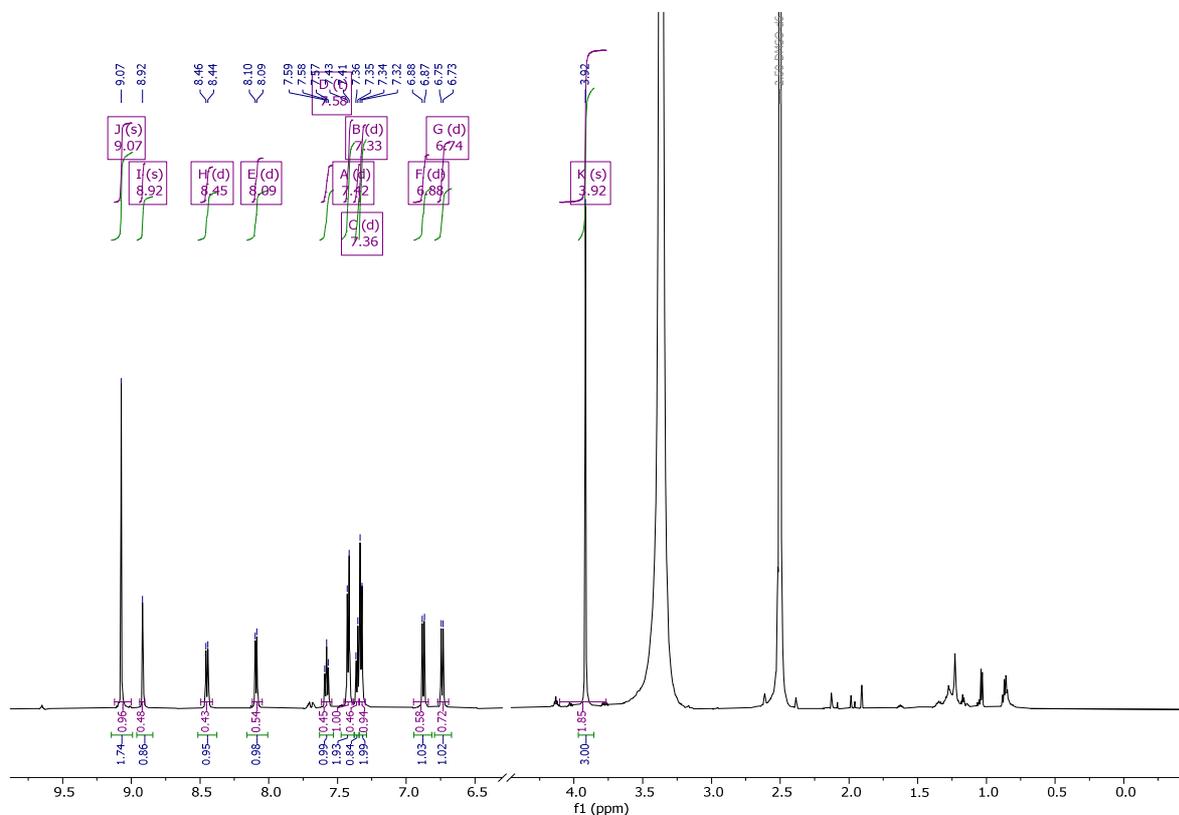


Abbildung 258. ^1H -NMR-Spektrum von **33** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 600 MHz).

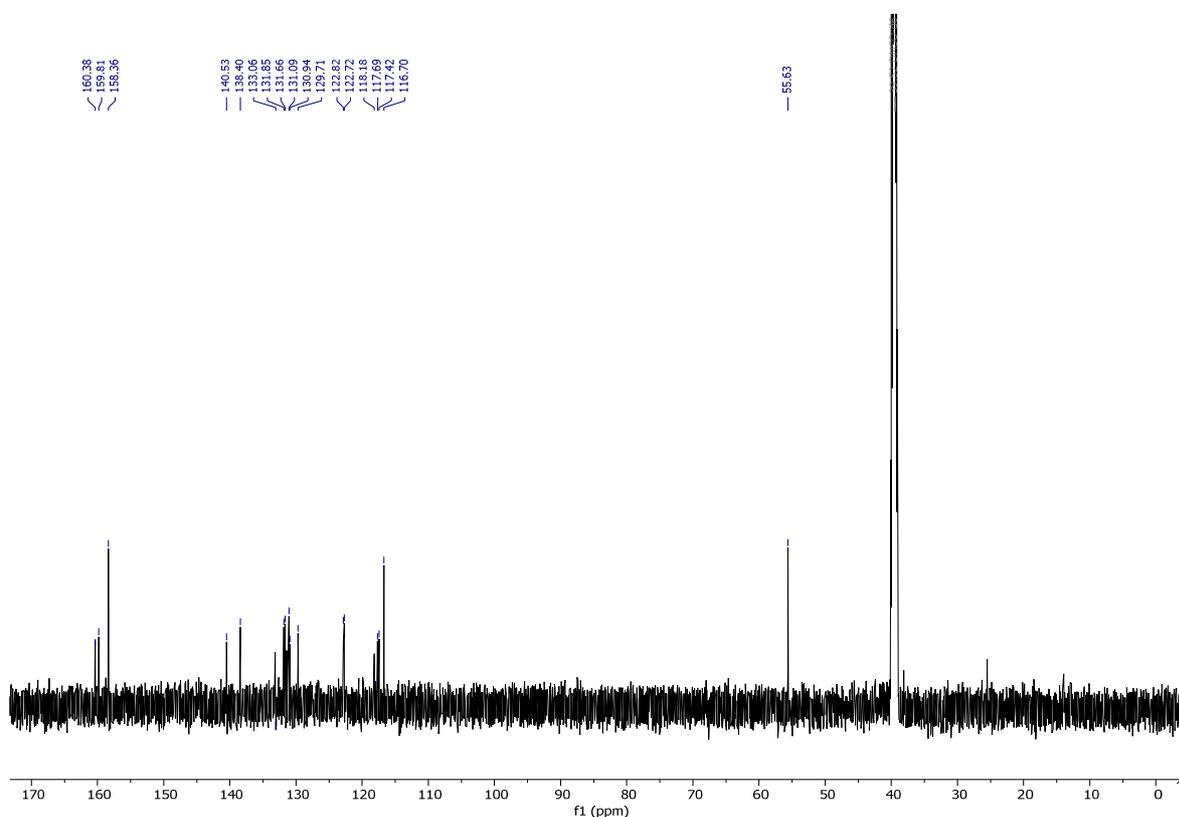


Abbildung 259. ^{13}C -NMR-Spektrum von **33** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 150 MHz).

4.4.56 2-(2-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)pyrimidin-5-yl)terephthalnitril (34)

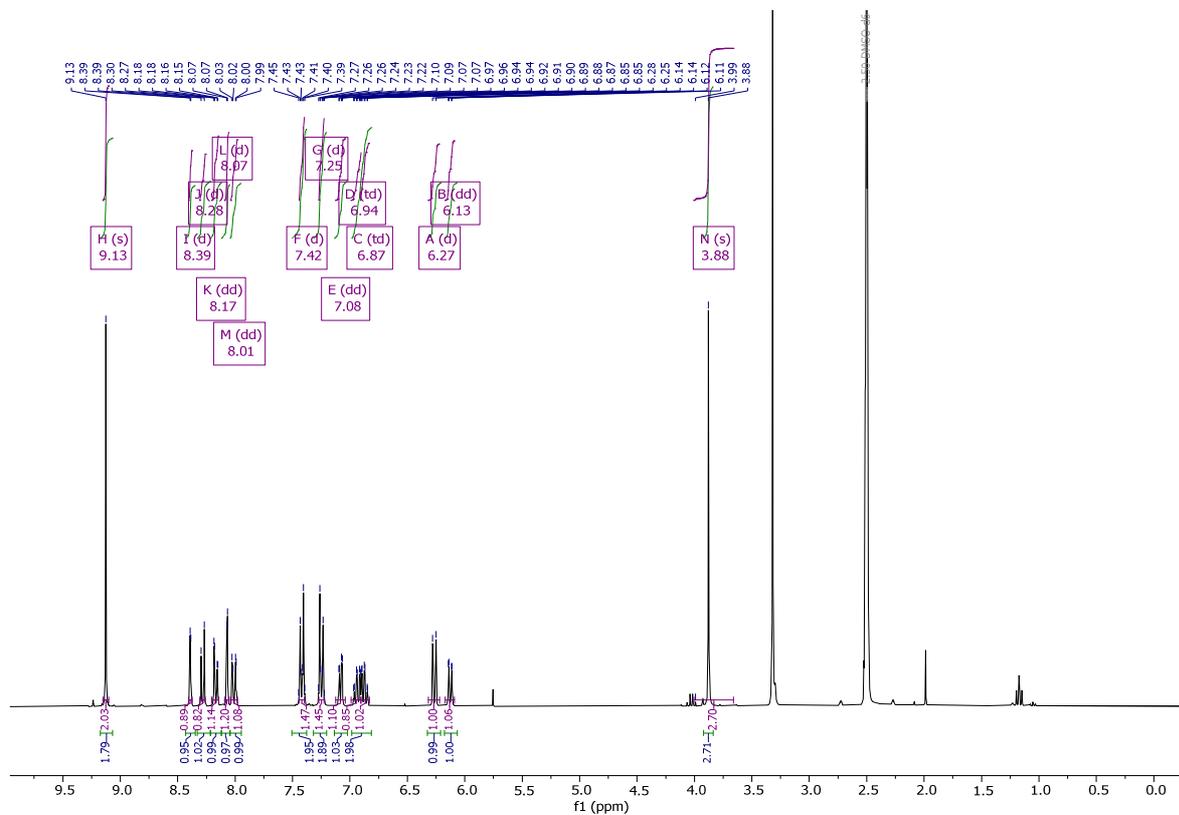


Abbildung 260. ^1H -NMR-Spektrum von **34** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 300 MHz).

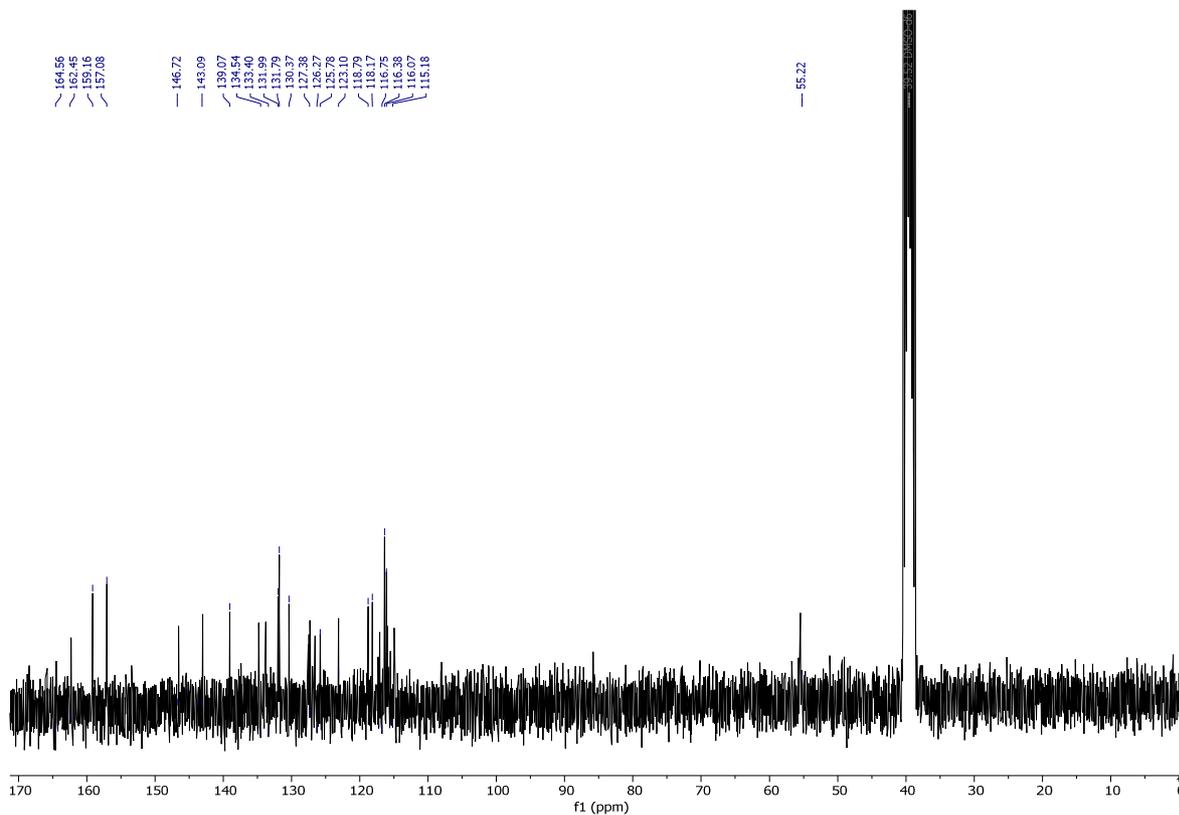


Abbildung 261. ^{13}C -NMR-Spektrum von **34** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 75 MHz).

4.4.57 3-(4,6-Dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (35a)

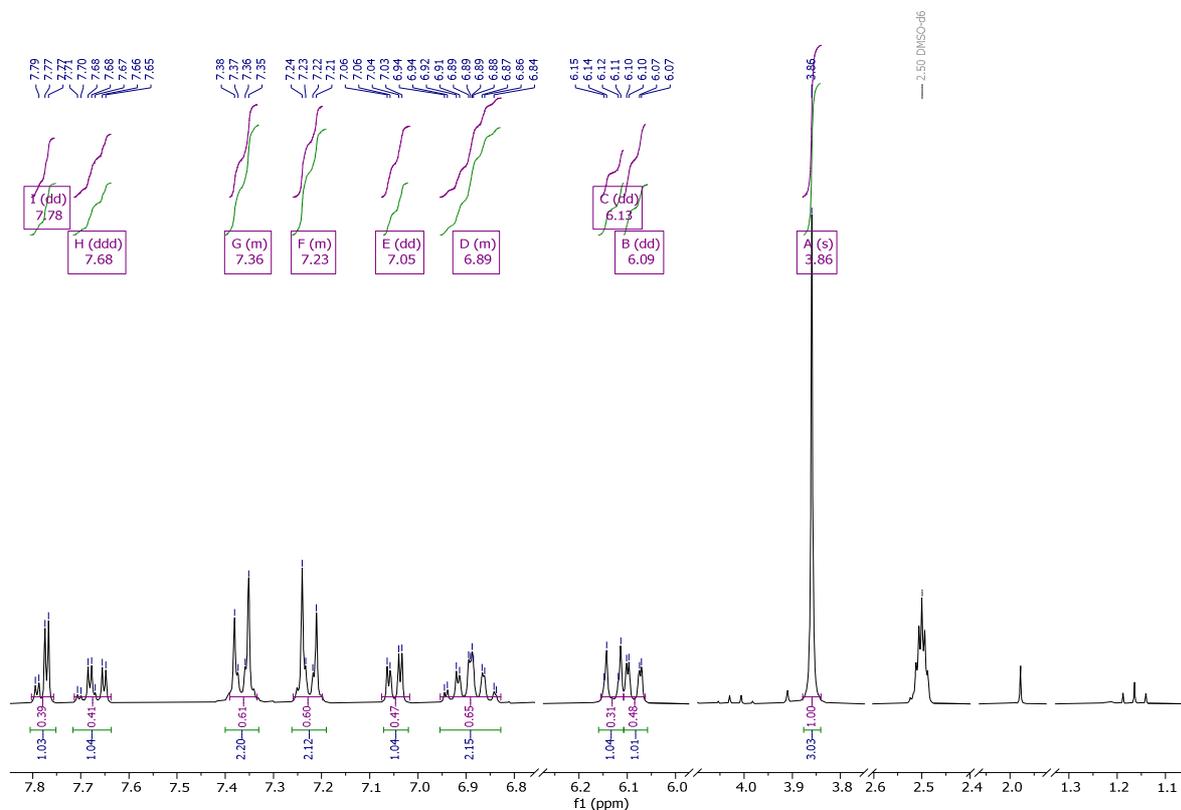


Abbildung 262. ^1H -NMR-Spektrum von **35a** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 300 MHz).

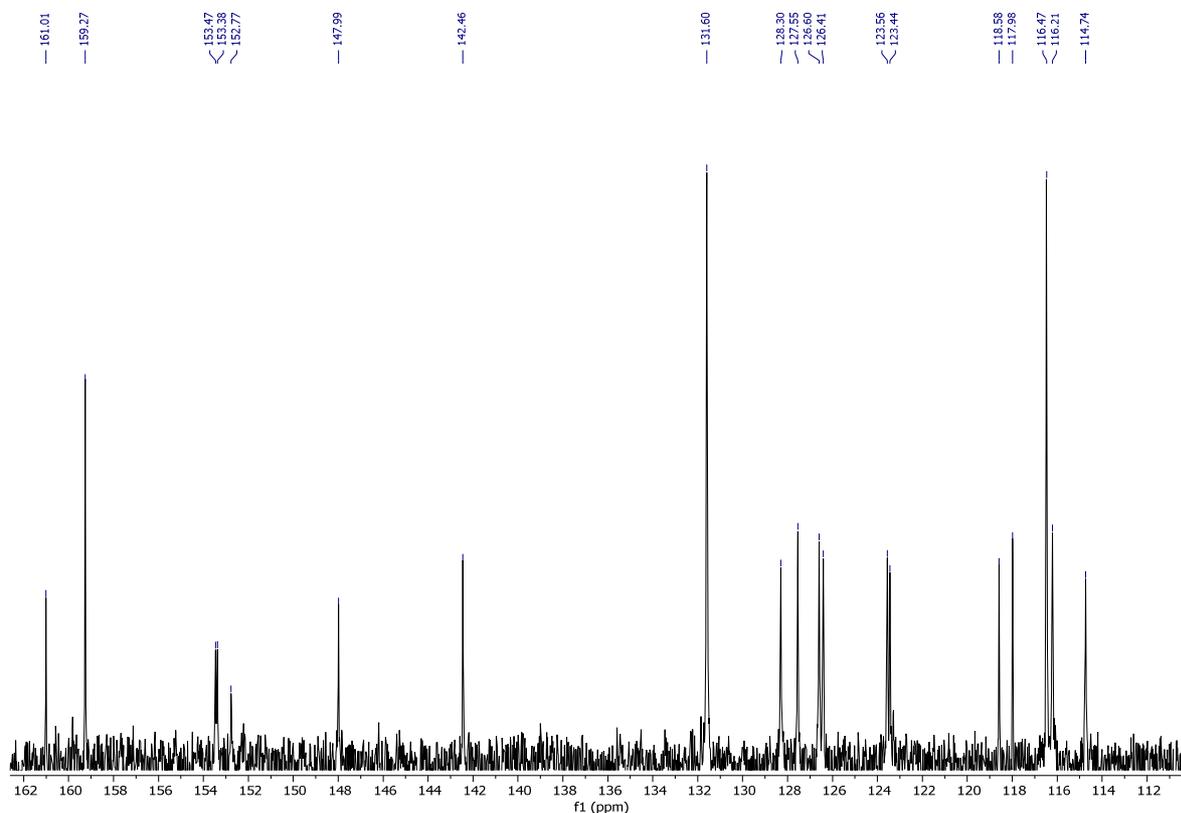


Abbildung 263. ^{13}C -NMR-Spektrum von **35a** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 75 MHz).

4.4.58 6-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-*N*²,*N*⁴-diphenyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin (35b)

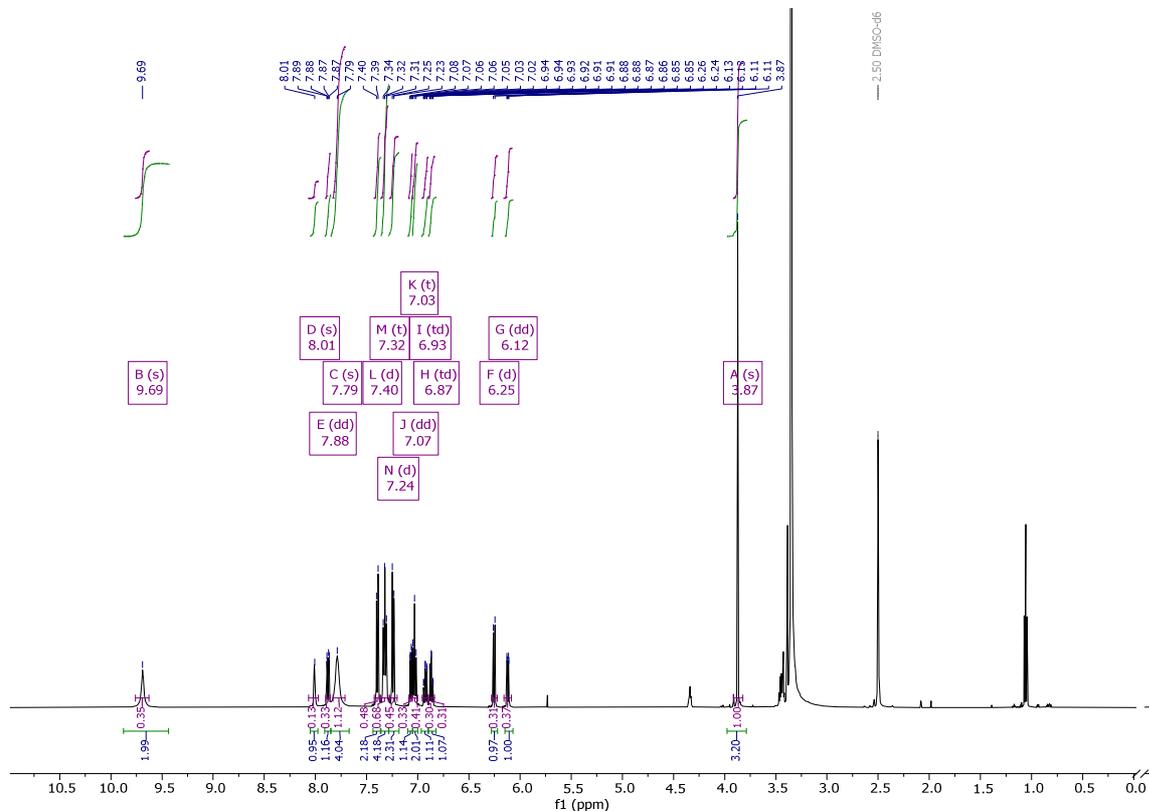


Abbildung 264. ¹H-NMR-Spektrum von **35b** in DMSO-d₆ (*T* = 298 K, 500 MHz).

