Heinrich Heine Universität Düsseldorf

Tetraedrische siliciumzentrierte Phenothiazin- und Triarylamin-Multidonorsysteme – Modulare Synthese und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von
Thomas Paul Matthias Merke
aus Wiesbaden

Düsseldorf, Juli 2026

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

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

Berichterstatter:

1. Prof. Dr. Thomas J. J. Müller

2. PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 23.10.2026

Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig 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 23.07.2026

Thomas Paul Matthias Merke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2022 bis Juli 2026 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl I: Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller angefertigt.

Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits publiziert sowie in Form von Vorträgen oder Postern auf Fachtagungen präsentiert.

Publikationen

(1) T. P. M. Merke, L. Presser, L. Karl, C. Ganter, T. J. J. Müller, *Modular One-Pot Access to π-Expanded Tetrakis(phenothiazinyl)silanes with Broadly Tunable Redox and Emission Properties*. *Chem. Eur. J.* **2026**, e71368. DOI: 10.1002/chem.71368.

(2) T. P. M. Merke, L. Presser, T. J. J. Müller, *Tetrakis(triarylamino)silanes: A Systematic Study of Linker-Dependent Photophysics and Intramolecular Excimer Emission* (vorläufiger Arbeitstitel), Manuskript in Vorbereitung.

(3) T. P. M. Merke, A. Weber, T. J. J. Müller, *Tetrahedral Tetrakis(phenothiazinyl) Multidonor Systems of Group 14: Synthesis and Structure–Property Relationships of the C, Si, Ge, and Sn Congeners* (vorläufiger Arbeitstitel), Manuskript in Vorbereitung.

Zudem erschienen folgende Publikationen bzw. sind in Vorbereitung, die jedoch nicht Bestandteil der vorliegenden Dissertation sind:

(1) R. Lindroth, H. P. Bryce-Rogers, T. P. M. Merke, C. J. Wallentin, *Highly efficient direct visible-light-mediated oxidative esterification of aldehydes*. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2022**, 21, 819-824. DOI: 10.1007/s43630-021-00160-5.

(2) L. Presser, T. P. M. Merke, T. J. J. Müller, *1,10 disubstituierte Phenothiazine mit potentiellen Through Space CT TADF Eigenschaften* (vorläufiger Arbeitstitel), Manuskript in Vorbereitung.

Vorträge auf Fachtagungen

(1) *Modulating Electronic and Photophysical Properties in Tetrakis(phenothiazinyl)silanes: A Step Towards Metalloid-Organic Charge Transport Systems?* T. P. M. Merke, *19th Ferrocene Colloquium*, **2025**, Bochum, Deutschland.

Posterpräsentationen auf Fachtagungen

(1) *Synthesis and Characterization of Strongly Luminescent Phenyl-Expanded Tetrakis(phenothiazinyl)silanes*, T. P. M. Merke, T. J. J. Müller, *GDCh Wissenschaftsforum*, **2023**, Leipzig, Deutschland.

(2) *Tetramers as Charge Carriers in OLEDs? Tunable Electrochemical and Photophysical Properties of Diverse Tetrakis(phenothiazinyl)silanes*, T. P. M. Merke, T. J. J. Müller, *18th Ferrocene Colloquium*, **2024**, Düsseldorf, Deutschland.
(3) *Investigation of Environmental Influences on Tetrakis(phenothiazinyl)silanes*, T. P. M. Merke, T. J. J. Müller, *23rd Lecture Conference ORCHEM,* **2024**, Regensburg, Deutschland.

Betreute Bachelorarbeiten und Forschungspraktika

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden eine Bachelorarbeit und ein Forschungspraktikum von mir konzipiert und betreut. Die Betreuung umfasste die Anleitung beim praktischen Arbeiten sowie die Unterstützung bei Auswertung und Interpretation der Ergebnisse. Relevante Resultate flossen in diese Dissertation.

(1) A. Weber, Bachelorarbeit, Synthese und Charakterisierung von tetrakis(phenothiazinyl)substituierten Derivaten der Elemente der 4. Hauptgruppe, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2024**.
(2) A. Heleveria, Forschungspraktikum, Synthese und Charakterisierung von Tetrakis(triarylamino)silanen, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2024**.