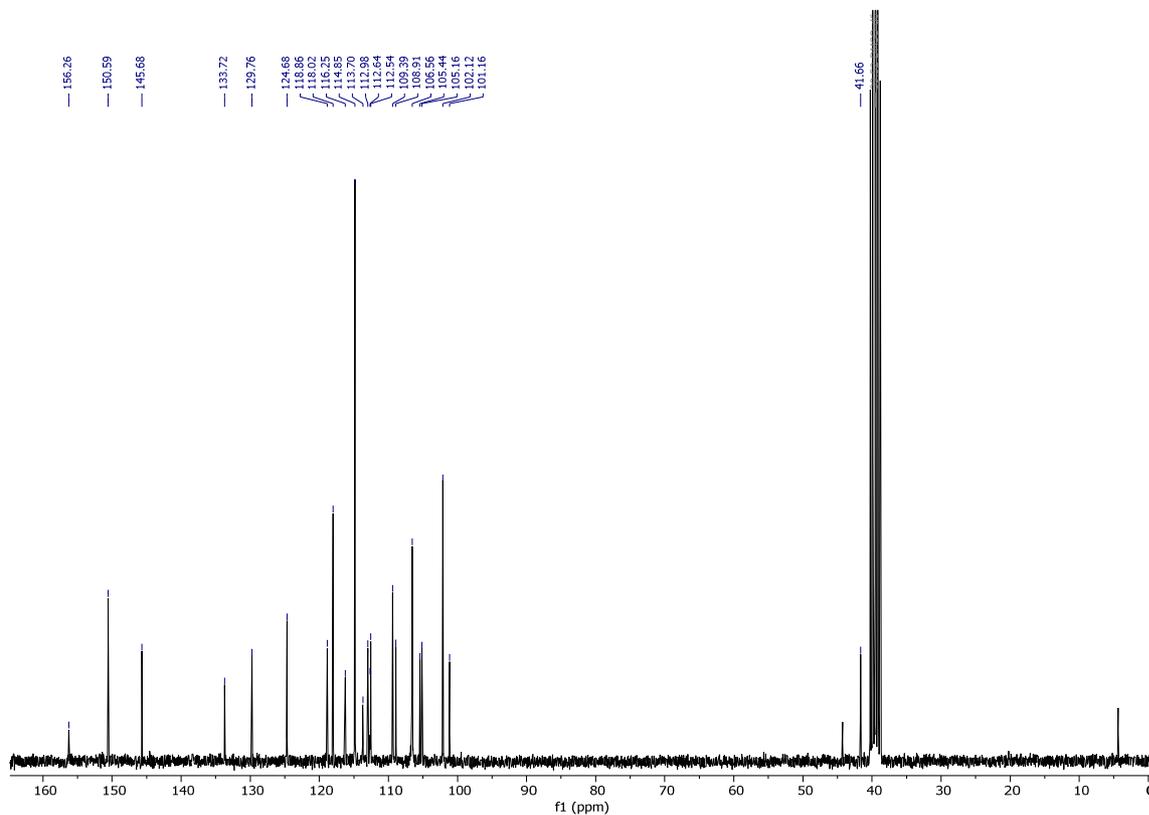


Abbildung 265. ¹³C-NMR-Spektrum von **35b** in DMSO-d₆ (*T* = 298 K, 125 MHz).

4.4.59 3-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (35c)

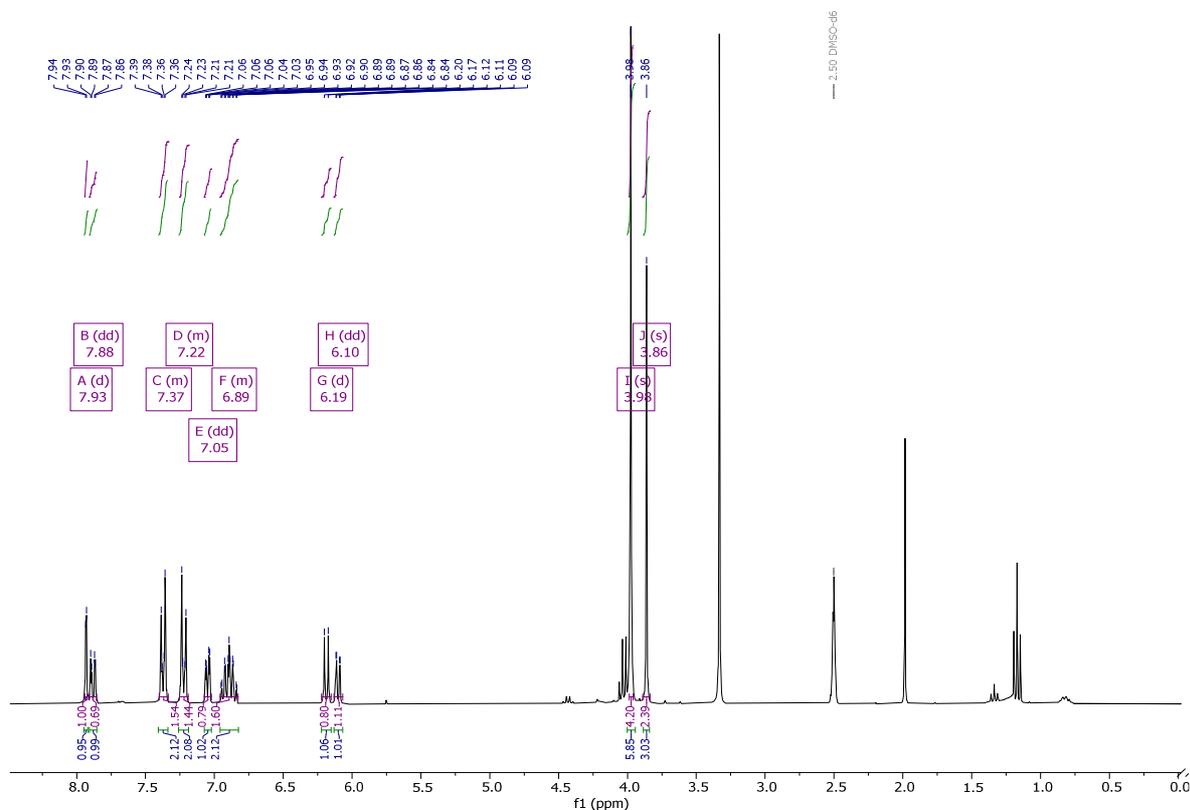


Abbildung 266. ^1H -NMR-Spektrum von **35c** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 300 MHz).

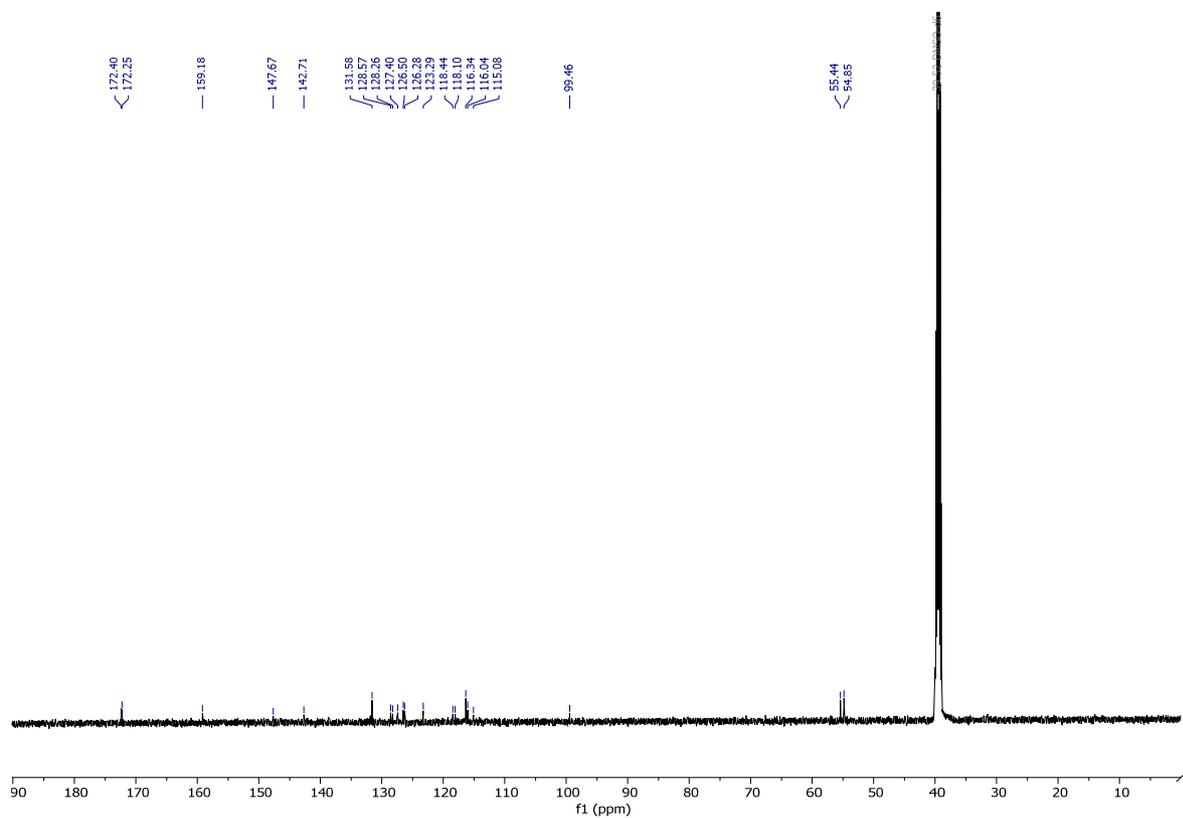


Abbildung 267. ^{13}C -NMR-Spektrum von **35c** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 75 MHz).

4.4.60 N^2,N^2,N^4,N^4 -Tetraethyl-6-(10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin (35d)

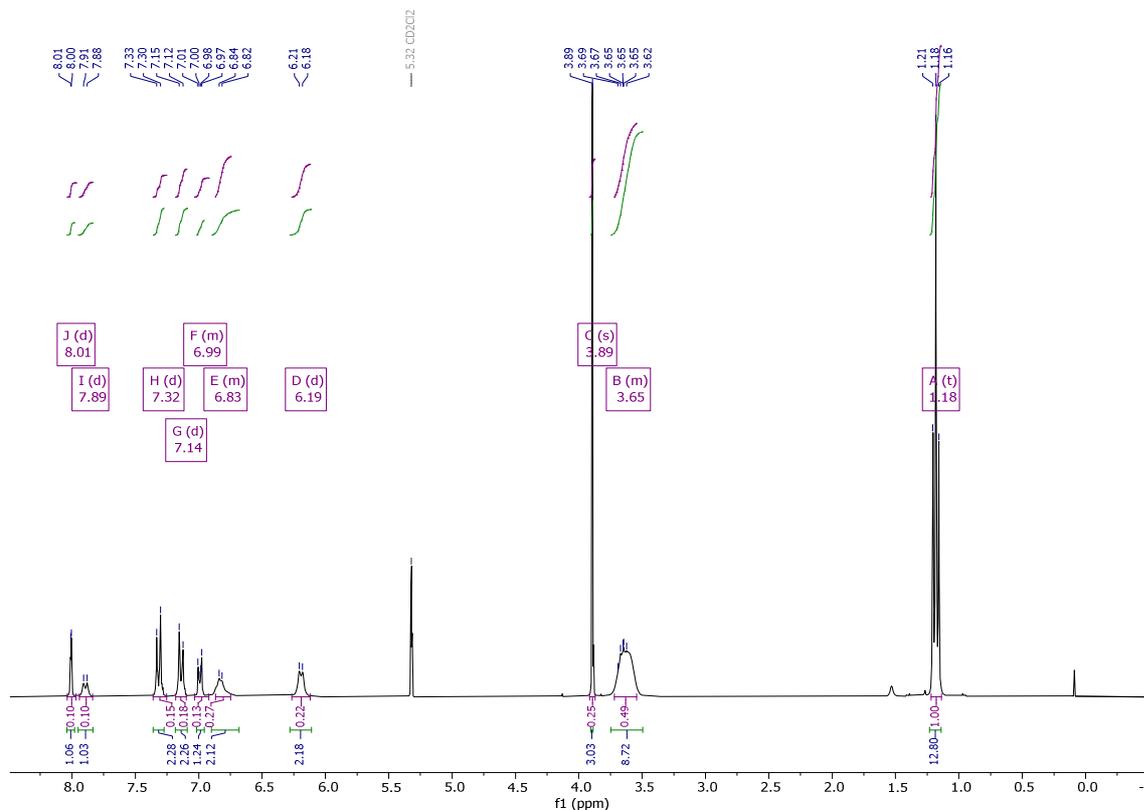


Abbildung 268. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **35d** in CD_2Cl_2 ($T = 298 \text{ K}$, 300 MHz).

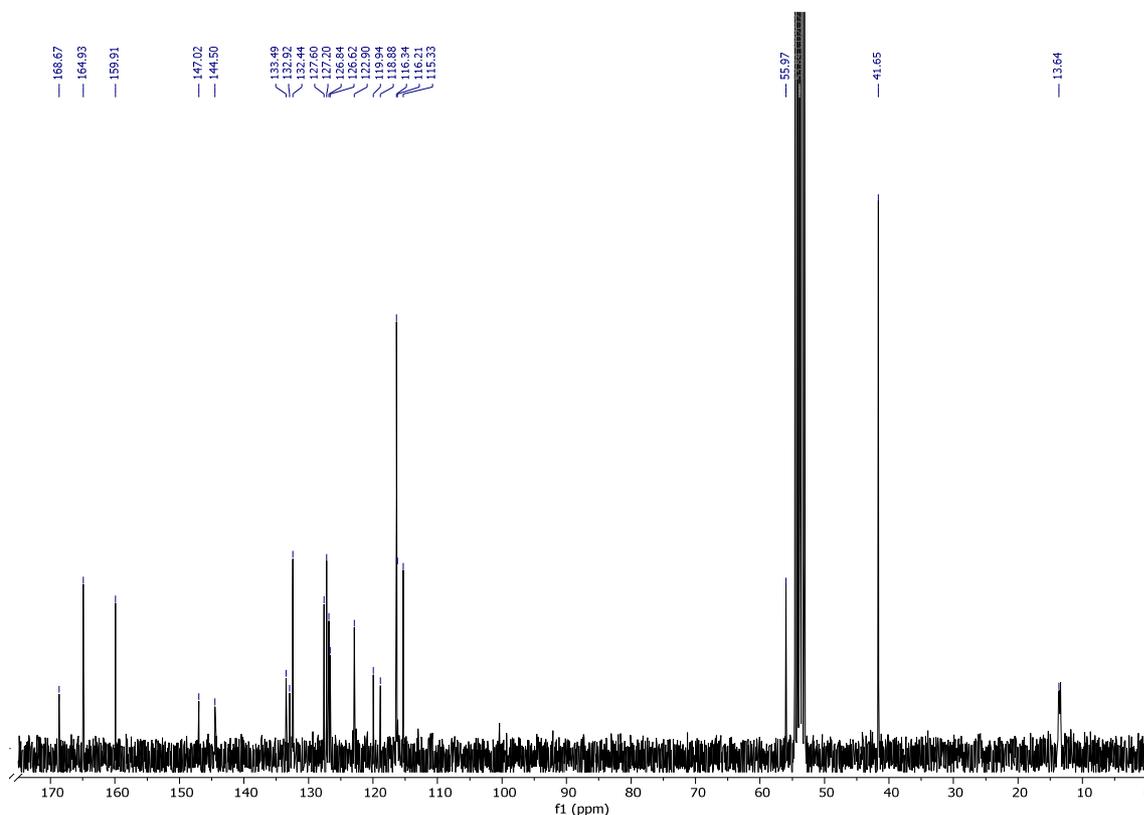


Abbildung 269. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **35d** in CD_2Cl_2 ($T = 298 \text{ K}$, 75 MHz).

4.4.61 6-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-1,3,5-triazin-2,4-diol (35e)

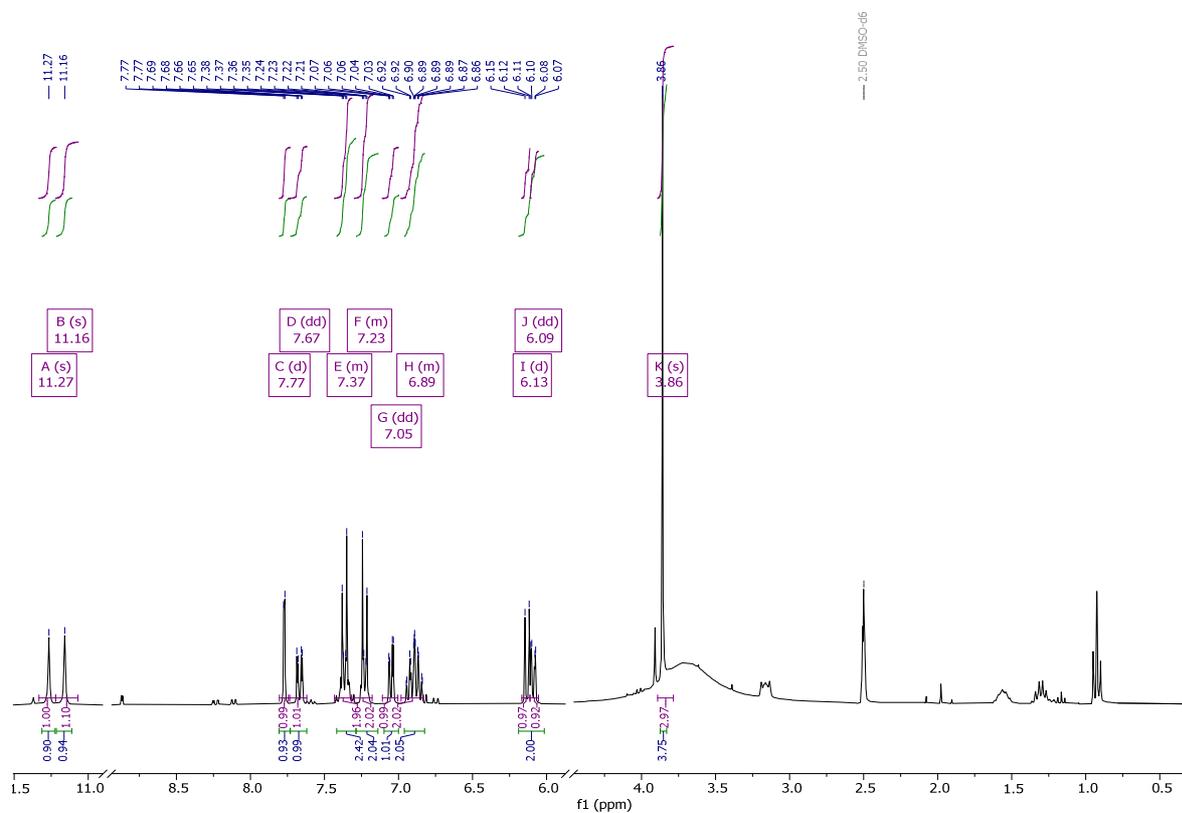


Abbildung 270. ^1H -NMR-Spektrum von **35e** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 300 MHz).

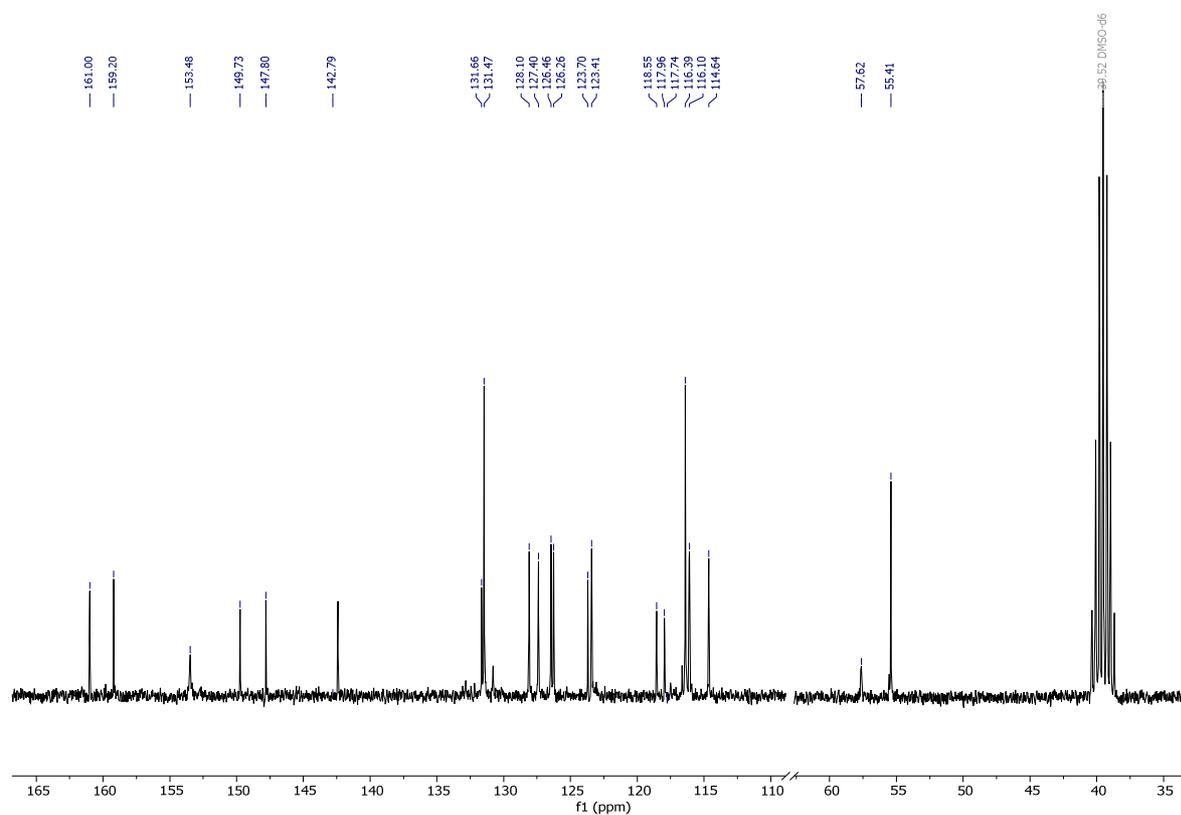


Abbildung 271. ^{13}C -NMR-Spektrum von **35e** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 75 MHz).

4.4.63 3,3'-(6-Chlor-1,3,5-triazin-2,4,diyl)bis(10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin) (37a)

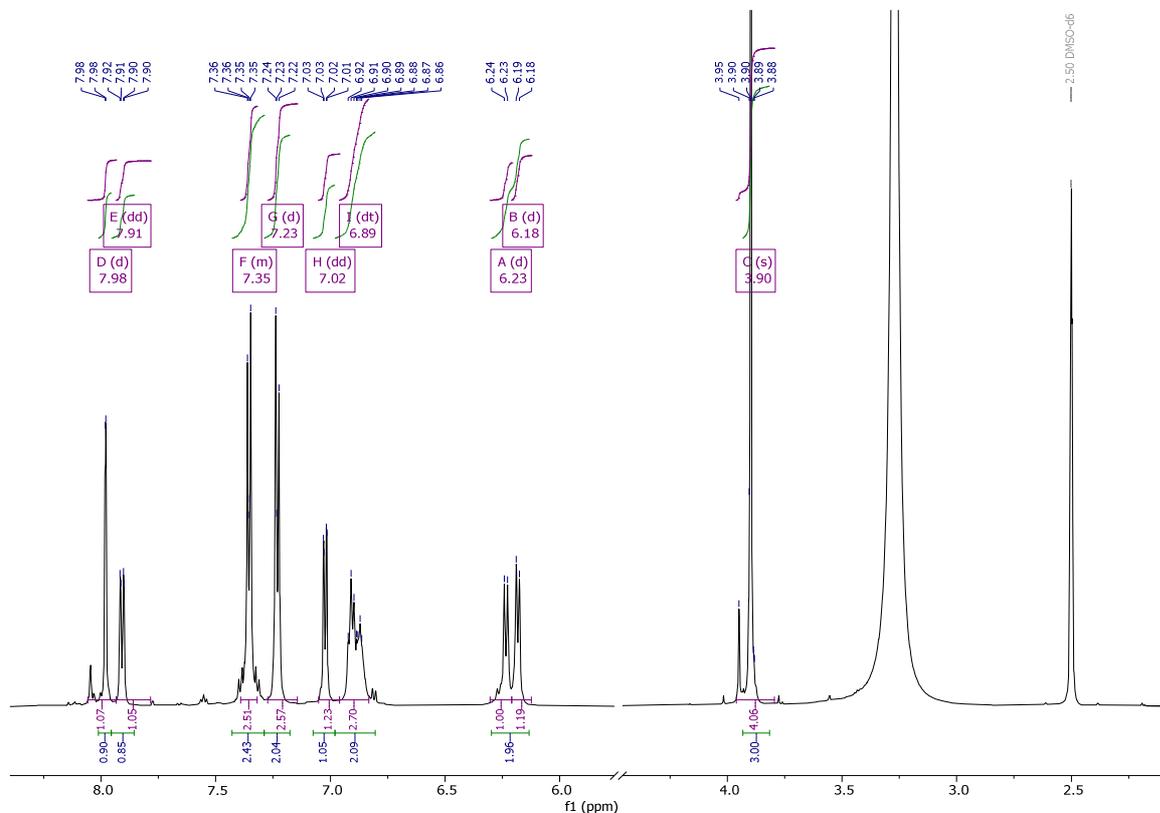


Abbildung 272. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **37a** in DMSO-d_6 ($T = 393\text{ K}$, 600 MHz).

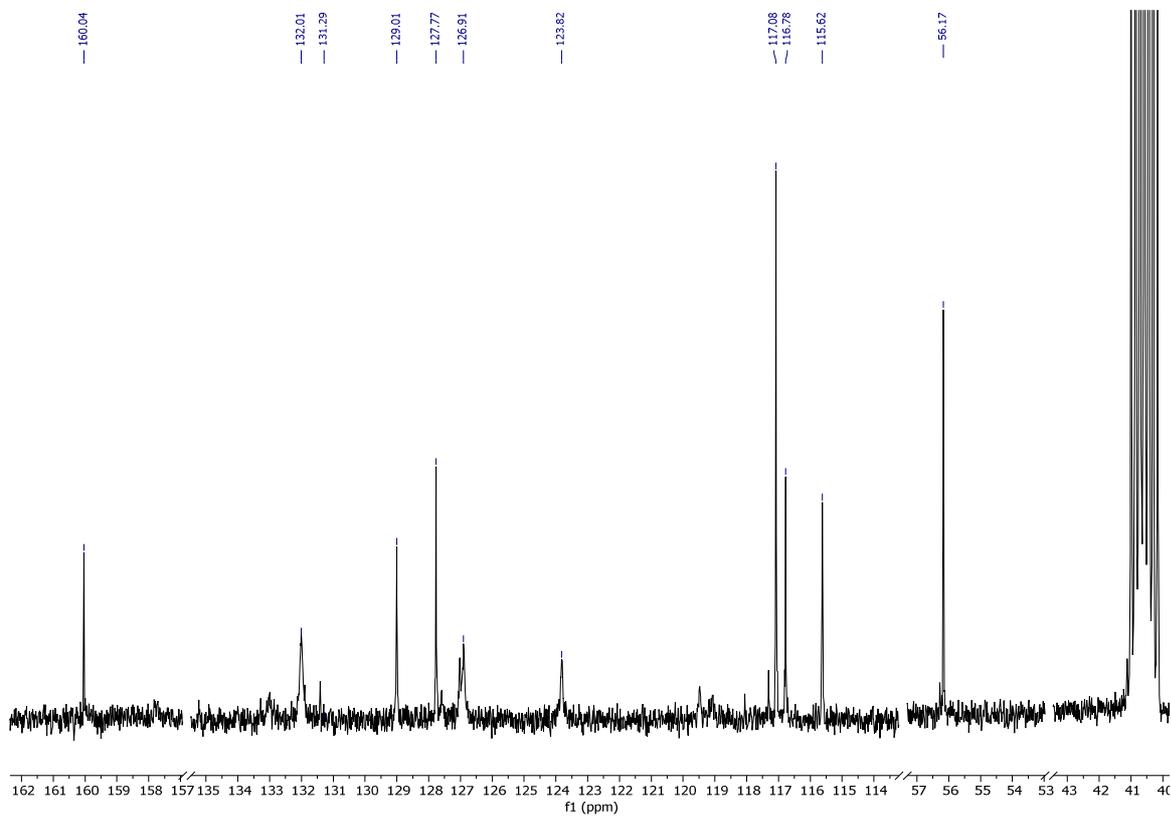


Abbildung 273. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **37a** in DMSO-d_6 ($T = 393\text{ K}$, 150 MHz).

4.4.65 3-(4,6-Dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-5-oxid (38a)

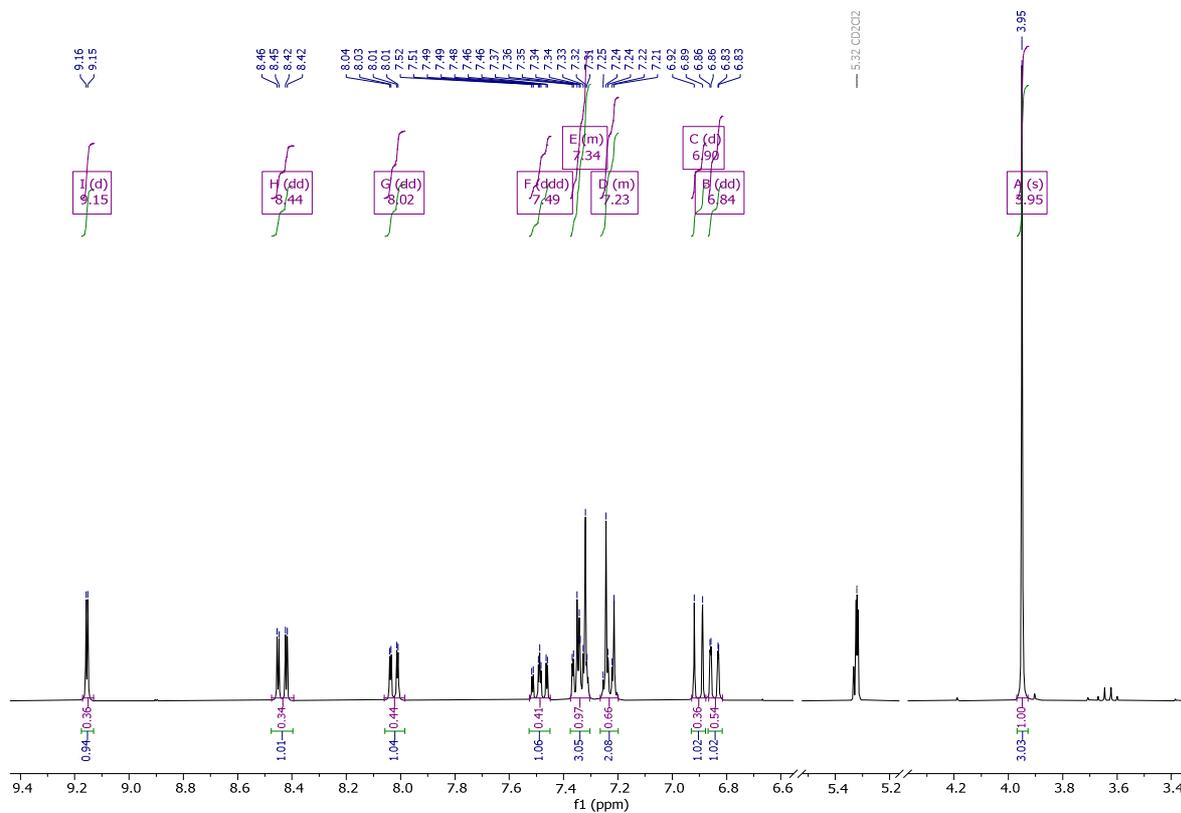


Abbildung 274. ¹H-NMR-Spektrum von **38a** in CD₂Cl₂ (*T* = 298 K, 300 MHz).

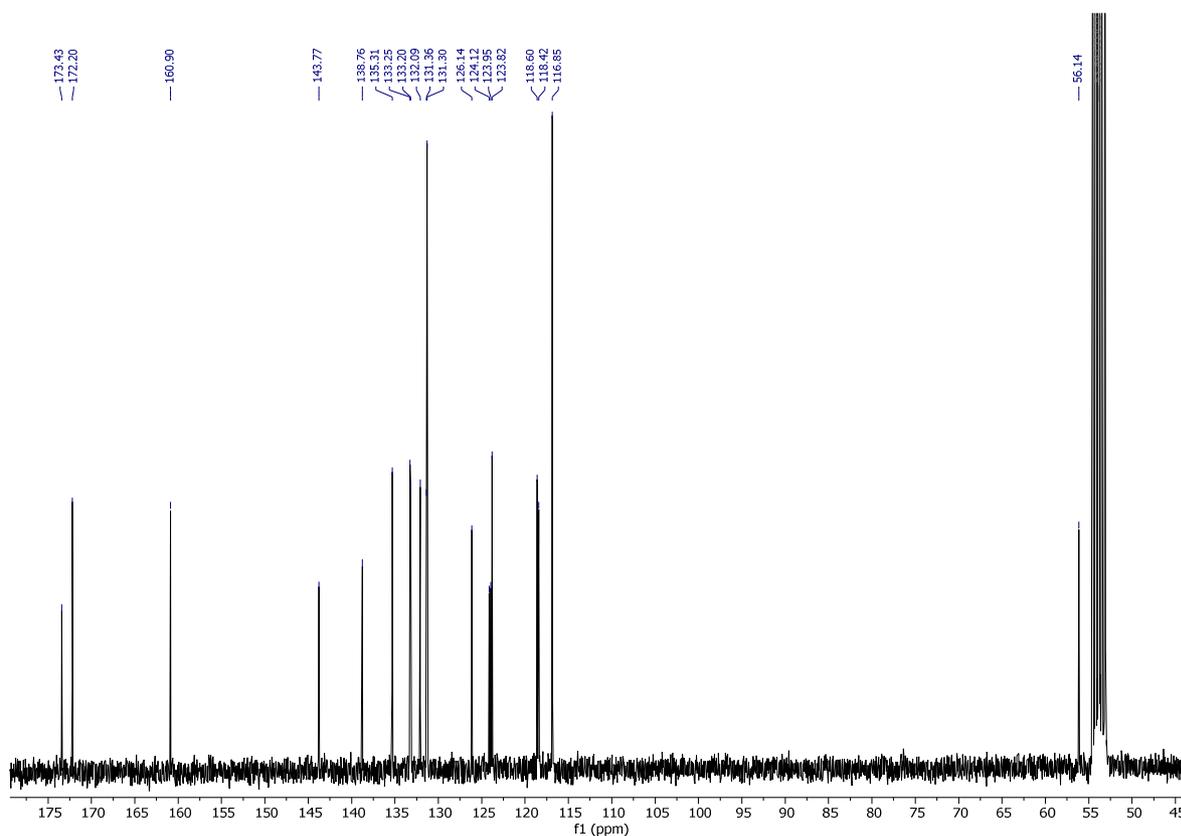


Abbildung 275. ¹³C-NMR-Spektrum von **38a** in CD₂Cl₂ (*T* = 393 K, 75 MHz).

4.4.66 3-(4,6-Bis(phenylamin)-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-5-oxid (38b)

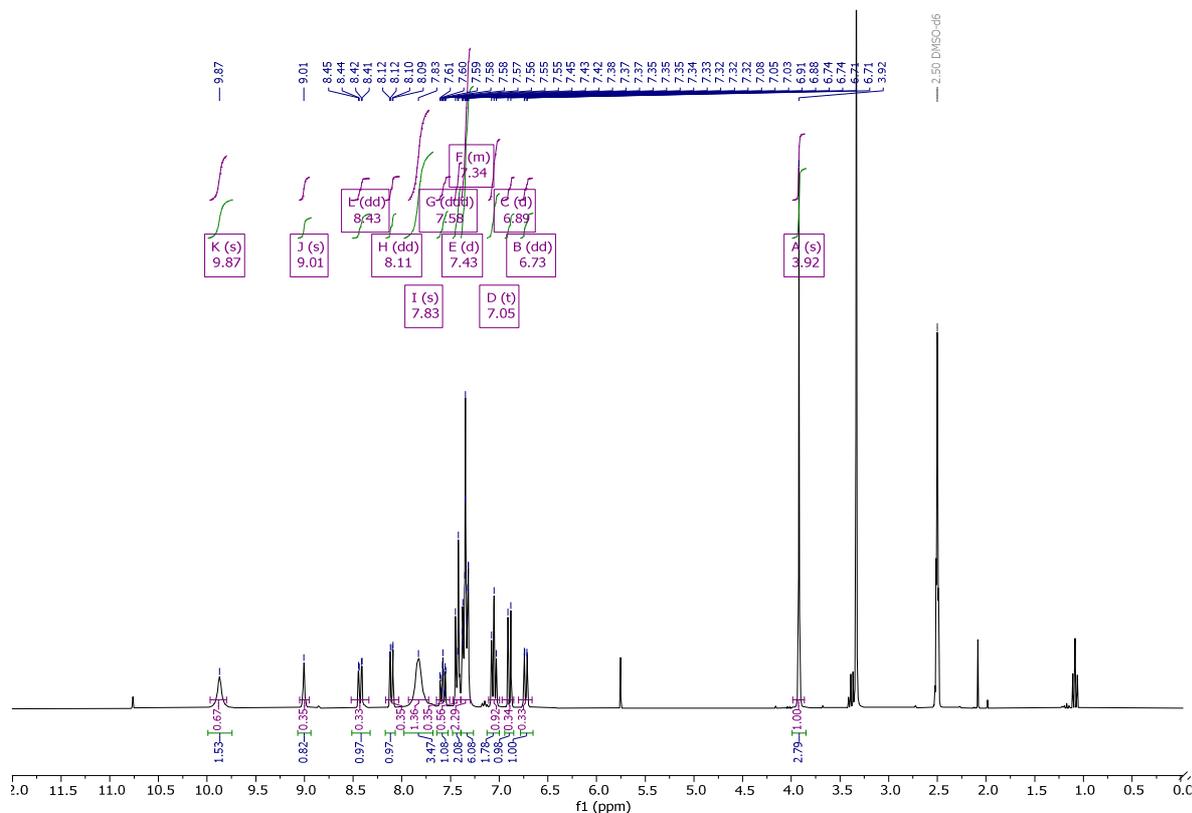


Abbildung 276. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **38b** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 300 MHz).

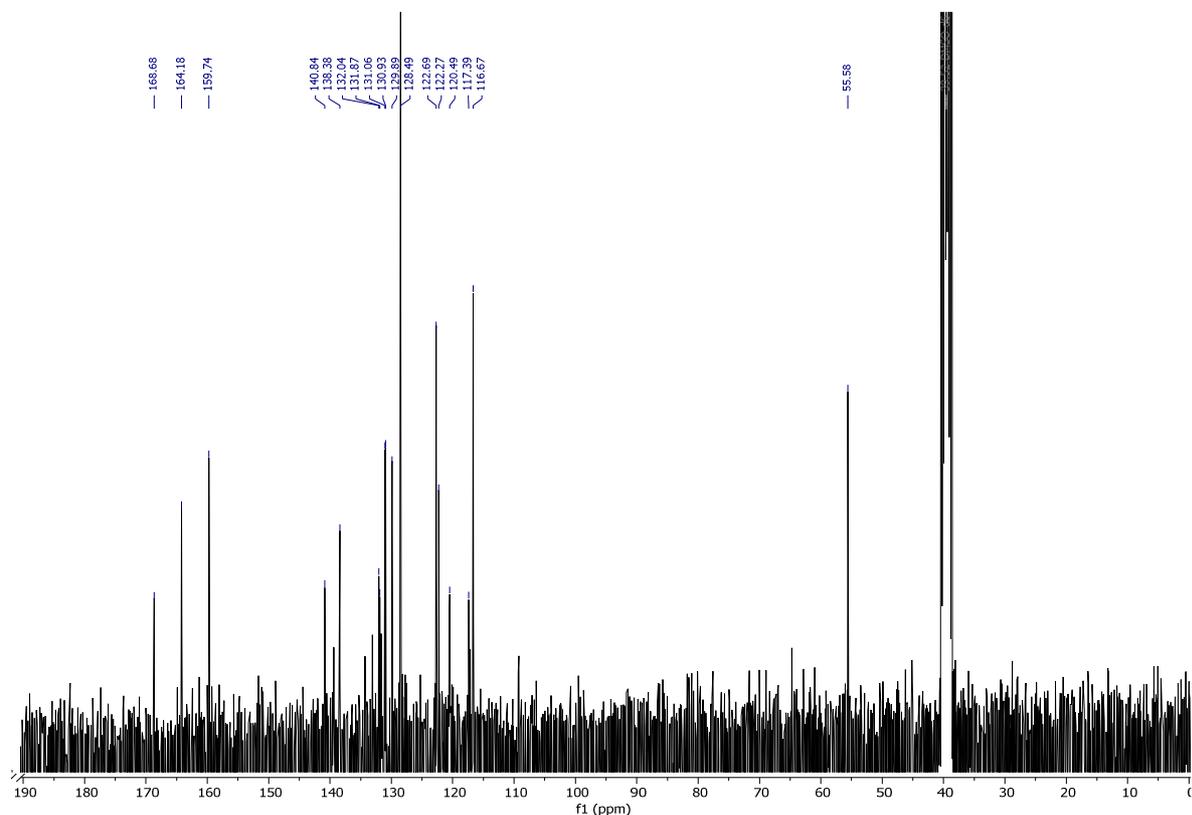


Abbildung 277. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **38b** in DMSO-d_6 ($T = 393\text{ K}$, 75 MHz).

4.4.67 3-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-5-oxid (38c)

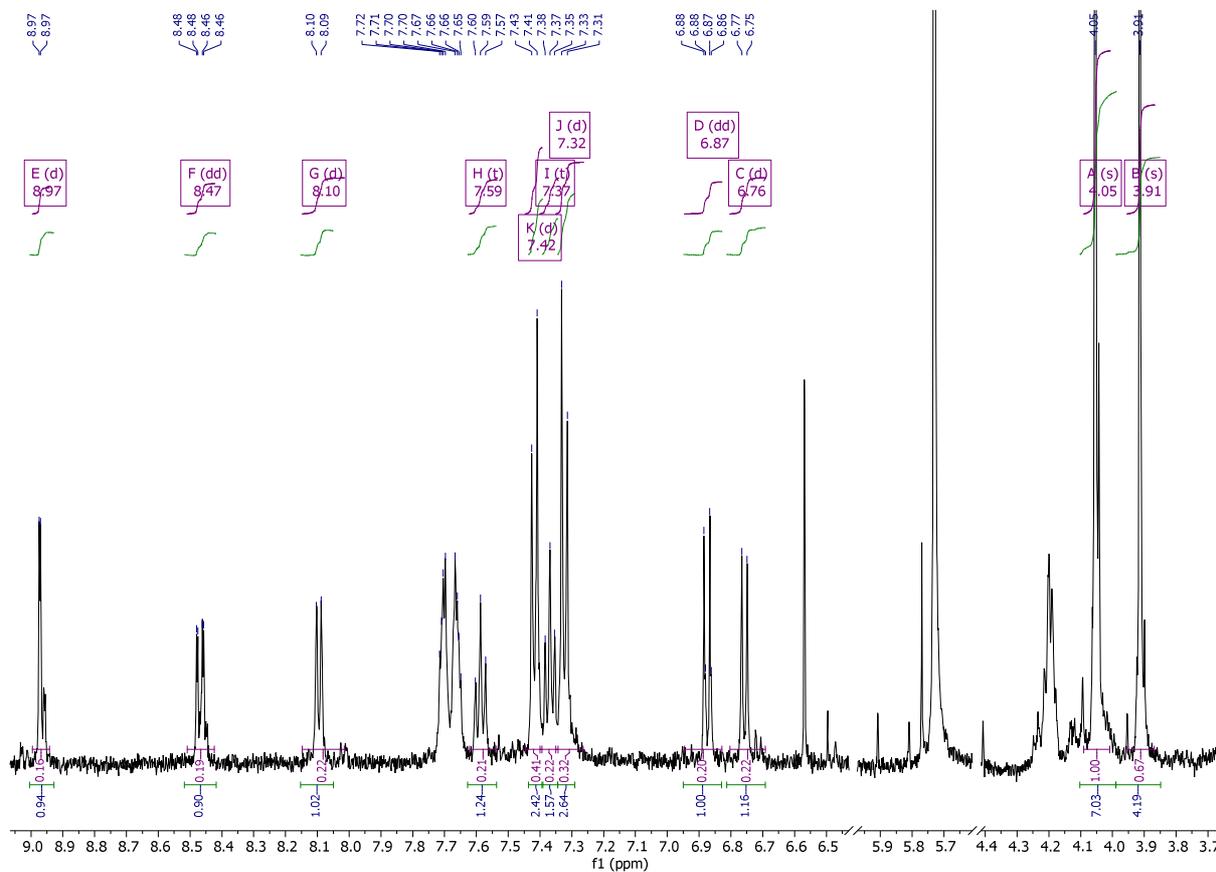


Abbildung 278. ^1H -NMR-Spektrum von **38c** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 500 MHz).