Eigenbeteiligung

Teile der in dieser Arbeit, insbesondere in Kapitel 3.3, dargestellten Ergebnisse wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (T. P. M. Merke, L. Presser, L. Karl, C. Ganter, T. J. J. Müller, *Modular One-Pot Access to π-Expanded Tetrakis(phenothiazinyl)silanes with Broadly Tunable Redox and Emission Properties*. *Chem. Eur. J.* **2026**, e71368. DOI: 10.1002/chem.71368).

Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das thematische Vorgehen begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung mitformuliert. Das grundlegende Konzept, die synthetische Ausarbeitung, die analytische, elektrochemische und photophysikalische Charakterisierung sowie die erste Anfertigung des Manuskriptes – mit Ausnahme der nachfolgend genannten Abschnitte – erfolgten durch mich. Die quantenchemischen Berechnungen (TD-DFT) einschließlich ihrer Auswertung sowie die Abfassung der zugehörigen Manuskriptabschnitte wurden von Lysander Presser durchgeführt; die entsprechenden Inhalte sind in Kapitel 3.3.7 dargestellt. Die Einkristallröntgenstrukturanalysen einschließlich Messung, Strukturlösung, Verfeinerung und Auswertung sowie die Abfassung der zugehörigen Manuskriptabschnitte wurden von Dr. Leonard Karl unter der Betreuung von Prof. Dr. Christian Ganter durchgeführt; die entsprechenden Inhalte sind in Kapitel 3.3.3 dargestellt.

Die folgenden Abbildungen, Schemata und Tabellen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt:

Abbildungen: 1, 2, 4, 16, 19, 22, 23, 30, 31

Schemata: 12, 13, 14, 18, 20

Tabellen: 1, 2, 3

Teile der in dieser Arbeit, insbesondere in Kapitel 3.6, dargestellten Ergebnisse sind Gegenstand eines derzeit in Vorbereitung befindlichen Manuskripts (T. P. M. Merke, L. Presser, T. J. J. Müller, *Tetrakis(triarylamino)silanes: Linker-Tunable Emission and Intramolecular Excimer Formation*).

Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das thematische Vorgehen begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung mitformuliert. Die synthetische Ausarbeitung, die analytische, elektrochemische und photophysikalische Charakterisierung sowie die erste Anfertigung des Manuskriptes – mit Ausnahme der nachfolgend genannten Abschnitte – erfolgten durch mich.

Die quantenchemischen Berechnungen (TD-DFT) einschließlich ihrer Auswertung sowie die Abfassung der zugehörigen Manuskriptabschnitte wurden von Lysander Presser durchgeführt; die entsprechenden Inhalte sind in Kapitel 3.6.6 dargestellt.

Die folgenden Abbildungen, Schemata und Tabellen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache verfasst und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt:

Abbildungen: 43, 44, 45, 46, 47

Schemata: 24, 26

Tabellen: 8, 9, 10

Danksagung

Nach vier Jahren Promotion möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mich auf diesem Weg begleitet und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Mein erster und besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Thomas J. J. Müller. Für sein Vertrauen und die Aufnahme in den Arbeitskreis, für die Übertragung dieses anspruchsvollen und facettenreichen Promotionsthemas sowie für die kontinuierliche wissenschaftliche Begleitung dieser Arbeit danke ich ihm sehr. Seine Offenheit für Diskussionen und das Vertrauen in eigene Ideen haben die Entstehung dieser Dissertation maßgeblich geprägt.

PD Dr. Klaus Schaper danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie für die fachliche Unterstützung und wertvollen Anregungen, insbesondere im Bereich der analytischen Charakterisierung.

Dr. Stefan Beutner danke ich für die stets zuverlässige Organisation der Lehre und des Praktikumsbetriebs sowie für seine engagierte Unterstützung im universitären Alltag. Seine Arbeit hat im Hintergrund vieles am Laufen gehalten, was den Alltag im Arbeitskreis erst reibungslos gemacht hat.