4.4.68 3-(4,6-Bis(diethylamin)-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-5-oxid (38d)

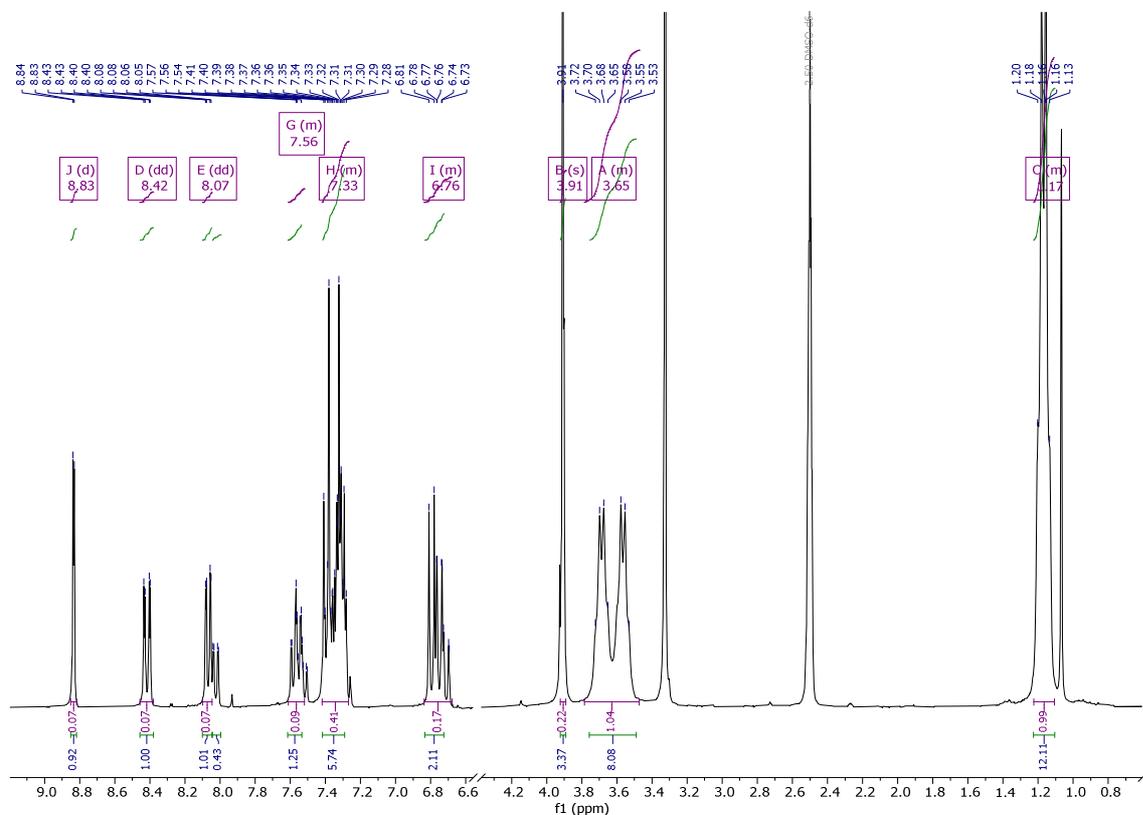


Abbildung 279. ^1H -NMR-Spektrum von **38d** in DMSO-d_6 ($T = 298\text{ K}$, 300 MHz).

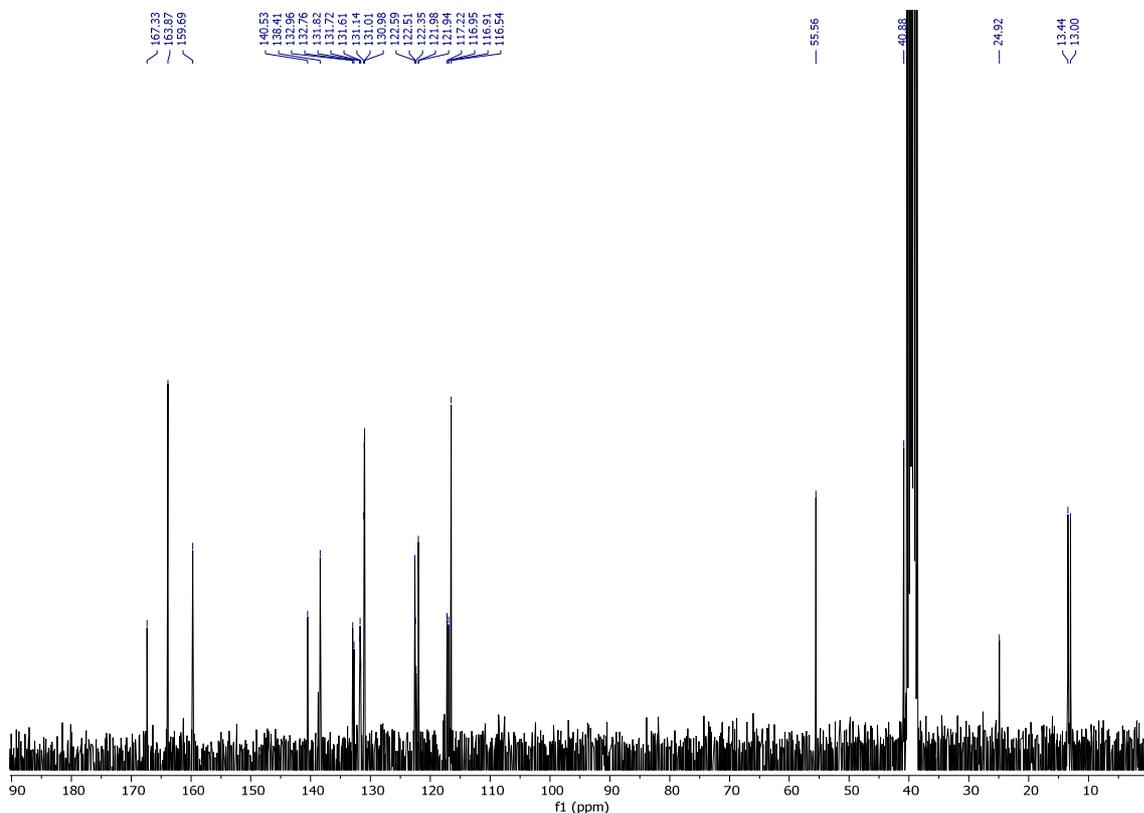


Abbildung 280. ^{13}C -NMR-Spektrum von **38d** in DMSO-d_6 ($T = 393\text{ K}$, 75 MHz).

4.4.69 3-(4-Chlor-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (39)

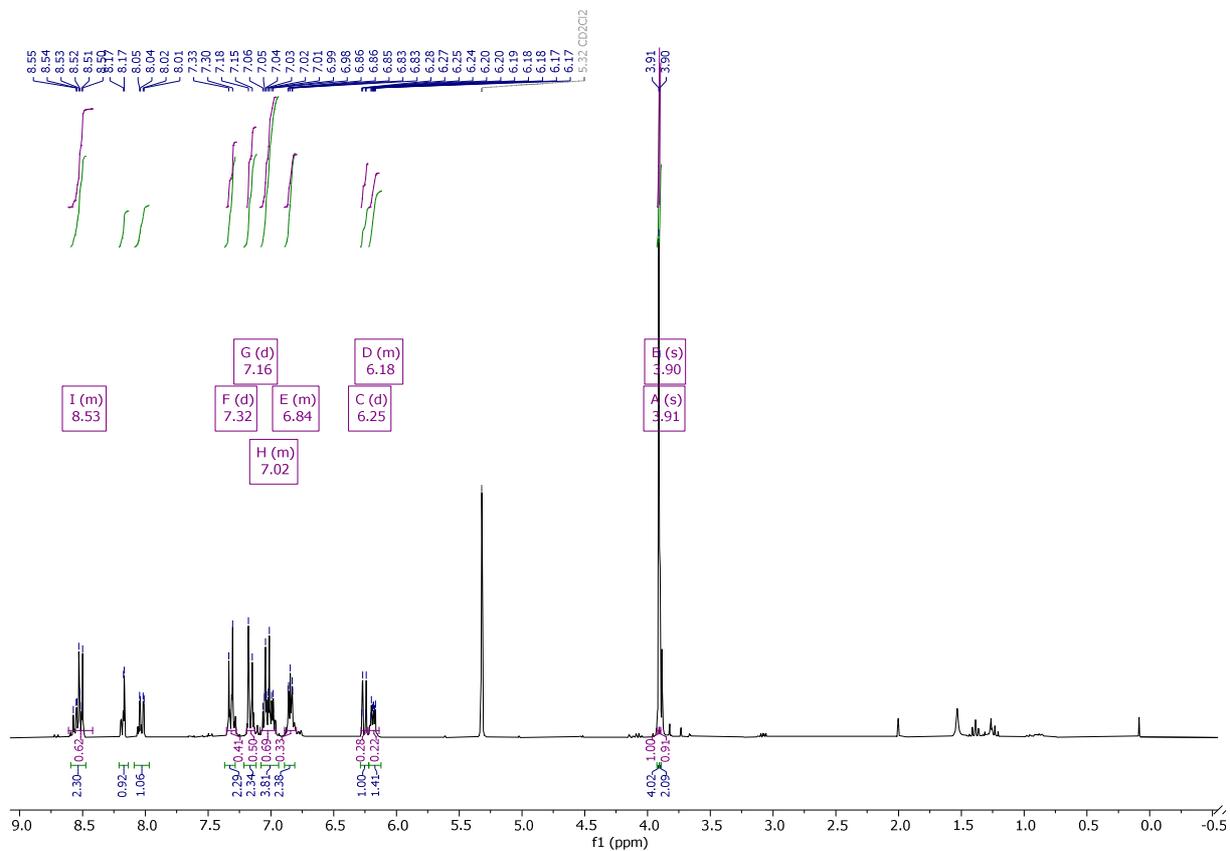
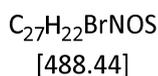
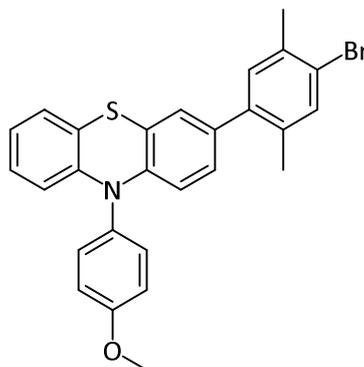


Abbildung 281. ¹H-NMR-Spektrum von **39** in CDCl₃ (*T* = 298 K, 300 MHz).

5 Anhang

5.1 3-(4-Brom-2,5-dimethylphenyl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (AP1)



In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 0.863 g (1.00 Äq., 2.00 mmol) 3-Iod-*N*-anisylphenothiazin (**23a**) im N_2 -Gegenstrom eingefüllt und in 10.0 ml trockenem THF gelöst. Danach wurde die Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Trockeneis-Isopropanol-Bad abgekühlt und 1.25 ml (2.00 Äq., 1.00 mmol) frisch titrierte *n*-BuLi Lösung (1.60 M in *n*-Hexan) hinzugegeben. Nach 10 min Rühren bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Lösung im Kältebad mit 0.317 ml (2.20 Äq., 1.10 mmol) Trimethylborat versetzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend wurden 0.116 g (0.0500 Äq., 0.100 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ 0.337 g (3.00 Äq., 1.50 mmol) KO*t*-Bu und 0.540 g (2.00 Äq., 1.00 mmol) 2,5-Dibromxylyl zugegeben bevor die Reaktionslösung 18 h lang bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt wurde. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat im Verhältnis 10:1. Das Produkt wurde anschließend im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 81 % (678 mg, 1.39 mmol), beiger Feststoff. **Smp.:** $218 - 224\text{ }^\circ\text{C}$. **R_f:** 0.67 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.47 (s, 1H), 7.39 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H), 7.22 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H), 7.12 (s, 1H), 7.05 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 1H), 7.00 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H), 6.93 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 1H), 6.89 (d, ³*J* = 10.2 Hz, 1H), 6.84 (t, ³*J* = 7.3 Hz, 1H), 6.16 (t, ³*J* = 7.6 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.16 (s, 3H). **MS(EI) *m/z* (%):** 490 (30), 489 (98), 487 (100), 409 (21), 408 (12), 393 (29), 377 (16), 376 (10), 375 (27), 361 (10), 360 (11), 322 (17), 321 (74), 306 (17), 305 (27), 300 (18), 290 (12), 289 (12), 288 (13), 273 (33), 268 (16), 267 (16), 260 (16), 254 (13), 244 (21), 243 (15), 228 (14), 214 (11), 204 (20), 196 (22), 180 (14), 174 (12), 173 (13), 167 (10), 165 (15), 152 (13), 92 (12), 77 (13).

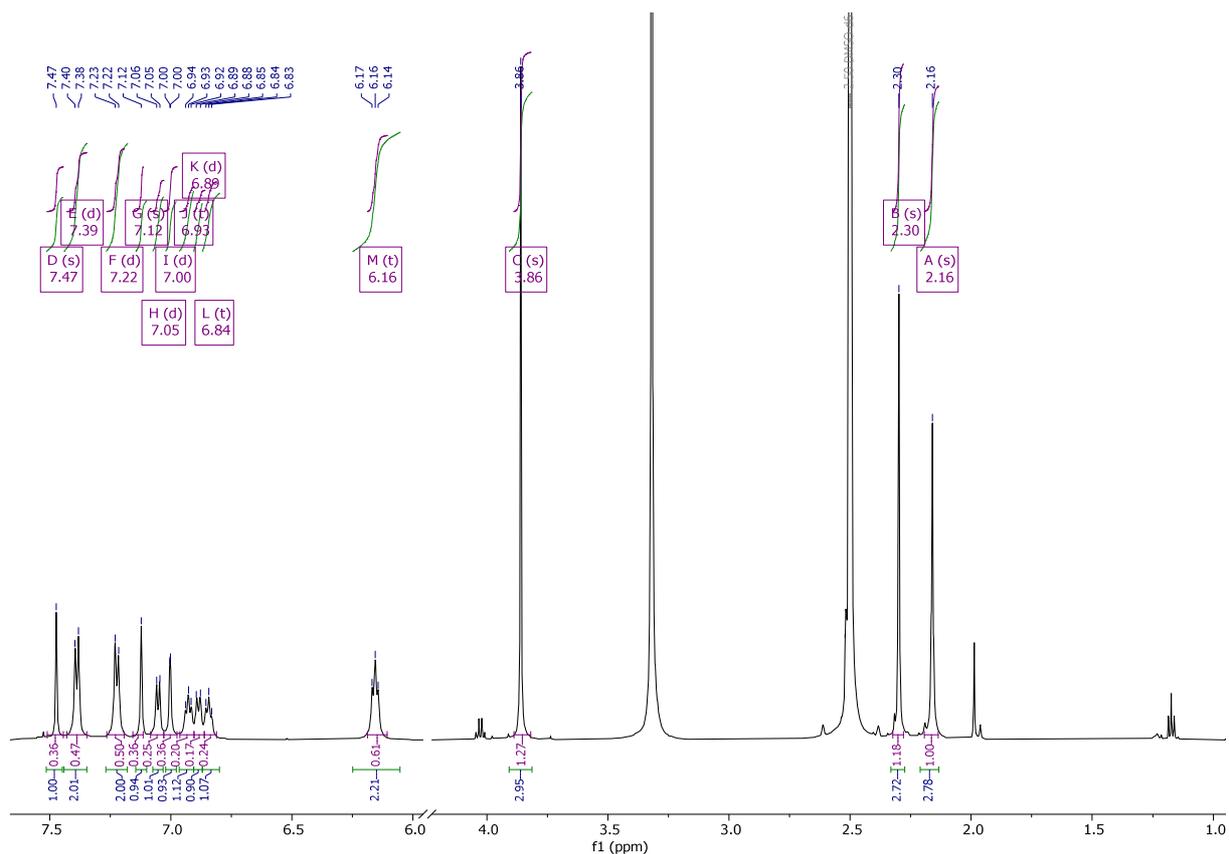
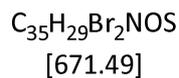
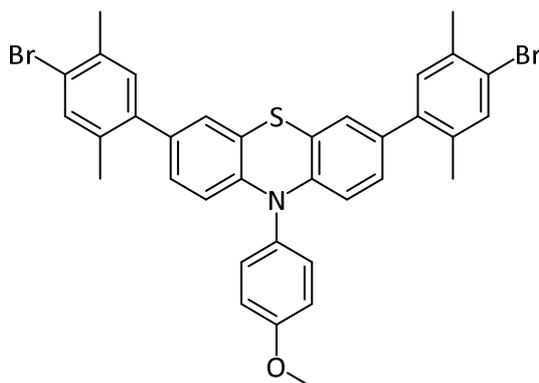


Abbildung 282. ^1H -NMR-Spektrum von **AP1** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 600 MHz).

5.2 3,7-Bis(4-brom-2,5-dimethylphenyl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (**AP2**)



In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 0.278 g (1.00 Äq. , 0.500 mmol) 3,7-Diod-*N*-anisylphenothiazin (**23b**) eingefüllt und in 5.00 ml trockenem THF gelöst. Danach wurde die Lösung auf -78 °C in einem Trockeneis-Isopropanol-Bad abgekühlt und 0.630 ml (2.00 Äq. , 1.00 mmol) frisch titrierte *n*-BuLi Lösung (1.60 M in *n*-Hexan) zugegeben. Nach 10 min Rühren bei -78 °C wurde die Lösung im Kältebad mit 0.720 ml (2.20 Äq. , 1.10 mmol) Trimethylborat versetzt. Die Lösung wurde

auf 20 °C aufgetaut und anschließend wurden 0.0578 g (0.100 Äq., 0.0500 mmol) Pd(PPh₃)₄, 0.168 g (3.00 Äq., 1.50 mmol) KOt-Bu und 0.229 g (2.20 Äq., 1.10 mmol) 2,5-Dibromxylol eingefüllt bevor die Reaktionslösung 18 h lang bei 80 °C gerührt wurde. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat im Verhältnis 10:1. Das Produkt wurde anschließend im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 80 % (0.222 g, 0.330 mmol), gelber Feststoff. **Smp.:** 141 – 162 °C. **R_f:** 0.71 (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1). **¹H-NMR:** (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.48 (s, 2H), 7.43 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H), 7.24 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H), 7.13 (s, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.90 (d, ³J = 9.6 Hz, 2H), 6.18 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 2.30 (s, 6H), 2.17 (s, 6H). **MS(EI) *m/z* (%):** 674 (15), 673 (41), 672 (34), 671 ([M]⁺, 100), 669 (40), 178 (12), 92 (10), 77 (11).

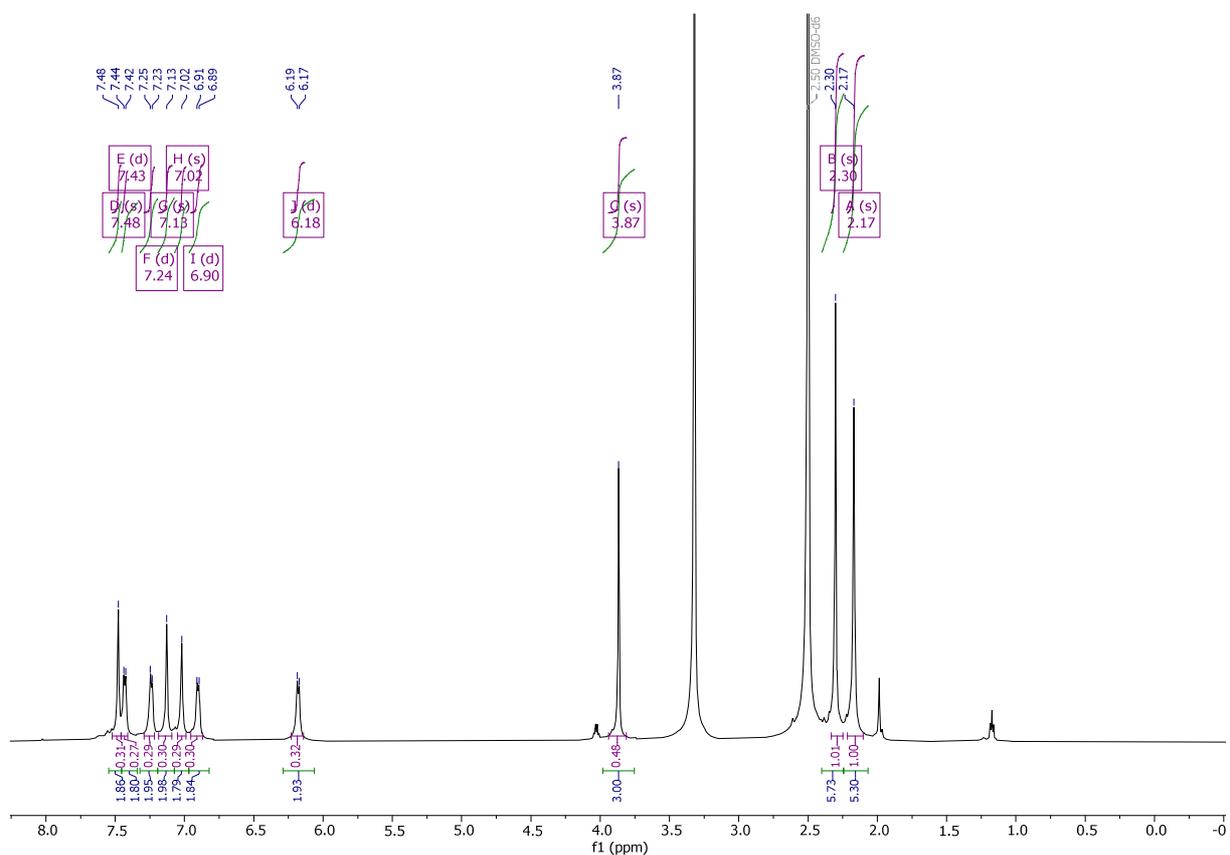
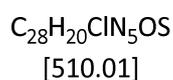
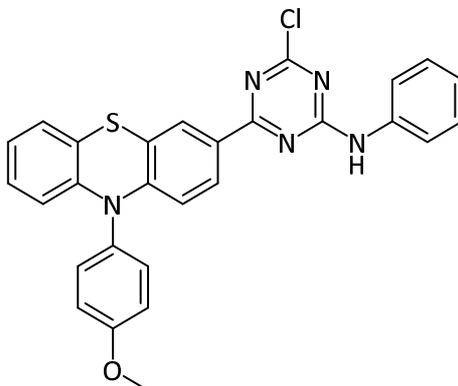


Abbildung 283. ¹H-NMR-Spektrum von AP2 in DMSO-*d*₆ (*T* = 298 K, 600 MHz).