Ebenso möchte ich mich bei allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern bedanken, die durch ihre Expertise und Hilfsbereitschaft wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Im Einzelnen danke ich Mohanad Aian und Paul London für die Messungen zahlreicher NMR-Spektren, Dr. Peter Tommes, Ralf Bürgel, Alessia Palmeri und Manuela Pfannenschwarz für die Aufnahme der Massenspektren und somit dem gesamten CeMSA@HHU (Center for Molecular and Structural Analytics an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf). Dagmar Koschel und Ute Köhler danke ich für die Messungen der IR-Spektren sowie Gaby Zerta und Dr. Aleksandra Zivkovic für die Elementaranalysen. Anja Beineke, Dr. Bernhard Mayer, Dagmar Riedl, Aljona Korotkova sowie Heidi und Michael Webers danke ich für ihre stetige Hilfsbereitschaft bei allen großen und kleinen Herausforderungen des Laboralltags.

Ich bedanke mich herzlich bei meinen Kooperationspartnern Lysander Presser, Dr. Leonard Karl und Prof. Dr. Christian Ganter für die stets produktive Zusammenarbeit. In diesem Zuge danke ich ebenfalls dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft 396890929 (GRK 2482) & Mu 1088/9-1 für die finanzielle Unterstützung. Mein Dank gilt ebenso Nabil Assahub für die Durchführung der thermogravimetrischen Analyse, Dr. Monir Tabatabai für die dynamische Differenzkalorimetrie sowie Dr. Carsten Dosche für die Impedanzspektroskopie. Beim Zentrum für Informations- und

Medientechnologie (ZIM) der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf bedanke ich mich für die zur Verfügung gestellten Rechenressourcen und die technische Infrastruktur.

Dem gesamten Arbeitskreis in all seinen Konstellationen über die Jahre danke ich für die kollegiale und schöne Arbeitsatmosphäre.

Ein besonderer Dank gilt meinen Laborkollegen Anita Vißers und Leon Neerincx. Egal ob bei der Auswahl der richtigen Musik, dem geteilten Leid in schwierigen Arbeitsphasen oder der gegenseitigen Unterstützung und dem fachlichen Austausch – die gemeinsame Zeit im Laborbüro hat den Arbeitsalltag spürbar leichter gemacht.

Meinem Bachelorstudenten Adrian Weber sowie meiner Forschungspraktikantin Anna Heleveria danke ich für ihren Einsatz und die angenehme Zusammenarbeit.

Dr. Laura Mayer, Felix Brölsch, Monika Flörke, Natascha Hübel, Carl Rettig und Lysander Presser danke ich für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ebenso möchte ich besonders der gesamten Mensagruppe 2 danken – Larissa Brandner, Felix Brölsch, Monika Flörke, Torben Schumann, Dr. Fabio Wilbert, Dr. Lena Leusch, Anna-Lena Wyrwich, Dr. Sven Daniel, Dr. Larissa Hinz, Alexander Freymann, Carl Rettig, Alae-Eddine Moubsit, Taima Korfmann und Kai Ritter. Die gemeinsamen Mittagspausen, Spazierengehen, Krimi-Dienstage und Eisessen im Sommer waren das tägliche Highlight und weit mehr als nur ein Ausgleich zum Laboralltag.

Von ganzem Herzen danke ich meinen Eltern, Monika Merke und Prof. Dr. Gerd Merke, für ihre Unterstützung, ihr Vertrauen und ihre stetige Ermutigung auf meinem gesamten Weg. Ohne euren Rückhalt wäre vieles nicht möglich gewesen.

Mein größter Dank gilt meiner Freundin Lena Hofmann – für ihre Geduld, ihr Verständnis und dafür, dass sie in der intensivsten Phase dieser Promotion immer für mich da war. Du hast die schweren Wochen leichter gemacht und die guten noch besser. Danke für alles.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis VII