5.3 4-Chlor-6-(10-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)-*N*-phenyl-1,3,5-triazin-2-amin (36a)



Nebenprodukt der Synthese von 6-(10-(4-Methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)-*N*²,*N*⁴-diphenyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin (**35b**) nach **AV4**.

Ausbeute: 37 % (0.187 g, 0.367 mmol), oranger Feststoff. **R_f:** 0.32 (*n*-Hexan/Ethylacetat 6:1). **¹H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 10.63 (s, 1H), 7.81 – 7.96 (m, 2H), 7.60 – 7.77 (m, 2H), 7.35 – 7.42 (m, 4H), 7.24 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2H), 7.09 – 7.15 (m, 1H), 7.05 – 7.08 (m, 1H), 6.83 – 6.97 (m, 2H), 6.23 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 1H), 6.08 – 6.12 (m, 1H), 3.87 (s, 3H). **MS(EI)** *m/z* (%): 512 (12), 511 ([M-³⁷Cl]⁺, 40), 510 (33), 509 ([M-³⁵Cl]⁺, 100), 331 (15), 330 ([C₂₀H₁₄N₂OS]⁺, 34), 315 (20), 287 (11), 285 (12), 255 (19), 254 (26), 223 (17), 144 (14), 118 (10), 77 ([C₆H₅]⁺, 17).

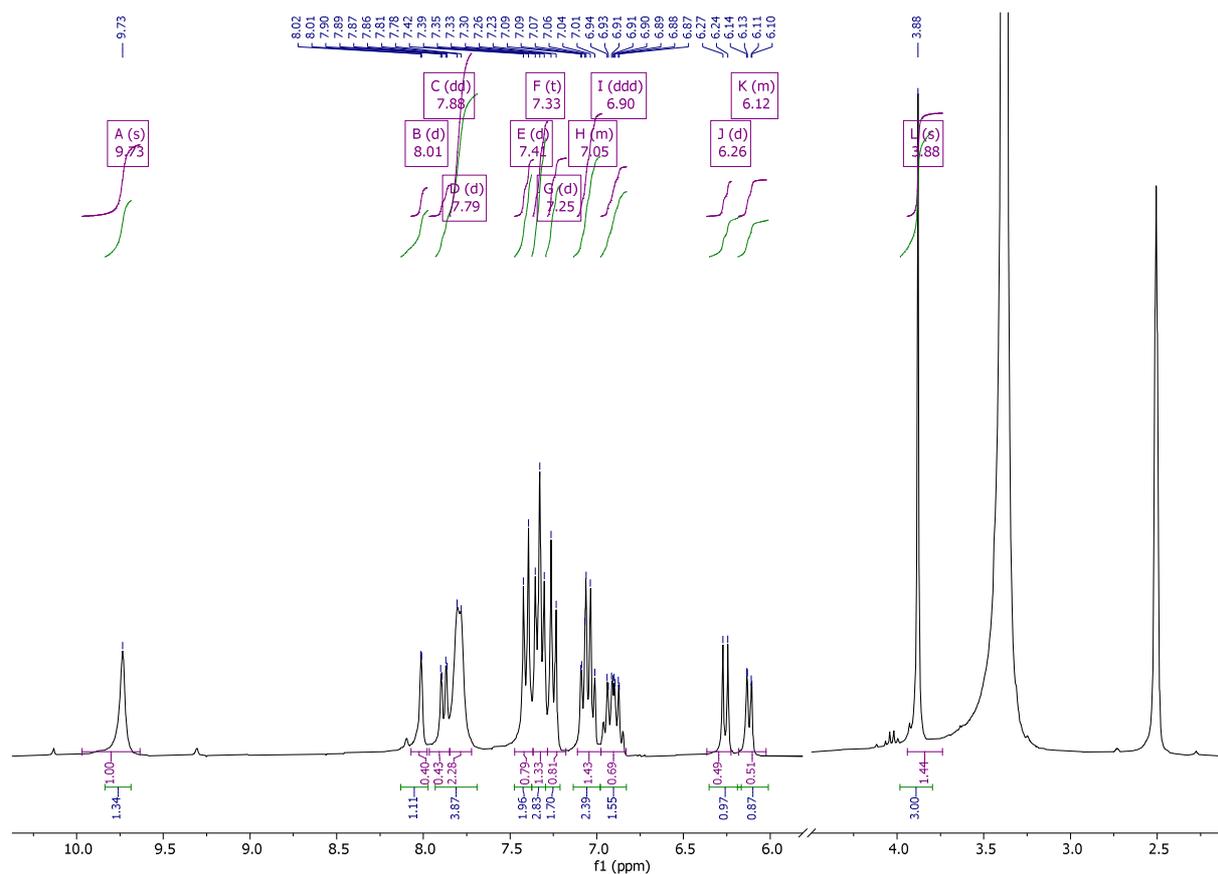
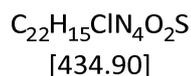
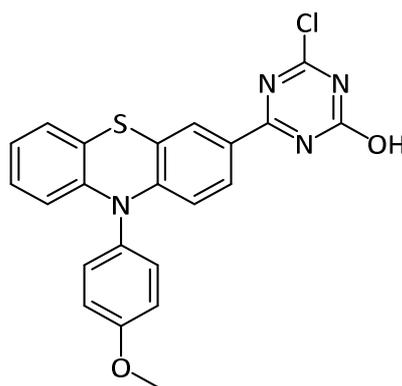


Abbildung 284. ^1H -NMR-Spektrum von **36a** in DMSO-d_6 ($T = 298 \text{ K}$, 300 MHz).

5.4 4-Chlor-6-(10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-1,3,5-triazin-2-ol (36b)



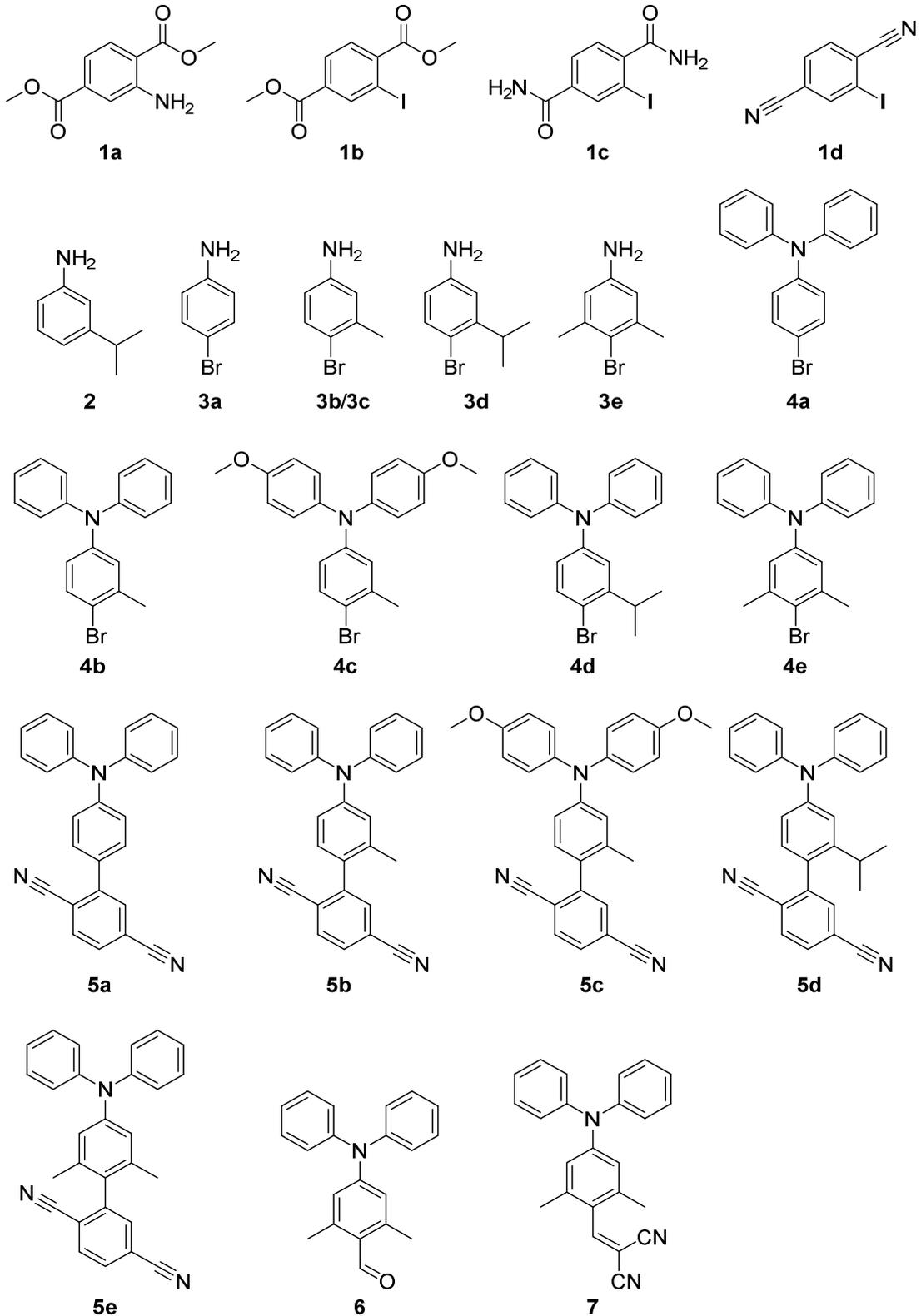
Nebenprodukt der Synthese von 6-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-1,3,5-triazin-2,4-diol (**35e**) nach **AV4**.

Ausbeute: 49 % (0.214 g, 0.492 mmol), oranger Feststoff. **Smp.:** 320 – 322 °C. **R_f:** 0.83 (Aceton).

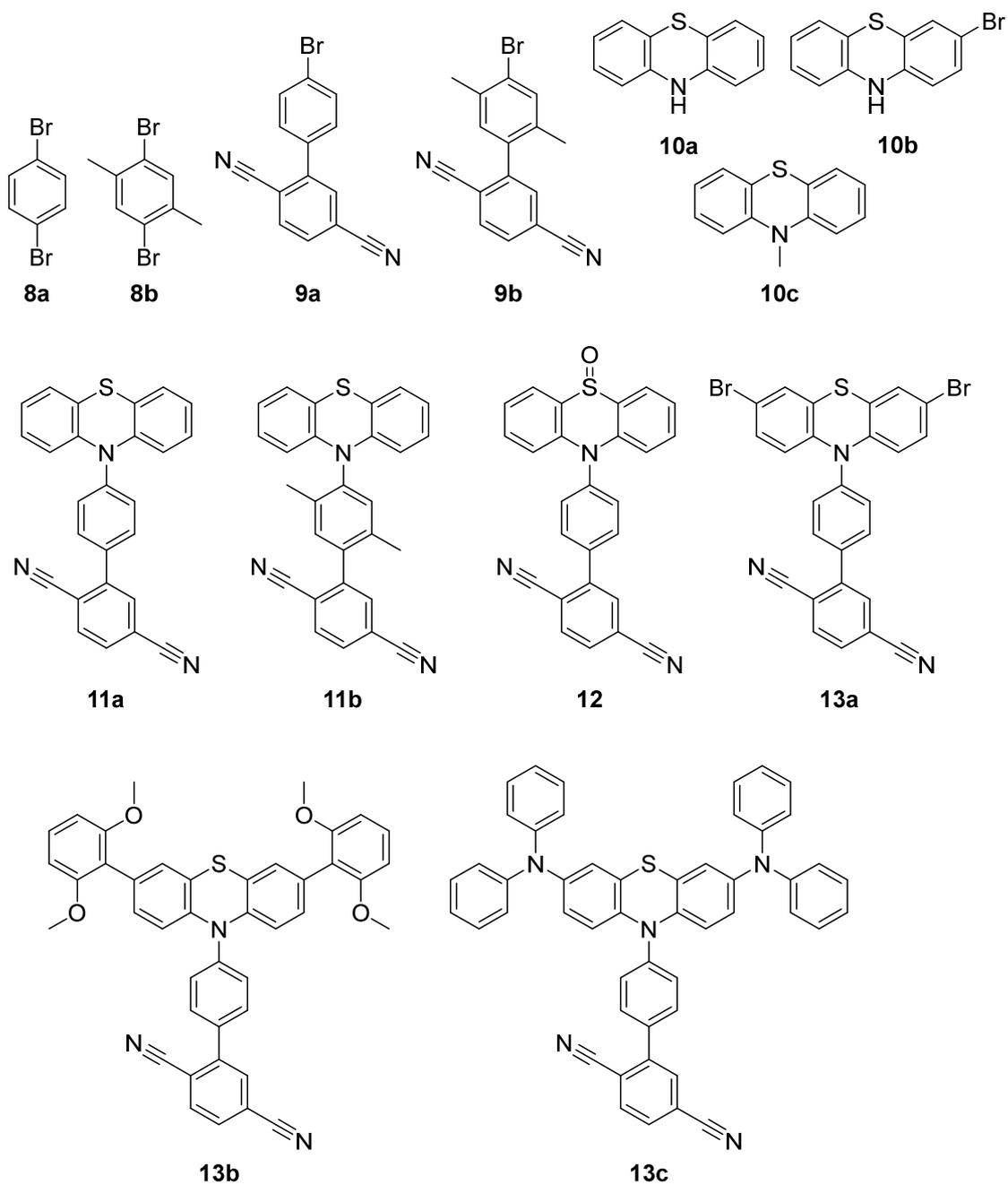
MS(MALDI-TOF) m/z (%): 435 ([M]⁺).

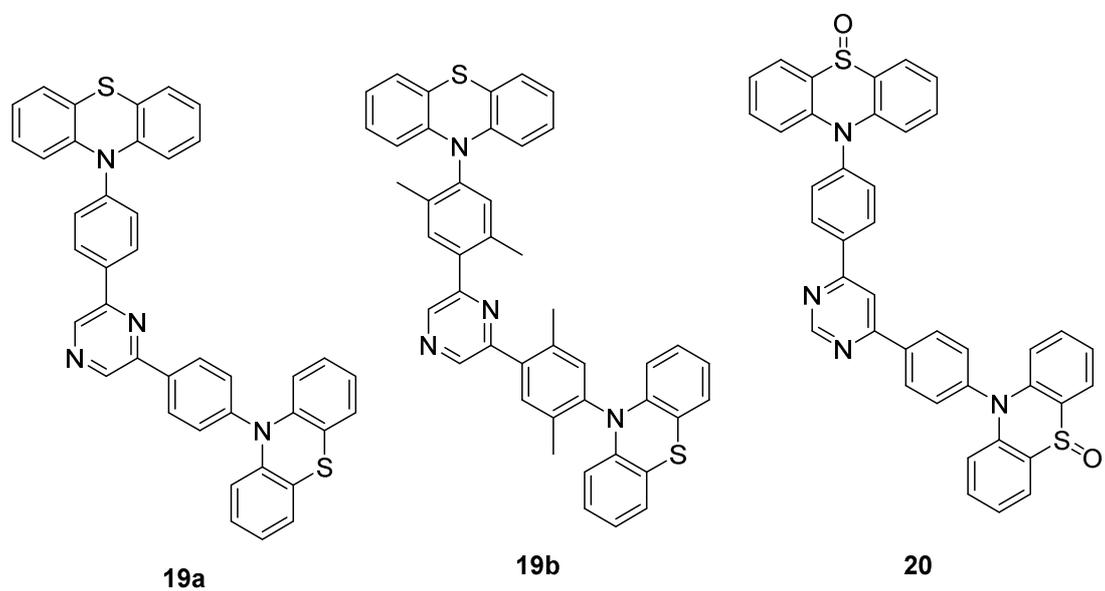
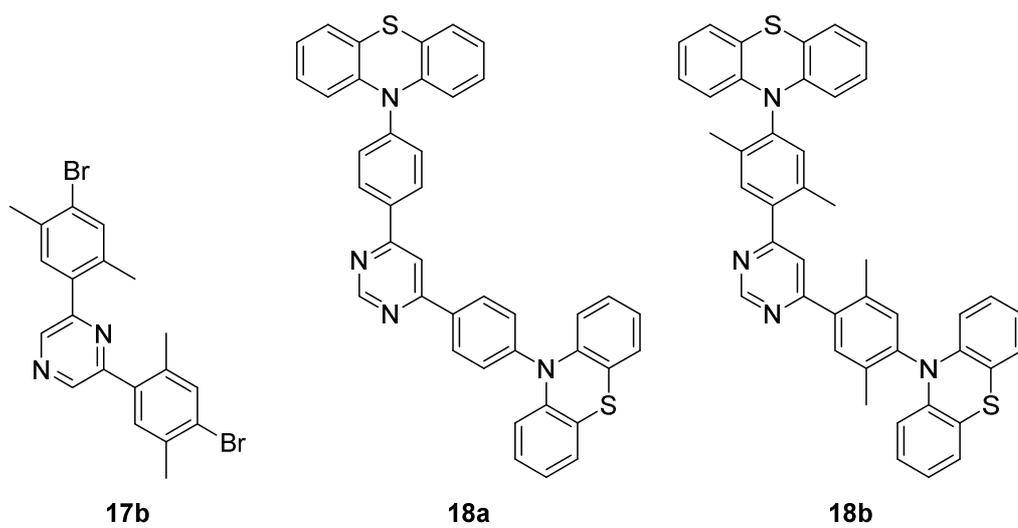
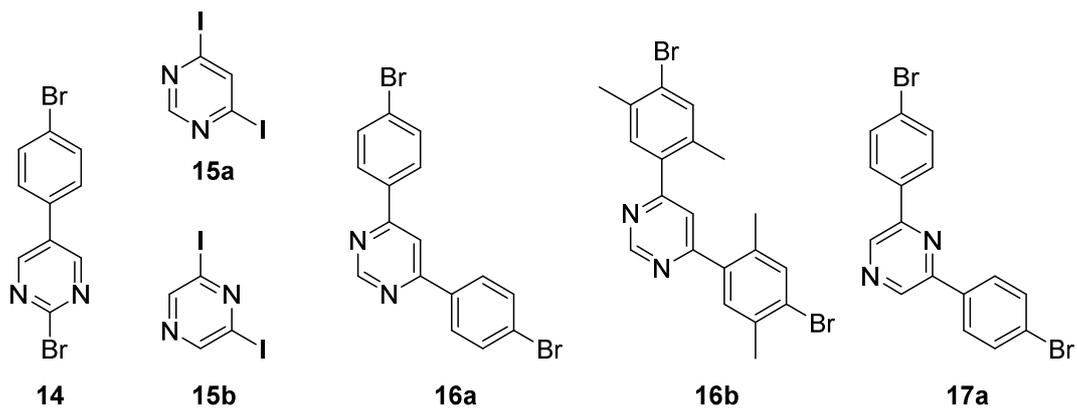
Molekülverzeichnis

Kapitel 1: Triphenylamino-basierte Chromophore

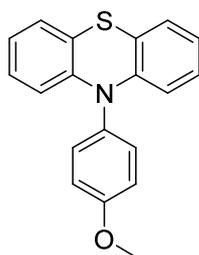


Kapitel 2: N-Acceptor-substituierte Phenothiazine

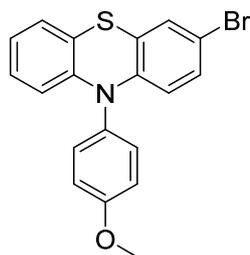




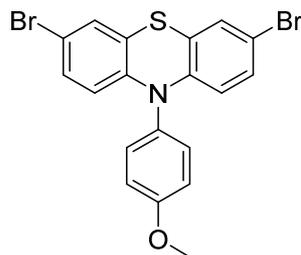
Kapitel 3: 3-Acceptor-substituierte Phenothiazine



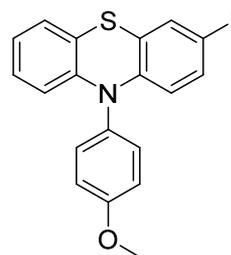
21



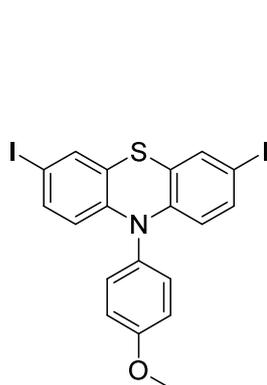
22a



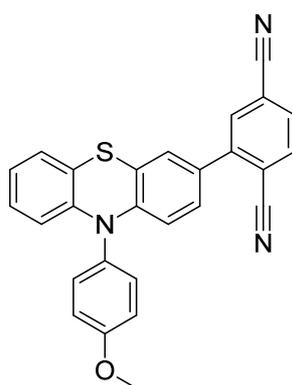
22b



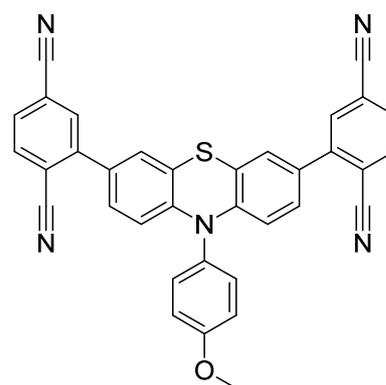
23a



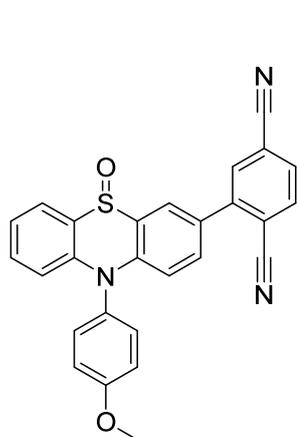
23b



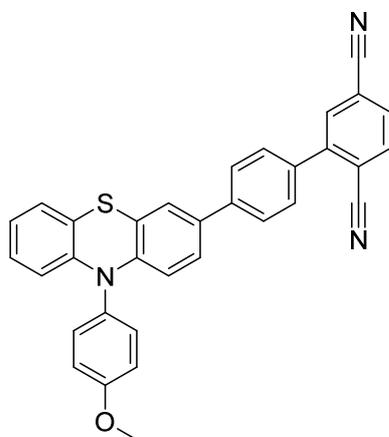
24a



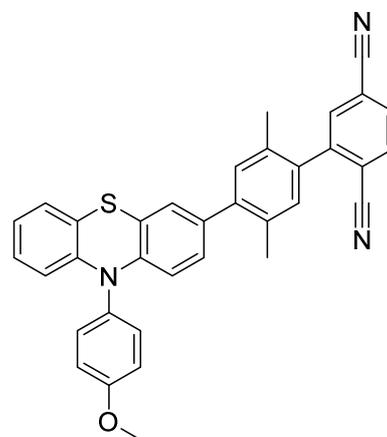
24b



25

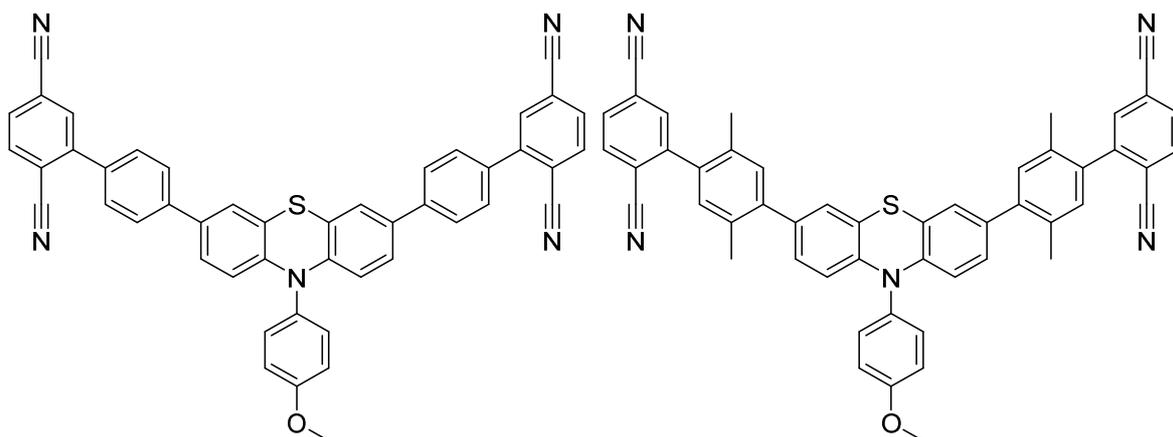


26a



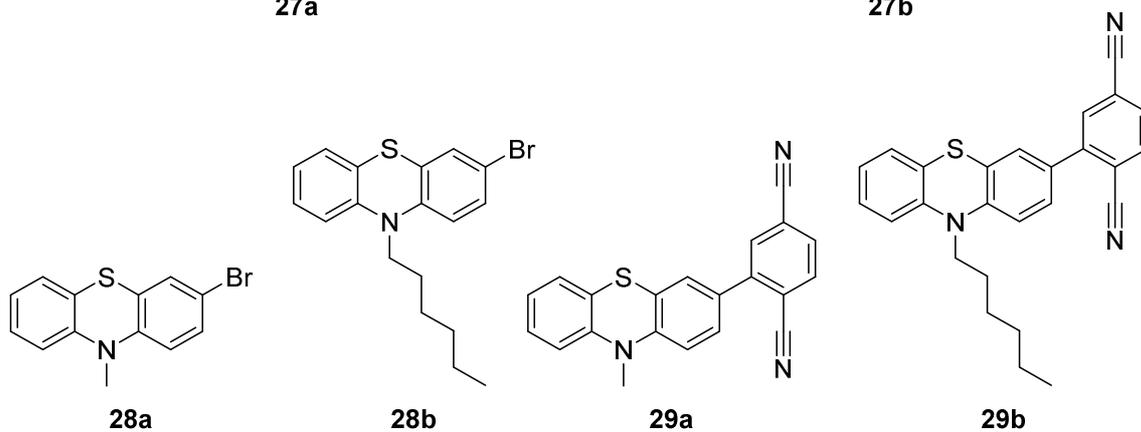
26b

Molekülverzeichnis



27a

27b

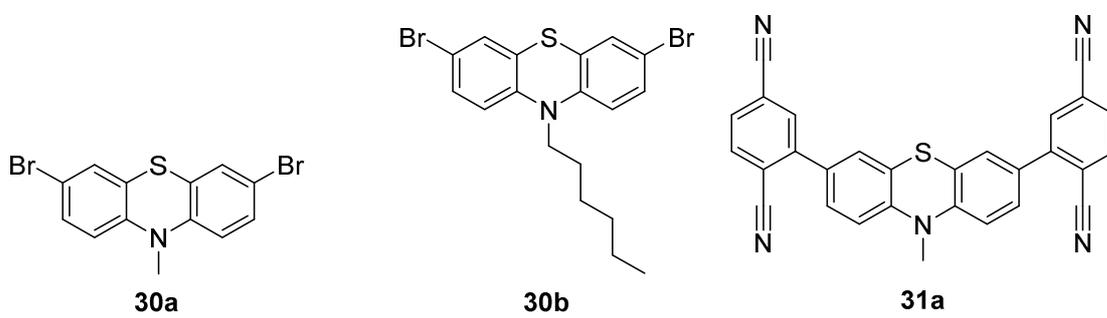


28a

28b

29a

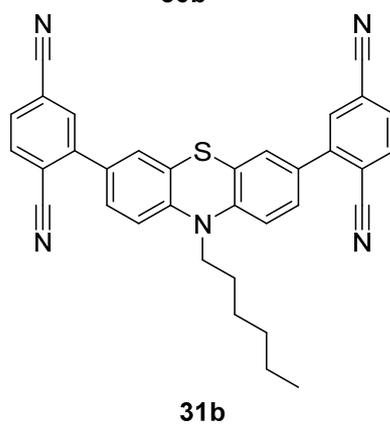
29b



30a

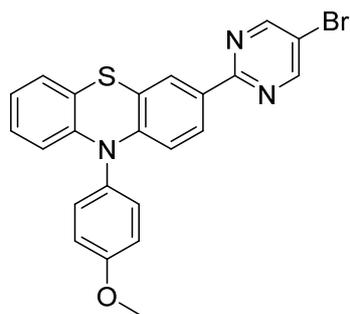
30b

31a

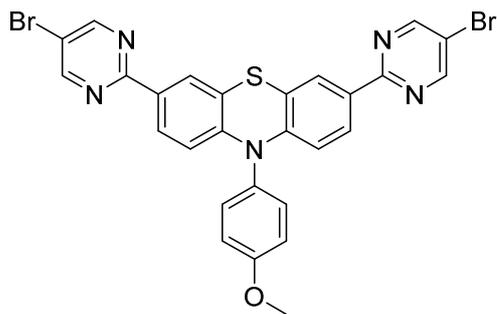


31b

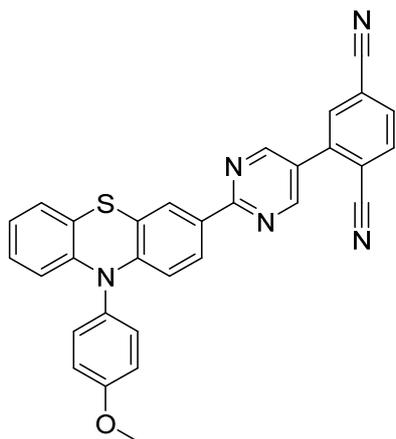
Molekülverzeichnis



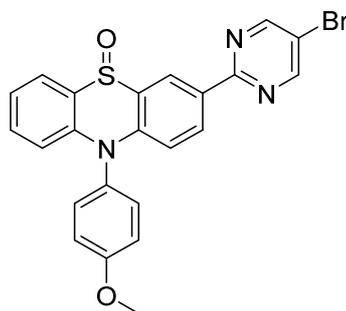
32a



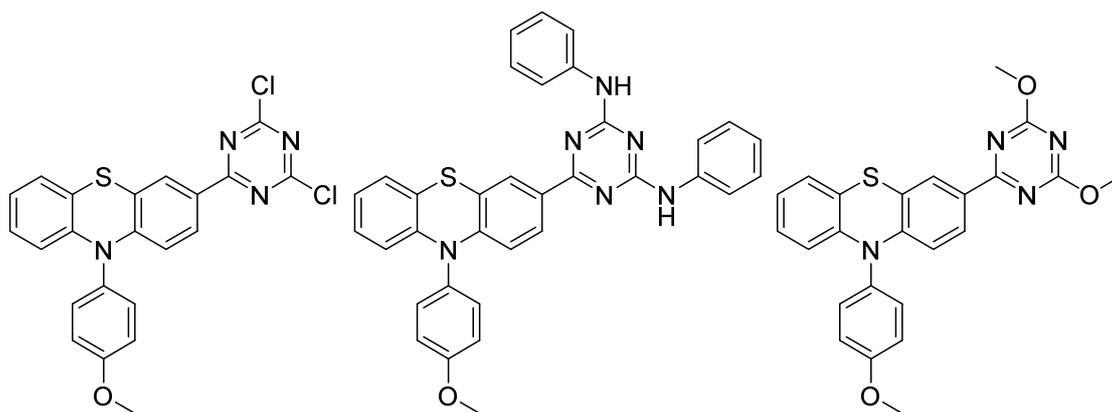
32b



33



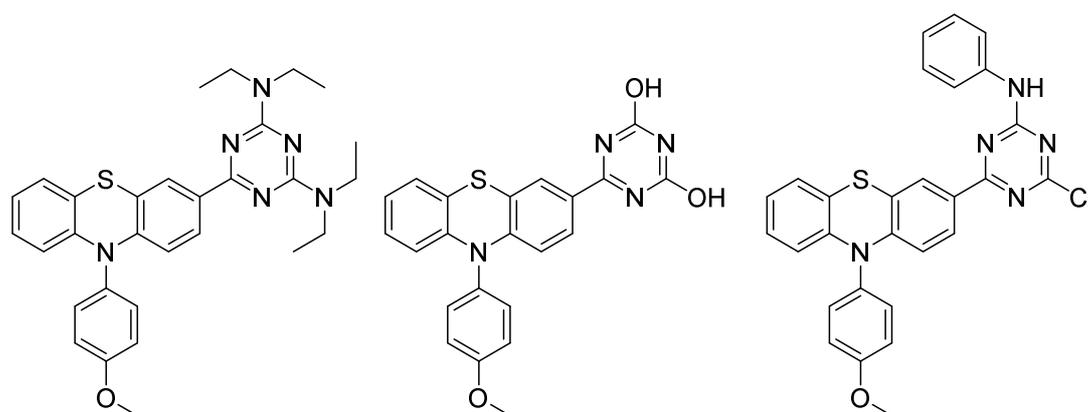
34



35a

35b

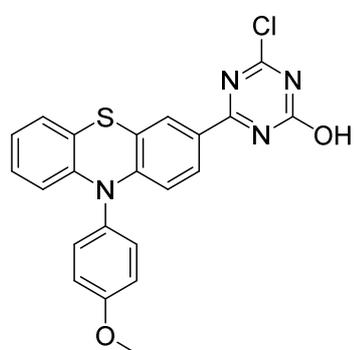
35c



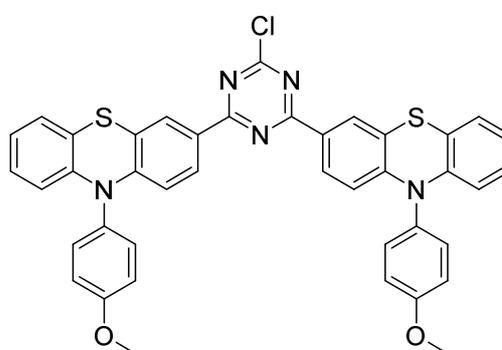
35d

35e

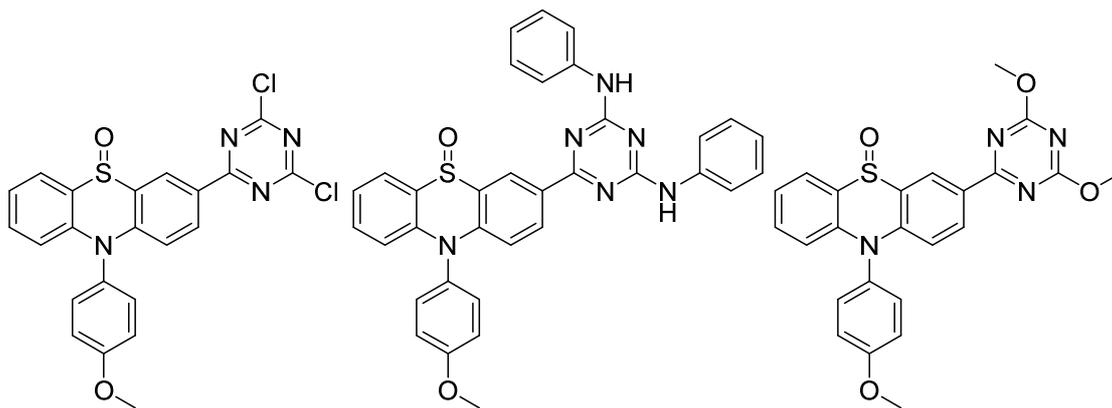
36a



36b



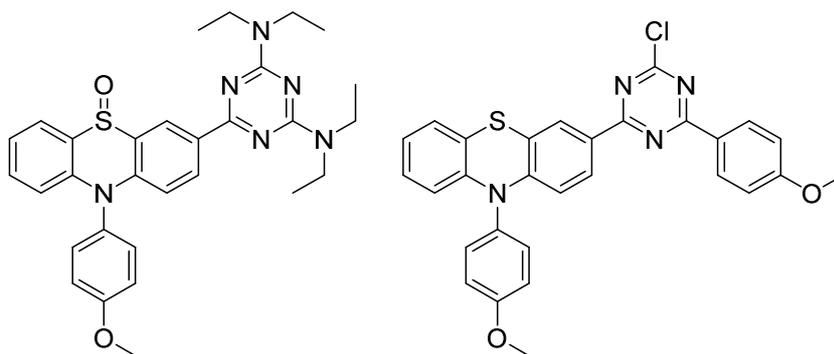
37



38a

38b

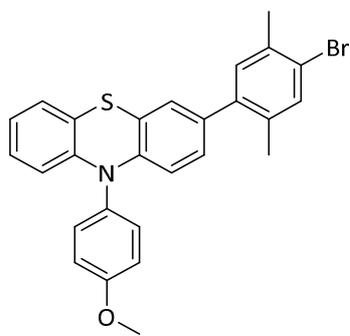
38c



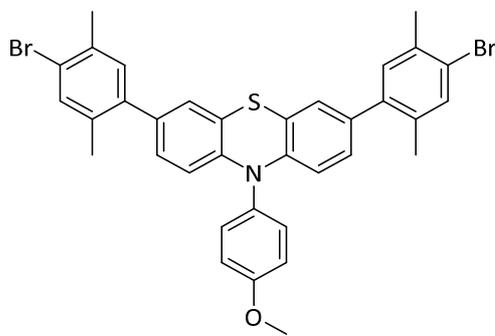
38d

39

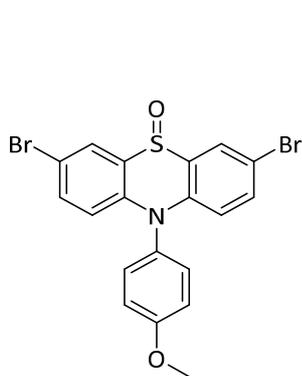
Appendix



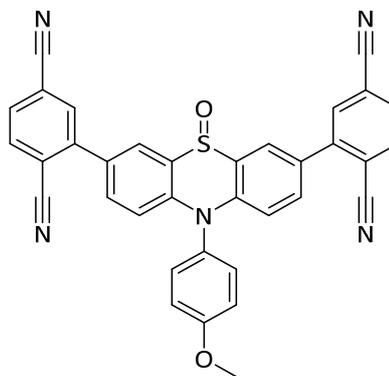
AP1



AP2



AP3



AP4

Konkordanzliste

Triphenylamine		
1b	Dimethyl-2-iodterephthalat	LK21, KE24
1c	2-Iodterephthalamid	KE26, LK24, LK80, LK76
1d	2-Iodterephthalnitril	LK26, LK77
3c	4-Brom-3-isopropylanilin	LK381
4a	4-Brom- <i>N,N</i> -diphenylanilin	LK378
4b	4-Brom-3-methyl- <i>N,N</i> -diphenylanilin	LK139, LK430
4c	4-Brom- <i>N,N</i> -bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin	LK66, LK67, LK110, LK125.
4d	4-Brom-3-isopropyl- <i>N,N</i> -diphenylanilin	LK393
4e	4-Brom-3,5-dimethyl- <i>N,N</i> -diphenylanilin	LK379
5a	4'-(Diphenylamin)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril	LK384
5b	4'-(Diphenylamin)-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril	LK62, LK63, LK111, LK221, LK384
5c	4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril	LK112, LK130
5d	4'-(Diphenylamin)-2'-isopropyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril	LK409
5e	4'-(Diphenylamin)-2',6'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril	LK435
6	4-(Diphenylamin)-2,6-dimethylbenzaldehyd	LK385
7	2-(4-(Diphenylamin)-2,6-dimethylbenzyliden)malonitril	LK391

<i>N</i> -Dinitril-Phenothiazine		
9a	4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril	LK3, LK12, LK31, LK51, LK180, LK215, LK288, LK296, LK361
9b	4'-Brom-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril	LK30, LK50, LK179, LK210, LK287, LK297, LK362
9c	2-Brom-5-(4-bromphenyl)pyrimidin	LK89, LK95
10b	3-Brom-10 <i>H</i> -phenothiazin	LM23, LK186 (über Smiles), LK156, LK225 (mit NBS), LK224 (mit Br ₂)
11a	4'-(10 <i>H</i> -Phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril	KE35, LK4, LK333, LK335, LK367, LK411
12	4'-(5-Oxido-10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril	LK441
13a	4'-(3,7-Dibrom-10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril	LK11, LK33, LK45, LK53, LK14 (Ein-Topf-Verfahren)
13b	4'-(3,7-Bis(2,6-dimethoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril	LK64
13c	4'-(3,7-Bis(2,6-dimethoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril	LK13, LK16

Phenothiazin-Acceptor-Phenothiazine		
16a	4,6-Bis(4-bromphenyl)pyrimidin	LK59, LK283
16b	4,6-Bis(4-brom-2,5-dimethylphenyl)pyrimidin	LK284
17a	4,6-Bis(4-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrimidin	LK174

Konkordanzliste

17b	2,6-Bis(2,5-dimethyl-4-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrimidin	LK175
18a	4,6-Bis(4-bromphenyl)pyrazin	LK60
18b	4,6-Bis(4-brom-2,5-dimethylphenyl)pyrazin	LK365
19a	2,6-Bis(4-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrazin	LK364
19b	2,6-Bis(2,5-dimethyl-4-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)phenyl)pyrazin	LK366
20	10,10'-(Pyrimidin-4,6-diylbis(4,1-phenylen))bis(10 <i>H</i> -phenothiazin-5-oxid)	LK407

3-Dinitril-*N*-Anisyl-Phenothiazine

10c	10-Methyl-10 <i>H</i> -phenothiazin	LM5, LK266
21	10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin	LK127, LK146, LK173, LK183, LK187, LK213, LK356,
22a	3-Brom-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin	BT1, LM21, LK107, LK157, LK176, LK274, LK229, LK295, LK317, LK329, LK337, LK340, LK359, LK413, LK432, LK436
23a	3-Iod-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin	LK309, LK314, LK315
23b	3,7-Diiod-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin	LK324
24a	2-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)terephthalnitril	LK305
24b	2,2'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3,7-diyl)diterephthalnitril	LK219
25	2-(10-(4-Methoxyphenyl)-5-oxid-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)terephthalnitril	LK269
26a	4'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril	LK203
26b	4'-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril	LK196, LK375
27a	4',4'''-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3,7-diyl)bis([1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril))	LK255
27b	4',4'''-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3,7-diyl)bis(2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitril))	LK256
28a	3-Brom-10-methyl-10 <i>H</i> -phenothiazin	LK267
28b	3-Brom-10-hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin	Dr. Hilla Khelwati
29a	2-(10-Methyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)terephthalnitril	LK342
29b	2-(10-Hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)terephthalnitril	LK344
30a	3,7-Dibrom-10-methyl-10 <i>H</i> -phenothiazin	LK410
30b	3,7-Dibrom-10-hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin	Dr. Hilla Khelwati
31a	2,2'-(10-Methyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3,7-diyl)diterephthalnitril	LK419
31b	2,2'-(10-Hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3,7-diyl)diterephthalnitril	LK57, LK343

3-Pyrimidin-*N*-Anisyl-Phenothiazine

32a	3-(5-Brompyrimidin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin	LK308, LK339, LK351, LK414, LK415
32b	3,7-Bis(5-brompyrimidin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin	LK209, LK407, LK416
33	2-(2-(10-(4-Methoxyphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)pyrimidin-	LK345

Konkordanzliste

	5-yl)terephthalnitril	
34	3-(5-Brompyrimidin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-5-oxid	LK477

3-Triazine-N-Anisyl-Phenothiazine

35a	3-(4,6-Dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin	BT6, LM31, LK211, LK232, LK349
35b	6-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-N ² ,N ⁴ -diphenyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin	BT29, LM10, LK246
35c	3-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin	BT7, LM32, LK233
35d	N ² ,N ² ,N ⁴ ,N ⁴ -Tetraethyl-6-(10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin	BT18, LM6, LK247
35e	6-(10-(4-Methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-1,3,5-triazin-2,4-diol	BT22
36a	4-Chlor-6-(10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-N-phenyl-1,3,5-triazin-2-amin	BT25
36b	4-Chlor-6-(10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-1,3,5-triazin-2-ol	BT22
37a	3,3'-(6-Chlor-1,3,5-triazin-2,4,diyl)bis(10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin)	BT10, LK197, LK205
38a	3-(4,6-Dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-5-oxid	LM13, LK265
38b	3-(4,6-Bis(phenylamin)-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-5-oxid	LM18
38c	3-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-5-oxid	LM33
38d	3-(4,6-Bis(diethylamin)-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-5-oxid	LM19
39	3-(4-Chlor-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin	LK291, LK341

Anhang

AP1	3-(4-Brom-2,5-dimethylphenyl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin	LK310, LK316, LK322
AP2	3,7-Bis(4-brom-2,5-dimethylphenyl)-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin	LK325
AP3	3,7-Dibrom-10-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin 5-oxid	LK132, LK189
AP4	2,2'-(10-(4-Methoxyphenyl)-5-oxido-10H-phenothiazin-3,7-diyl)diterephthalnitril	LK142, LK192, LK331