1. Zusammenfassung und Abstract 1

1.1 Zusammenfassung 1

1.2 Abstract 5

2. Einleitung und Aufgabenstellung 9

2.1 Einleitung 9

2.2 Aufgabenstellung 13

3. Allgemeiner Teil 15

3.1 Methodische Grundlagen 15

3.1.1 Halogen-Metall-Austausch 15

3.1.2 Borylierung 17

3.1.3 Suzuki-Kupplung 19

3.1.4 BLEBS-Sequenz 22

3.2 Analytische Grundlagen 23

3.2.1 Cyclovoltammetrie 23

3.2.2 UV/Vis-Spektroskopie 28

3.2.3 Fluoreszenzspektroskopie 31

3.3 Tetrakis(phenothiazinyl)silane als zentrale Multidonorsysteme 35

3.3.1 Literaturübersicht 35

3.3.2 Synthese 45

3.3.3 Strukturaufklärung 54

3.3.4 Elektrochemische Eigenschaften 61

3.3.5 Photophysikalische Eigenschaften 68

3.3.6 Umgebungseinflüsse und Materialeigenschaften 80

3.3.7 Quantenchemische Betrachtungen 87

3.3.8 Fazit 94

3.4 Variation des Zentralatoms: Tetrakis(phenothiazinyl)substituierte Derivate der 4. Hauptgruppe 96

3.4.1 Literaturübersicht 96
3.4.2 Synthese 98
3.4.3 Elektrochemische Eigenschaften 100
3.4.4 Photophysikalische Eigenschaften 102
3.4.5 Fazit 107
3.5 Variation der Molekülarchitektur: Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane 108
3.5.1 Synthese 108
3.5.2 Strukturaufklärung 111
3.5.3 Elektrochemische Eigenschaften 117
3.5.4 Photophysikalische Eigenschaften 120
3.5.5 Fazit 125
3.6 Variation des Donorsystems: Tetrakis(triarylamino)silane 127
3.6.1 Literaturübersicht 127
3.6.2 Synthese 129
3.6.3 Strukturaufklärung 133
3.6.4 Elektrochemische Eigenschaften 138
3.6.5 Photophysikalische Eigenschaften 142
3.6.6 Quantenchemische Betrachtungen 149
3.6.7 Fazit 153
4. Ausblick 154
5. Experimenteller Teil 158
5.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen 158
5.2 Synthese der Startmaterialien 162
5.2.1 2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenylamin (**1**) 162
5.2.2 *N*-(2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenyl)acetamid (**2**) 163
5.2.3 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**3a**) 164
5.2.4 1-Brom-10*H*-phenothiazin (**3b**) 165
5.2.5 3-Brom-10-methyl-10*H*-phenothiazin (**7a**) 166
5.2.6 3-Brom-10-isopropyl-10*H*-phenothiazin (**7b**) 167
5.2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV1 der *N*-Alkylierung zur Synthese der *N*-alkylierten Phenothiazine **4a**–**c**, **7c**, **7e**, **7o**, **7r** 168
5.2.8 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin (**4a**) 169

5.2.9 10-Hexyl-2-methoxy-10*H*-phenothiazin (**4b**) 170
5.2.10 10-Hexyl-2-(methylthio)-10*H*-phenothiazin (**4c**) 171
5.2.11 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7c**) 172
5.2.12 10-Benzyl-3-brom-10*H*-phenothiazin (**7e**) 173
5.2.13 3-Brom-10-hexyl-2-methyl-10*H*-phenothiazin (**7o**) 174
5.2.14 1-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7r**) 175
5.2.15 10-Hexyl-3-phenyl-10*H*-phenothiazin (**4d**) 176
5.2.16 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV2 der selektiven Bromierung zur Synthese der 3-bromierten Phenothiazine **7f**, **7p**, **7q** 177
5.2.17 3-Brom-7-(4-fluorphenyl)-10-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (**7f**) 178
5.2.18 3-Brom-10-hexyl-2-methoxy-10*H*-phenothiazin (**7p**) 179
5.2.19 3-Brom-10-hexyl-2-(methylthio)-10*H*-phenothiazin (**7q**) 180
5.2.20 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**5**) 181
5.2.21 3-Brom-10-hexyl-7-iod-10*H*-phenothiazin (**6**) 182
5.2.22 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV3 der BLEBS-Sequenz zur Synthese der (hetero)arylierten Phenothiazinbromide **7g**–**n** 183
5.2.23 3-Brom-10-hexyl-7-(4-(trifluormethyl)phenyl)-10*H*-phenothiazin (**7g**) 185
5.2.24 3-Brom-7-(4-chlorphenyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7h**) 186
5.2.25 3-Brom-7-(4-fluorphenyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7i**) 187
5.2.26 3-Brom-10-hexyl-7-phenyl-10*H*-phenothiazin (**7j**) 188
5.2.27 3-Brom-10-hexyl-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin (**7k**) 189
5.2.28 3-Brom-10-hexyl-7-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (**7l**) 190
5.2.29 3-Brom-10-hexyl-7-(5-methylthiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**7m**) 191
5.2.30 7-Brom-10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-3,3'-biphenothiazin (**7n**) 192
5.2.31 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-5,5-dioxid (**8**) 193
5.2.32 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV4 der Suzuki-Kupplung zur Synthese der 2-Thienylderivate **9**, **12** 195
5.2.33 10-Hexyl-3-(thiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**9**) 196
5.2.34 *N*,*N*-Diphenyl-4-(thiophen-2-yl)anilin (**12**) 197
5.2.35 3-Ethinyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**10**) 198
5.2.36 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV5 zur Synthese der Tetrakis(4-bromphenyl)tetrelane **13**, **14b**, **14c** 199
5.2.37 Tetrakis(4-bromphenyl)silan (**13**) 200
5.2.38 Tetrakis(4-bromphenyl)german (**14b**) 201