6 Literaturverzeichnis

1. G. A. Sommer, L. N. Mataranga-Popa, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, H. H. H. Homeier, T. J. J. Müller, H. Yersin, *Design of Conformationally Distorted Donor–Acceptor Dyads Showing Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence*. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 3692-3697. 10.1021/acs.jpcclett.8b01511
2. G. A. Sommer, *Masuda-Borylierung-Suzuki-Kupplung als effizientes Werkzeug zum Aufbau von Wirk- und Effekstoffen*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2018**.
3. L. N. Kloeters, *Synthese und Charakterisierung von neuartigen TADF-Chromophoren*. Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2017**.
4. A. W. Franz; T. J. J. Müller, *Facile Synthesis of Functionalized Oligophenothiazines via One-Pot Bromine–Lithium Exchange–Borylation–Suzuki Coupling (BLEBS)*. *Synthesis* **2008**, *39* 1121-1125. 10.1002/chin.200832168
5. H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani, C. Adachi, *Dual Intramolecular Charge-Transfer Fluorescence Derived from a Phenothiazine-Triphenyltriazine Derivative*. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15985-15994. 10.1021/jp501017f
6. T. Serevičius, R. Skaisgiris, J. Dodonova, L. Jagintavičius, J. Bucevičius, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, S. Tumkevičius, *Emission wavelength dependence on the rISC rate in TADF compounds with large conformational disorder*. *Chem. Comm.* **2019**, *55*, 1975-1978. 10.1039/C8CC08906J
7. L. N. Kloeters, L. May, B. Tengen, L. May, T. J. J. Müller, *Fluorescent phenothiazine-triazine donor-acceptor conjugates by facile consecutive nucleophilic displacement – Color tuning by substitution and photochromicity*. *Dyes Pigm* **2022**, *206*, 110564. 10.1016/j.dyepig.2022.110564
8. K. Brinkert, *Energy Conversion in Natural and Artificial Photosynthesis*, Springer Series in Chemical Physics, Springer, **2018**.
9. J. R. Evans, *Improving Photosynthesis*. *Plant Physiol.* **2013**, *162*, 1780-1793. 10.1104/pp.113.219006
10. H. A. Frank, R. J. Cogdell, *Carotenoids in Photosynthesis*. *Photochem. Photobiol.* **1996**, *63*, 257-264. 10.1111/j.1751-1097.1996.tb03022.x
11. M. F. Holick, J. A. MacLaughlin, M. B. Clark, S. A. Holick, J. T. Potts, R. R. Anderson, I. H. Blank, J. A. Parrish, P. Elias, *Photosynthesis of Previtamin D₃ in Human Skin and the Physiologic Consequences*. *Science* **1980**, *210*, 203-205. 10.1126/science.6251551
12. M. Zhong, R. Kawaguchi, M. Kassai, H. Sun, *Retina, Retinol, Retinal and the Natural History of Vitamin A as a Light Sensor*. *Nutrients* **2012**, *4*, 2069-2096. 10.3390/nu4122069
13. A. M. Edwards, E. Silva, *Effect of visible light on selected enzymes, vitamins and amino acids*. *J. Photochem. Photobiol. B, Biol.* **2001**, *63*, 126-131. 10.1016/S1011-1344(01)00209-3
14. G. W. Lambert, C. Reid, D. M. Kaye, G. L. Jennings, M. D. Esler, *Effect of sunlight and season on serotonin turnover in the brain*. *The Lancet* **2002**, *360*, 1840-1842. 10.1016/S0140-6736(02)11737-5
15. G. D. Farquhar, S. von Caemmerer, J. A. Berry, *Models of Photosynthesis*. *Plant Physiol.* **2001**, *125*, 42-45. 10.1104/pp.125.1.42
16. J. Walter, J. Kromdijk, *Here comes the sun: How optimization of photosynthetic light reactions can boost crop yields*. *J. Integr. Plant Biol.* **2022**, *64*, 564-591. 10.1111/jipb.13206
17. P. Møller, H. Wallin, E. Holst, L. E. Knudsen, *Sunlight-induced DNA damage in human mononuclear cells*. *FASEB J.* **2002**, *16*, 45-53. 10.1096/fj.01-0386com
18. J.-H. Yoon, C.-S. Lee, T. R. O'Connor, A. Yasui, G. P. Pfeifer, *The DNA damage spectrum produced by simulated sunlight*. *J. Mol. Biol.* **2000**, *299*, 681-693. 10.1006/jmbi.2000.3771
19. D. R. English, B. K. Armstrong, A. Kricker, C. Fleming, *Sunlight and cancer*. *Cancer Causes Control* **1997**, *8*, 271-283. 10.1023/A:1018440801577

20. D. E. Brash, *Sunlight and the onset of skin cancer. Trends in Genet.* **1997**, *13*, 410-414. 10.1016/S0168-9525(97)01246-8
21. A. Grundy, J. Tranmer, H. Richardson, C. H. Graham, K. J. Aronson, *The Influence of Light at Night Exposure on Melatonin Levels among Canadian Rotating Shift Nurses. Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.* **2011**, *20*, 2404-2412. 10.1158/1055-9965.Epi-11-0427
22. M. te Kulve, L. Schellen, L. J. M. Schlangen, W. D. van Marken Lichtenbelt, *The influence of light on thermal responses. Acta Physiol.* **2016**, *216*, 163-185. 10.1111/apha.12552
23. C. Huang, J. Li, X. Gao, *Evidence of Fire Use by Homo erectus pekinensis: An XRD Study of Archaeological Bones From Zhoukoudian Locality 1, China. Front. Earth Sci.* **2022**, *9*, 811319. 10.3389/feart.2021.811319
24. R. M. Gorman, *Cooking up bigger brains. Sci. Am.* **2008**, *298*, 104-105. 10.1038/scientificamerican0108-102
25. K. Bünger, *Neue Einrichtung der Thermolampe zum pharmaceutischen Gebrauche. Ann. Phys.* **1803**, *15*, 231-234. 10.1002/andp.18030151009
26. M. Á. Medina-Alcaide, D. Garate, I. Intxaurbe, J. L. Sanchidrián, O. Rivero, C. Ferrier, M. D. Mesa, J. Pereña, I. Libano, *The conquest of the dark spaces: An experimental approach to lighting systems in Paleolithic caves. PLoS One* **2021**, *16*, e0250497. 10.1371/journal.pone.0250497
27. E. G. Gregg, *City of Lights: The Lamps of Roman and Byzantine Jerusalem. Near East. Archaeol.* **2014**, *77*, 284-290. 10.5615/neareastarch.77.4.0284
28. C. J. Singer, *A History of Technology.* Oxford University Press, Oxford, **1954**.
29. I. R. Morus, *Frankenstein's Children: Electricity, Exhibition, and Experiment in Early-Nineteenth-Century London.* Princeton University Press, Princeton New York, **1998**, pp xiv+324. 10.1017/S0007087405327531
30. T. A. Edison, *Electric-Lamp.* United States Patent Office, Patent-Nr. 223898, **1880**.
31. D. Pelte, *Die Zukunft unserer Energieversorgung: Eine Analyse aus mathematisch-naturwissenschaftlicher Sicht,* Springer Vieweg, Heidelberg, **2010**, pp 7-10. 10.1007/978-3-658-05815-9
32. G. B. Nair, S. J. Dhoble, *Current trends and innovations. The Fundamentals and Applications of Light-Emitting Diodes,* Woodhead Publishing Series, Duxford, **2021**, pp 253-270. 10.1016/B978-0-12-819605-2.00010-0
33. N. Holonyak Jr., S. F. Bevacqua, *Coherent (visible) light emission from Ga(As_{1-x}P_x) junctions. Appl. Phys. Lett.* **1962**, *1*, 82-83. 10.1063/1.1753706
34. Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences, *Efficient blue light-emitting diodes leading to bright and energy-saving white light source. Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2014,* **2014**, 50005, pp 1-9.
35. J. Woon Park, *Large-area OLED lighting panels and their applications. Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs),* Woodhead Publishing Series, **2013**, pp 572-600. 10.1533/9780857098948.3.572
36. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Organic electroluminescent diodes. Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915. 10.1063/1.98799
37. L. Xie, J. Zhuang, X. Chen, Z. Xie, R. He, L. Chen, W. Wang, D. Zhang, W. Su, J. Tang, X. Yan, Z. Cui, *0.7% Roll-off for Solution-Processed Blue Phosphorescent OLEDs with a Novel Electron Transport Material. ACS Photonics* **2017**, *4*, 449-453. 10.1021/acsphotonics.6b00882
38. A. Buckley, I. Underwood, C. J. Yates, *The technology and manufacturing of polymer OLED on complementary metal oxide semiconductor (CMOS) microdisplays. Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs),* Woodhead Publishing Series, **2013**, pp 459-511. 10.1533/9780857098948.3.459
39. M. Flämmich, N. Danz, *Optical characterisation of OLED emitters from radiation pattern analyses, Electronic and Optical Materials,* Woodhead Publishing Series, **2013**, pp 319-359. 10.1533/9780857098948.2.319
40. D. Deganello, *Printing techniques for the fabrication of OLEDs, Electronic and Optical Materials,* Woodhead Publishing Series, **2013**, 360-385. 10.1533/9780857098948.2.360

41. J. Meyer, P. Görrn, T. Riedl, *Transparent OLED displays. Electronic and Optical Materials*, Woodhead Publishing Serie, **2013**, pp 512-547. 10.1533/9780857098948.3.512
42. J. Yoo, D. Kang, J. Kwon, S. Park, J. Hwang, D. Lee, B. Lee, I. Kang, *Picture Quality and Sound Quality of OLED TVs. Luminescence - OLED Technology and Applications*, **2019**. 10.5772/intechopen.86647
43. S. G. Lipson, H. S. Lipson, D. S. Tannhauser, *Eine kurze Geschichte der Optik. Optik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1997**, pp 1-12. 10.1007/978-3-642-59053-5_1
44. R. W. Sloley, *Primitive Methods of Measuring Time: With Special Reference to Egypt. J. Egypt. Archaeol.* **1931**, *17*, 166-178. 10.2307/3854758
45. J. Jähnig, H. Sonnabend, *Die Sieben Weltwunder*. Primus Verlag, Darmstadt, **2014**.
46. *Geschichte der Optik.* <https://www.leifiphysik.de/optik/wellenmodell-des-lichts/geschichte/geschichte-der-optik>. 22.02.2022.
47. A. R. Hall, *Beyond the Fringe: Diffraction as Seen by Grimaldi, Fabri, Hooke and Newton*. Notes Rec. R. Soc. Lond. **1990**, *44*, 13-23. 10.1098/rsnr.1990.0002
48. G. Destriau, *Notes sur certaines variations discontinues du volume atomique à l'état solide et à la fusion. J. Chim. Phys.* **1936**, *33*, 526-531. 10.1051/jcp/1936330526
49. H. Gobrecht, H. E. Gumlich, *Über den Einfluß der Anregungswellenlänge auf die Elektrophotolumineszenz. Z. Phys.* **1960**, *158*, 226-241. 10.1007/BF01333036
50. G. Wendel, *Nachweis der Elektrolumineszenz mit Hilfe von Mehrschichten-Farbfilm. Ann. Phys.* **1953**, *447*, 222-226. 10.1002/andp.19534470405
51. H. Gobrecht, D. Hahn, H. E. Gumlich, *Die Elektrolumineszenz verschiedener Phosphore und ihre Abhängigkeit von der Stärke und Frequenz des elektrischen Wechselfeldes. Z. Phys.* **1953**, *136*, 612-622. 10.1007/BF01338949
52. W. Helfrich, W. G. Schneider, *Recombination Radiation in Anthracene Crystals. Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229-231. 10.1103/PhysRevLett.14.229
53. M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *Electroluminescence in Organic Crystals. J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042-2043. 10.1063/1.1733929
54. R. Ma, *Organic Light Emitting Diodes (OLEDs). Handbook of Visual Display Technology*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**, pp 1209-1222. 10.1007/978-3-540-79567-4_79
55. N. Thejo Kalyani, S. J. Dhoble, *Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review. Renew. and Sust. Energ. Revi.* **2012**, *16*, 2696-2723. 10.1016/j.rser.2012.02.021
56. J. Bauri, R. B. Choudhary, G. Mandal, *Recent advances in efficient emissive materials-based OLED applications: a review. J. Mat. Sci.* **2021**, *56*, 18837-18866. 10.1007/s10853-021-06503-Y
57. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes. Chem. Mat.* **2004**, *16*, 4556-4573. 10.1021/cm049473I
58. S. Shahnawaz, S. Sudheendran Swayamprabha, M. R. Nagar, R. A. K. Yadav, S. Gull, D. K. Dubey, J.-H. Jou, *Hole-transporting materials for organic light-emitting diodes: an overview. J. Mat. Chem. C* **2019**, *7*, 7144-7158. 10.1039/C9TC01712G
59. N. T. Kalyani, H. Swart, S. J. Dhoble, *Luminescence: Basic Principles and Applications. Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)*, Woodhead Publishing Series, **2017**, pp 1-37.
60. T. Mori, T. Mizutani, *Carrier transport behavior in OLED. Nanotechnology and Nano-Interface Controlled Electronic Devices*, Elsevier, Amsterdam, **2003**, pp 133-155. 10.1016/B978-044451091-4/50010-8
61. K. Schulten, P. G. Wolynes, *Semiclassical description of electron spin motion in radicals including the effect of electron hopping. J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3292-3297. 10.1063/1.436135
62. S.-J. Zou, Y. Shen, F.-M. Xie, J.-D. Chen, Y.-Q. Li, J.-X. Tang, *Recent advances in organic light-emitting diodes: toward smart lighting and displays. Mat. Chem. Front.* **2020**, *4*, 788-820. 10.1039/C9QM00716D

63. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, New York, **2010**.
64. M. Fagnoni, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*. By Nicholas J. Turro, V. Ramamurthy and Juan C. Scaiano. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6709-6710. 10.1002/anie.201003826
65. C. M. Marian, *Understanding and Controlling Intersystem Crossing in Molecules*. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2021**, *72*, 617-640. 10.1146/annurev-physchem-061020-053433
66. M. A. El-Sayed, *Spin—Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics*. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834-2838. 10.1063/1.1733610
67. J. Sun, H. Ahn, S. Kang, S.-B. Ko, D. Song, H. A. Um, S. Kim, Y. Lee, P. Jeon, S.-H. Hwang, Y. You, C. Chu, S. Kim, *Exceptionally stable blue phosphorescent organic light-emitting diodes*. *Nat. Photon.* **2022**, *16*, 212-218. 10.1038/s41566-022-00958-4
68. H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence*. *Nature* **2012**, *492*, 234-238. 10.1038/nature11687
69. F. Perrin, *La fluorescence des solutions*. *Ann. Phys.* **1929**, *10*, 169-275. 10.1051/anphys/192910120169
70. G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel, *Reversible Photochemical Processes in Rigid Media. A Study of the Phosphorescent State*. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3005-3018. 10.1021/ja01856a043
71. C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin*. *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1894-1904. 10.1039/TF9615701894
72. C. A. Parker, T. A. Joyce, *Activation-controlled delayed fluorescence of benzil*. *Chem. Comm.* **1968**, 1421-1422. 10.1039/C19680001421
73. P. Data, Y. Takeda, *Recent Advancements in and the Future of Organic Emitters: TADF- and RTP-Active Multifunctional Organic Materials*. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 1613-1636. 10.1002/asia.201801791
74. J. Gibson, T. J. Penfold, *Nonadiabatic coupling reduces the activation energy in thermally activated delayed fluorescence*. *Phys. Chem. Phys. Chem.* **2017**, *19*, 8428-8434. 10.1039/C7CP00719A
75. T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. M. Marian, *Spin-Vibronic Mechanism for Intersystem Crossing*. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6975-7025. 10.1021/acs.chemrev.7b00617
76. J. Gibson, A. P. Monkman, T. J. Penfold, *The Importance of Vibronic Coupling for Efficient Reverse Intersystem Crossing in Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules*. *Phys. Chem. Phys. Chem.* **2016**, *17*, 2956-2961. 10.1002/cphc.201600662
77. M. Zheng, Y. Li, Y. Wei, L. Chen, X. Zhou, S. Liu, *Determining the Energy Gap between the S_1 and T_1 States of Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecular Systems Using Transient Fluorescence Spectroscopy*. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 2507-2515. 10.1021/acs.jpcclett.2c00428
78. F. B. Diaz, P. Porter, *Photophysical Characterisation of Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Materials*. *Disp. Imaging* **2017**, *2*, 249-263. 10.5281/zenodo.3543313
79. K. Shizu, H. Tanaka, M. Uejima, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, C. Adachi, *Strategy for Designing Electron Donors for Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters*. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 1291-1297. 10.1021/jp511061t
80. D. Barman K. Narang, R. Gogoi, D. Barman, P. K. Iyer, *Exceptional class of thermally activated delayed fluorescent emitters that display pure blue, near-IR, circularly polarized luminescence and multifunctional behaviour for highly efficient and stable OLEDs*. *J. Mat. Chem. C* **2022**, *10*, 8536-8583. 10.1039/D1TC05906H
81. Y.-Z. Shi, H. Wu, K. Wang, J. Yu, X.-M. Ou, X.-H. Zhang, *Recent progress in thermally activated delayed fluorescence emitters for nondoped organic light-emitting diodes*. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 3625-3651. 10.1039/D1SC07180G
82. K. Nasu, T. Nakagawa, H. Nomura, C.-J. Lin, C.-H. Cheng, M.-R. Tseng, T. Yasuda, C. Adachi, *A highly luminescent spiro-anthracenone-based organic light-emitting diode exhibiting thermally activated delayed fluorescence*. *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 10385-10387. 10.1039/C3CC44179B

-
83. M. Stanoppi; A. Lorbach, *Boron-based donor-spiro-acceptor compounds exhibiting thermally activated delayed fluorescence (TADF)*. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 10394-10398. 10.1039/C8DT01255E
84. P. Pander, S. Gogoc, M. Colella, P. Data, F. B. Dias, *Thermally Activated Delayed Fluorescence in Polymer-Small-Molecule Exciplex Blends for Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 28796-28802. 10.1021/acsami.8b07554
85. ARD, IPCC veröffentlicht Bericht "Gibt nur begrenzten Zeitraum". <https://www.tagesschau.de/ausland/weltklimarat-bericht-101.html>, 28.02.2022.
86. B. Clarke, F. Otto, R. Stuart-Smith, L. Harrington, *Extreme weather impacts of climate change: an attribution perspective*. *Environmental Research: Climate* **2022**, 1, 012001. 10.1088/2752-5295/ac6e7d
87. D. M. Kammen, D. A. Sunter, *City-integrated renewable energy for urban sustainability*. *Science* **2016**, 352, 922-928. 10.1126/science.aad9302
88. C.-S. Ma, W. Zhang, Y. Peng, F. Zhao, X.-Q. Chang, K. Xing, L. Zhu, G. Ma, H.-P. Yang, V. H. W. Rudolf, *Climate warming promotes pesticide resistance through expanding overwintering range of a global pest*. *Nature Comm.* **2021**, 12, 5351. 10.1038/s41467-021-25505-7
89. S. M. Howden, J.-F. Soussana, F. N. Tubiello, N. Chhetri, M. Dunlop, H. Meinke, *Adapting agriculture to climate change*. *PNAS* **2007**, 104, 19691-19696. 10.1073/pnas.0701890104
90. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart, **2005**.
91. J. V. Caspar; T. J. Meyer, *Application of the energy gap law to nonradiative, excited-state decay*. *J. Phys.Chem.* **1983**, 87, 952-957. 10.1021/j100229a010
92. J. V. Caspar, B. P. Sullivan, E. M. Kober, T. J. Meyer, *Application of the energy gap law to the decay of charge transfer excited states, solvent effects*. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 91, 91-95. 10.1016/0009-2614(82)80114-0
93. P. Elmer, *An Introduction to Fluorescence Spectroscopy*. Perkin Elmer Inc, Buckinghamshire, **2000**.
94. C. A. Parker, W. T. Rees, *Fluorescence spectrometry. A review*. *Analyst* **1962**, 87, 83-111. 10.1039/AN9628700083
95. M. Levitus, *Tutorial: measurement of fluorescence spectra and determination of relative fluorescence quantum yields of transparent samples*. *Methods Appl. Fluoresc.* **2020**, 8, 033001. 10.1088/2050-6120/ab7e10
96. *SC-30 Integrating Sphere Module for FS5. User Guide. Issue No. 2*. Edingburgh Instruments.
97. L. Porrès, A. Holland, L.-O. Pålsson, A. P. Monkman, C. Kemp; A. Beeby, *Absolute Measurements of Photoluminescence Quantum Yields of Solutions Using an Integrating Sphere*. *J. Fluoresc.* **2006**, 16, 267-273. 10.1007/s10895-005-0054-8
98. *Quantum Yield Measurements of Powder Samples Using the Integrating Sphere*, Edingburgh Instruments. <https://www.edinst.com/quantum-yield-measurements/>, 27.02.2022.
99. X. Li, J. Li, D. Liu, D. Li, R. Dong, *A donor design strategy for triazine-carbazole blue thermally activated delayed fluorescence materials*. *New J. Chem.* **2020**, 44, 9743-9753. 10.1039/D0NJ00905A
100. H. T. Sousuke Ushijima, *One-Pot Conversion of Aromatic Bromides and Aromatics into Aromatic Nitriles*. *Synlett* **2010**, 1562-1566. 10.1055/s-0029-1219935; Art ID: U02010ST
101. L. May. *Dithienothiazin als starker Donor in funktionellen Chromophoren – Diversitätsorientierte Synthese und physikalisch-organische Charakterisierung*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2020**.
102. I. Noviandri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. Gulyás, P. A. Lay, A. Masters, L. Phillips, *The Decamethylferrocenium/Decamethylferrocene Redox Couple: A Superior Redox Standard to the Ferrocenium/Ferrocene Redox Couple for Studying Solvent Effects on the Thermodynamics of Electron Transfer*. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 6713-6722. 10.1021/jp991381+
103. J. A. Mondal, H. N. Ghosh, T. Mukherjee, D. K. Palit, *S2 Fluorescence and Ultrafast Relaxation Dynamics of the S₂ and S₁ States of a Ketocyanine Dye*. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 6836-6846. 10.1021/jp0508498

104. L. Mayer, T. J. J. Müller, *3,10-Diaryl Phenothiazines – One-pot Synthesis and Conformational Tuning of Ground and Excited State Electronics*. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2021, 3516-3527. 10.1002/ejoc.202100659
105. J. M. Chudomel, B. Yang, M. D. Barnes, M. Achermann, J. T. Mague, P. M. Lahti, *Highly Twisted Triarylaminates for Photoinduced Intramolecular Charge Transfer*. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8361-8368. 10.1021/jp203563y
106. Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures*. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899-4032. 10.1021/cr940745l
107. G. Haberhauer, *Planarized and Twisted Intramolecular Charge Transfer: A Concept for Fluorophores Showing Two Independent Rotations in Excited State*. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9288-9296. 10.1002/chem.201700566
108. O. L. J. Gijzeman, F. Kaufman, G. Porter, *Oxygen löschung of aromatic triplet states in solution. Part 1*. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2: Mol. Chem. Phys.* **1973**, *69*, 708-720. 10.1039/F29736900708
109. Y. Zhou, G. Baryshnikov, X. Li, M. Zhu, H. Ågren, L. Zhu, *Anti-Kasha's Rule Emissive Switching Induced by Intermolecular H-Bonding*. *Chem. Mat.* **2018**, *30*, 8008-8016. 10.1021/acs.chemmater.8b03699
110. S. Y. Yi, S.-G. Ihn, M. Sim, J. S. Kim, I. Kim, Y. S. Chung, D. H. Huh, S. Kim, Y. You, *Blue Electrofluorescence Resulting from Exergonic Harvesting of Triplet Excitons*. *Adv. Opt. Mat.* **2019**, *7*, 1900630. 10.1002/adom.201900630
111. A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. 10.1063/1.464913
112. A. D. Becke, *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories*. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377. 10.1063/1.464304
113. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions*. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654. 10.1063/1.438955
114. G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
115. A. D. McLean, G. S. Chandler, *Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18*. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648. 10.1063/1.438980
116. <https://www.periodensystem-online.de/index.php?show=list&sel=abc&selector=all&element=C&kat=1&ntr=1&an=1&prop=pKs-Werte>, 25.02.2022.
117. J. Wang, K. Liu, L. Ma, X. Zhan, *Triarylamine: Versatile Platform for Organic, Dye-Sensitized, and Perovskite Solar Cells*. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14675-14725. 10.1021/acs.chemrev.6b00432
118. A. Bernthsen, *Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2896-2904. 10.1002/cber.188301602249
119. (a) J. A. Berson, *Erich Hückel, Pioneer of Organic Quantum Chemistry: Reflections on Theory and Experiment*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2750-2764. 10.1002/anie.199627501; (b) J. A. Berson, *Erich Hückel - Pionier der Organischen Quantenchemie: Leben, Wirken und späte Anerkennung*, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2922-2937. 10.1002/ange.19961082305

120. R. E. Hester, K. P. J. Williams, *Free radical studies by resonance Raman spectroscopy: phenothiazine, 10-methylphenothiazine, and phenoxazine radical cations*. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 852-859. 10.1039/P29810000852
121. J. P. Malrieu, B. Pullman, *Sur les propriétés électroniques de la phénothiazine et de son radical*. *Theor. Chim. Acta* **1964**, 2, 293-301. 10.1007/BF00527056
122. R. S. Nobuyasu, J. S. Ward, J. Gibson, B. A. Laidlaw, Z. Ren, P. Data, A. S. Batsanov, T. J. Penfold, M. R. Bryce, F. B. Dias, *The influence of molecular geometry on the efficiency of thermally activated delayed fluorescence*. *J. Mat. Chem. C* **2019**, 7, 6672-6684. 10.1039/C9TC00720B
123. G. Cauquis, A. Deronzier, D. Serve, *La préparation électrochimique des biphénothiazinyles et leur comportement anodique caractéristique des molécules à deux sites électroactifs*. *J. electroanal. chem. interfacial electrochem.* **1973**, 47, 193-198. 10.1016/S0022-0728(73)80364-X
124. J. Billon, G. Cauquis, J. Combrisson, *Résonance paramagnétique électronique des radicaux obtenus par oxydation ou réduction électrochimique de quelques dérivés de la phénothiazine en solution dans l'acétonitrile - 1re Partie. — Introduction et résultats expérimentaux*. *J. Comput.* **1964**, 61, 374-381. 10.1051/jcp/1964610374
125. D. Pan, D. L. Phillips, *Raman and Density Functional Study of the S0 State of Phenothiazine and the Radical Cation of Phenothiazine*. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 4737-4743. 10.1021/jp990399h
126. F. Galbraith, S. Smiles, *292. The rearrangement of o-hydroxysulphones. Part V*. *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1935**, 1234-1238. 10.1039/JR9350001234
127. J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions*. *Chem. Rev.* **1951**, 49, 273-412. 10.1021/cr60153a002
128. A. Henninger, *aus Paris, 29. Juni 1876*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, 9, 1031-1036. 10.1002/cber.187600901300
129. H. Caro, *Ueber die Entwicklung der Theerfarben-Industrie*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1892**, 25, 955-1105. 10.1002/cber.18920250399
130. P. Ehrlich, *Croonian Lecture: On Immunity with Special Reference to Cell Life*. *Proc. R. Soc. Lond.* **1899**, 66, 424-448. 10.1098/rspl.1899.0121
131. V.-J. K. L. González-González Alonzo, Paz-González D. Alma, Bolognesi Laura María, Rivera Gildardo *Recent Advances in the Medicinal Chemistry of Phenothiazines, New Anticancer and Antiprotozoal Agents*, *Curr. Med. Chem.* **2021**, 28, 7910-793. 10.2174/0929867328666210405120330
132. I. J. Al-Busaidi, A. Haque, N. K. Al Rasbi, M. S. Khan, *Phenothiazine-based derivatives for optoelectronic applications: A review*. *Synth. Met.* **2019**, 257, 116189. 10.1016/j.synthmet.2019.116189
133. P. S. Gangadhar, G. Reddy, S. Prasanthkumar, L. Giribabu, *Phenothiazine functional materials for organic optoelectronic applications*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, 23, 14969-14996. 10.1039/D1CP01185E
134. S. A. Odom, *Overcharge protection of lithium-ion batteries with phenothiazine redox shuttles*. *New J. Chem.* **2021**, 45, 3750-3755. 10.1039/D0NJ05935H
135. H. Sharma, R. Kakkar, S. Bishnoi, M. D. Milton, *Synthesis of acceptor-donor-acceptor based phenothiazine-5-oxide aldehydes displaying large Stokes shift- "on-off-on" acidofluorochromic switch and molecular logic gate operation*. *J. Photochem. Photobiol. A* **2022**, 430, 113944. 10.1016/j.jphotochem.2022.113944
136. T. Sachdeva, M. D. Milton, *Novel push-pull based phenothiazine-benzothiazole derivatives integrated with molecular logic gate operation for reversible volatile acid detection*. *J. Mol. Struct.* **2021**, 1243, 130768. 10.1016/j.molstruc.2021.130768
137. H.-W. Zhao, G. Wu, X.-Y. Sun, J.-B. Chao, Y. Li, L. Jiang, H. Han, *A highly selective and ratiometric molecular probe for cyanide sensing based on a phenothiazine-hemicyanine dye*. *J. Luminesc.* **2018**, 201, 474-478. 10.1016/j.jlumin.2018.05.021

138. Y. Zou, W. Wu, G. San, Y. Yang, Y. Liu, Y. Li, *Polythiophene Derivative with Phenothiazine–Vinylene Conjugated Side Chain: Synthesis and Its Application in Field-Effect Transistors*. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7231–7237. 10.1021/ma071402v
139. A. Tarapdar, J. K. S. Norris, O. Sampson, G. Mukamolova, J. T. Hodgkinson, *The design and synthesis of an antibacterial phenothiazine-siderophore conjugate*. *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 2646–2650. 10.3762/bjoc.14.242
140. S. Kumar, G. Kumar, I. C. Shukla, *Substituted phenothiazines: synthesis and in silico evaluation of D4 dopamine receptor inhibition*. *SN Appl. Sci.* **2020**, *2*, 1241. 10.1007/s42452-020-3067-7
141. N. Leventis, M. Chen, C. Sotiriou-Leventis, *Synthesis of Substituted Phenothiazines Analogous to Methylene Blue by Electrophilic and Nucleophilic Aromatic Substitutions in Tandem. A Mechanistic Perspective*. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10083–10092. 10.1016/S0040-4020(97)00349-9
142. R. H. Nealey, J. S. Driscoll, *1-Substituted phenothiazine derivatives*. *J. Het. Chem.* **1967**, *4*, 587–590. 10.1002/jhet.5570040421
143. A. C. B. Rodrigues, J. Pina, W. Dong, M. Forster, U. Scherf, J. S. Seixas de Melo, *Aggregation-Induced Emission in Phenothiazine–TPE and –TPAN Polymers*. *Macromolecules* **2018**, *51*, 8501–8512. 10.1021/acs.macromol.8b01758
144. N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry*. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206. 10.1021/acs.jchemed.7b00361
145. V. Climent, J. M. Feliu, *Cyclic Voltammetry*. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Elsevier, Oxford, **2018**, pp 48–74.
146. D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L. M. Peter, J. Robinson, *Introduction to the fundamental concepts of electrochemistry*. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Woodhead Publishing Series, **2010**, pp 15–41.
147. S. Bilal, *Cyclic Voltammetry*. *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Springer New York, New York, NY, **2014**, pp 285–289.
148. N. Mohamadighader, D. Nematollahi, M. Saraei, *A comprehensive study on electrochemical oxidation of phenothiazine in water-acetonitrile mixture: Electrosynthesis of phenothiazine dimers*. *Electrochim. Acta* **2022**, *425*, 140706. 10.1016/j.electacta.2022.140706
149. S. Francis, E. P. Koshy, B. Mathew, *Electroanalytical techniques: a tool for nanomaterial characterization. Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials*, Elsevier, **2022**. pp 163–175.
150. R. R. Gagne, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements*. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2854–2855. 10.1021/ic50211a080
151. G. Gritzner, J. Kůta, *Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents: IUPC commission on electrochemistry*. *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 869–873. 10.1016/0013-4686(84)80027-4
152. D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L. M. Peter, J. Robinson, *Steady state and potential step techniques*. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Woodhead Publishing Series, **2010**, pp 42–75.
153. D. S. Schrock, D. O. Wipf, J. E. Baur, *Feedback effects in combined fast-scan cyclic voltammetry-scanning electrochemical microscopy*. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4931–4941. 10.1021/ac0703911
154. (a) J. Heinze, *Cyclic Voltammetry—“Electrochemical Spectroscopy”*. *New Analytical Methods (25)*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831–847. 10.1002/anie.198408313; (b) J. Heinze, *Cyclovoltammetrie - die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers*, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840. 10.1002/ange.19840961104
155. L. Khalafi, M. Rafiee, *Cyclic Voltammetry*. *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, 1 Edition. John Wiley & Sons, Inc. **2017**, pp 3437–3478.

156. B. Xu, Y. Mu, Z. Mao, Z. Xie, H. Wu, Y. Zhang, C. Jin, Z. Chi, S. Liu, J. Xu, Y.-C. Wu, P.-Y. Lu, A. Lien, M. R. Bryce, *Achieving remarkable mechanochromism and white-light emission with thermally activated delayed fluorescence through the molecular heredity principle. Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2201-2206. 10.1039/C5SC04155D
157. P. Arsenyan, B. Vigante, K. Leitonas, D. Volyniuk, V. Andruleviciene, L. Skhirtladze, S. Belyakov, J. V. Grazulevicius, *Dual versus normal TADF of pyridines ornamented with multiple donor moieties and their performance in OLEDs. J. Mat. Chem. C* **2021**, *9*, 3928-3938. 10.1039/D0TC05745B
158. N. A. Kukhta, R. Huang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, F. B. Dias, *Achieving Conformational Control in Room-Temperature Phosphorescence and Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters by Functionalization of the Central Core. J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 26536-26546. 10.1021/acs.jpcc.9b08238
159. W. Xiangcheng, L. Ying, R. Hongyang, H. Wei, L. Chen, Organic electroluminescent material and organic optoelectronic device. **2016**, CN201510268351.5A.
160. D. Thirion, D. Joly, M. Danz, Organic triazine containing molecules, in particular for use in optoelectronic devices. Cynora GmbH, **2022**, WO2022018175A1·2022-01-27.
161. M. Danz, D. Zink, *Organic molecules for use in organic optoelectronic devices.* Cynora GmbH, **2018**, WO2017005698A1.
162. L. Găină, A. Csámpai, G. Túrós, T. Lovász, V. Zsoldos-Mády, I. A. Silberg, P. Sohár, *(E)-3-(2-Alkyl-10H-phenothiazin-3-yl)-1-arylprop-2-en-1-ones: preparative, IR, NMR and DFT study on their substituent-dependent reactivity in hydrazinolysis and sonication-assisted oxidation with copper(ii)nitrate. Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4375-4386. 10.1039/B608455A
163. L. Mayer, R. Kohlbecher, T. J. J. Müller, *Concatenating Suzuki Arylation and Buchwald–Hartwig Amination by A Sequentially Pd-Catalyzed One-Pot Process—Consecutive Three-Component Synthesis of C,N-Diarylated Heterocycles. Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 15130-15134. 10.1002/chem.202003837
164. C. Wagner H.-A. Wagenknecht, *Reductive Electron Transfer in Phenothiazine-Modified DNA Is Dependent on the Base Sequence. Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1871-1876. 10.1002/chem.200401013
165. M. Sailer, R.-A. Gropeanu, T. J. J. Müller, *Practical Synthesis of Iodo Phenothiazines. A Facile Access to Electrophore Building Blocks. J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7509-7512. 10.1021/jo034555z
166. Y.-H. Seo W.-H. Lee, J.-H. Park, C. Bae, Y. Hong, J.-W. Park, I.-N. Kang, *Side-chain effects on phenothiazine-based donor–acceptor copolymer properties in organic photovoltaic devices. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **2012**, *50*, 649-658. 10.1002/pola.25074
167. (a) T. T. Dahl, C. W. Tornøe, B. Bang-Andersen, P. Nielsen, M. Jørgensen, *Palladium-Catalyzed Three-Component Approach to Promazine with Formation of One Carbon–Sulfur and Two Carbon–Nitrogen Bonds. Angew. Chem. Int.l Ed.* **2008**, *47*, 1726-1728. 10.1002/anie.200705209; (b) T. T. Dahl, C. W. Tornøe, B. Bang-Andersen, P. Nielsen, M. Jørgensen, *Palladium-Catalyzed Three-Component Approach to Promazine with Formation of One Carbon–Sulfur and Two Carbon–Nitrogen Bonds. Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1750-1752. 10.1002/ange.200705209
168. D. B. Shinde, J. K. Salunke, N. R. Candeias, F. Tinti, M. Gazzano, P. P. Wadgaonkar, A. Priimagi, N. Camaioni, P. Vivo, *Crystallisation-enhanced bulk hole mobility in phenothiazine-based organic semiconductors. Sci. Rep.* **2017**, *7*, 46268. 10.1038/srep46268
169. T. Matsuzawa, T. Hosoya, S. Yoshida, *Transition-Metal-Free Synthesis of N-Arylphenothiazines through an N- and S-Arylation Sequence. Org. Lett.* **2021**, *23*, 2347-2352. 10.1021/acs.orglett.1c00515
170. O. B. Tomilin, E. P. Konovalova, V. N. Yuzhalkin, L. V. Ryabkina, É. P. Sanaeva, *Cation radicals of N-substituted phenothiazines. Chem. Het. Comp.* **1996**, *32*, 365-370. 10.1007/BF01169261

171. E. H. Discekici, N. J. Treat, S. O. Poelma, K. M. Mattson, Z. M. Hudson, Y. Luo, C. J. Hawker, J. R. de Alaniz, *A highly reducing metal-free photoredox catalyst: design and application in radical dehalogenations*. *Chem. Comm.* **2015**, 51, 11705-11708. 10.1039/C5CC04677G
172. F. Pallini, E. Sangalli, M. Sassi, P. M. C. Roth, S. Mattiello, L. Beverina, *Selective photoredox direct arylations of aryl bromides in water in a microfluidic reactor*. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 3016-3023. 10.1039/D1OB00050K
173. X. Pan, M. Lamson, J. Yan, K. Matyjaszewski, *Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile*. *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 192-196. 10.1021/mz500834g
174. X. Pan, C. Fang, M. Fantin, N. Malhotra, W. Y. So, L. A. Peteanu, A. A. Isse, A. Gennaro, P. Liu, K. Matyjaszewski, *Mechanism of Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization: Experimental and Computational Studies*. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 2411-2425. 10.1021/jacs.5b13455
175. E. V. Chernikova, R. V. Toms, A. Y. Gervald, N. I. Prokopov, *Fiber-Forming Acrylonitrile Copolymers: From Synthesis to Properties of Carbon Fiber Precursors and Prospects for Industrial Production*. *Polym. Sci. Ser. C* **2020**, 62, 17-50. 10.1134/S1811238220010026
176. H. Khelwati. *Synthese und Charakterisierung neuartiger Phenothiazine zur Darstellung von redoxaktiven mesoporösen Organokieselgelen*. *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2020**.
177. J. K. Salunke, F. L. Wong, K. Feron, S. Manzhos, M. F. Lo, D. Shinde, A. Patil, C. S. Lee, V. A. L. Roy, P. Sonar, P. P. Wadgaonkar, *Phenothiazine and carbazole substituted pyrene based electroluminescent organic semiconductors for OLED devices*. *J. Mat. Chem. C* **2016**, 4, 1009-1018. 10.1039/C5TC03690A
178. X. Liao, H. Zhang, J. Huang, G. Wu, X. Yin, Y. Hong, *(D- π -A) $_3$ -Type metal-free organic dye for dye-sensitized solar cells application*. *Dyes Pigm.* **2018**, 158, 240-248. 10.1016/j.dyepig.2018.03.075
179. L. Gan, K. Gao, X. Cai, D. Chen, S.-J. Su, *Achieving Efficient Triplet Exciton Utilization with Large ΔE_{ST} and Nonobvious Delayed Fluorescence by Adjusting Excited State Energy Levels*. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 4725-4731. 10.1021/acs.jpcllett.8b01961
180. N. R. Paisley, C. M. Tonge, Z. M. Hudson, *Stimuli-Responsive Thermally Activated Delayed Fluorescence in Polymer Nanoparticles and Thin Films: Applications in Chemical Sensing and Imaging*. *Front. Chem.* **2020**, 8, 229. 10.3389/fchem.2020.00229
181. G. Jones, W. R. Jackson, C. Y. Choi, W. R. Bergmark, *Solvent effects on emission yield and lifetime for coumarin laser dyes. Requirements for a rotatory decay mechanism*. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 294-300. 10.1021/j100248a024
182. S. Fery-Forgues, D. Lavabre, *Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products*. *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 1260-1264. 10.1021/ed076p1260
183. J. S. Ward, R. S. Nobuyasu, A. S. Batsanov, P. Data; A. P. Monkman, F. B. Dias, M. R. Bryce, *The interplay of thermally activated delayed fluorescence (TADF) and room temperature organic phosphorescence in sterically-constrained donor-acceptor charge-transfer molecules*. *Chem. Comm.* **2016**, 52, 2612-2615. 10.1039/C5CC09645F
184. D. Malpicci, E. Lucenti, C. Giannini, A. Forni, C. Botta, E. Cariati, *Prompt and Long-Lived Anti-Kasha Emission from Organic Dyes*. *Molecules* **2021**, 26, 6999. 10.3390/molecules26226999
185. E. Lippert, *Spektroskopische Bestimmung des Dipolmomentes aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand*. *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys.* **1957**, 61, 962-975. 10.1002/bbpc.19570610819
186. T. W. C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Appendix A. Properties, Purification, and Use of Organic Solvents*, Wiley-VCH: Weinheim, **2010**, pp 549 – 586.
187. Y. Luo, H. Ågren K. V. Mikkelsen, *Unique determination of the cavity radius in Onsager reaction field theory*. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 275, 145-150. 10.1016/S0009-2614(97)00731-8
188. A. Avdeef, *pK_a Determination. Absorption and Drug Development: Solubility, Permeability and Charge State*, Wiley, New York, Hoboken, NJ, **2012**, pp 31-173.

-
189. L. A. Tinker, A. J. Bard, *Electrochemistry in liquid sulfur dioxide. 1. Oxidation of thianthrene, phenothiazine, and 9,10-diphenylanthracene*. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2316-2319. 10.1021/ja00503a012
190. C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters*. *Chem.Revi.* **1991**, *91*, 165-195. 10.1021/cr00002a004
191. R. Sens; K. H. Drexhage, *Fluorescence quantum yield of oxazine and carbazine laser dyes*. *J. Lumin.* **1981**, *24-25*, 709-712. 10.1016/0022-2313(81)90075-2
192. J. M. Drake, M. L. Lesiecki, D. M. Camaioni, *Photophysics and cis-trans isomerization of DCM*. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *113*, 530-534. 10.1016/0009-2614(85)85026-0
193. M. C. Gather, A. Köhnen, K. Meerholz, *White Organic Light-Emitting Diodes*. *Adv. Mat.* **2011**, *23*, 233-248. 10.1002/adma.201002636
194. M. List, H. Puchinger, H. Gabriel, U. Monkowius, C. Schwarzinger, *N-Methylmelamines: Synthesis, Characterization, and Physical Properties*. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 4066-4075. 10.1021/acs.joc.6b00355
195. D. Liu, Z. Zhang, H. Zhang, Y. Wang, *A novel approach towards white photoluminescence and electroluminescence by controlled protonation of a blue fluorophore*. *Chem. Com.* **2013**, *49*, 10001-10003. 10.1039/C3CC45991H
196. J. Yang, X. Liu, Z. Liu, L. Wang, J. Sun, Z. Guo, H. Xu, H. Wang, B. Zhao, G. Xie, *Protonation-induced dual fluorescence of a blue fluorescent material with twisted A- π -D- π -A configuration*. *J. Mat. Chem. C* **2020**, *8*, 2442-2450. 10.1039/C9TC06425G
197. *Freeze-Pump-Thaw*. <https://schlenklinesurvivalguide.com/freeze-pump-thaw/>. 28.02.2022.
198. I. Noviandri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, *The Decamethylferrocenium/Decamethylferrocene Redox Couple: A Superior Redox Standard to the Ferrocenium/Ferrocene Redox Couple for Studying Solvent Effects on the Thermodynamics of Electron Transfer*. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6713-6722. 10.1021/jp991381+
199. C. Dostert, C. Wanstrath, W. Frank, T. J. J. Müller, *4H-Dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazines – synthesis and electronic properties of a novel class of electron rich redox systems*. *Chem. Com.* **2012**, *48*, 7271-7273. 10.1039/C2CC32731G
200. B. O. A. Tasch. *Methodische Erweiterung der Masuda-Borylierungs-Suzuki-Kupplungs-Sequenz*. *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2012**.