5.2.39 Tetrakis(4-bromphenyl)stannan (**14c**) 202
5.3 Synthese der Zielverbindungen 203
5.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV6 der BLEBS-Sequenz zur Synthese der Phenyl-expandierten Tetrakis(phenothiazinyl)silane **15a**–**r** 203
5.3.2 Tetrakis(4-(10-methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15a**) 205
5.3.3 Tetrakis(4-(10-isopropyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15b**) 206
5.3.4 Tetrakis(4-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15c**) 208
5.3.5 Tetrakis(4-(10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15d**) 210
5.3.6 Tetrakis(4-(10-benzyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15e**) 212
5.3.7 Tetrakis(4-(7-(4-fluorphenyl)-10-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15f**) 214
5.3.8 Tetrakis(4-(10-hexyl-7-(4-(trifluormethyl)phenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15g**) 216
5.3.9 Tetrakis(4-(7-(4-chlorphenyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15h**) 218
5.3.10 Tetrakis(4-(7-(4-fluorphenyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15i**) 220
5.3.11 Tetrakis(4-(10-hexyl-7-phenyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15j**)222
5.3.12 Tetrakis(4-(10-hexyl-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15k**) 224
5.3.13 Tetrakis(4-(10-hexyl-7-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15l**) 226
5.3.14 Tetrakis(4-(10-hexyl-7-(5-methylthiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15m**) 228
5.3.15 Tetrakis(4-(10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-[3,3'-biphenothiazin]-7-yl)phenyl)silan (**15n**) 230
5.3.16 Tetrakis(4-(10-hexyl-2-methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15o**) 232
5.3.17 Tetrakis(4-(10-hexyl-2-methoxy-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15p**) 234
5.3.18 Tetrakis(4-(10-hexyl-2-(methylthio)-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15q**) 236
5.3.19 Tetrakis(4-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-1-yl)phenyl)silan (**15r**) 238

5.3.20 Tetrakis(4-(7-brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**16**).. 240
5.3.21 Tetrakis(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)silan (**17a**)..... 242
5.3.22 Tetrakis(5-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)thiophen-2-yl)silan (**17b**).. 244
5.3.23 Tetrakis(4-(5-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)thiophen-2-yl)phenyl)silan (**17c**)..... 246
5.3.24 Tetrakis(4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)phenyl)silan (**18**) 248
5.3.25 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV7 zur Synthese der tetrakis(phenothiazinyl)substituierten Derivate der Elemente der 4. Hauptgruppe (**19**) mittels BLEBS-Sequenz..... 249
5.3.26 Tetrakis(4-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)methan (**19a**)..... 250
5.3.27 Tetrakis(4-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)german (**19b**)..... 252
5.3.28 Tetrakis(4-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)stannan (**19c**) 254
5.3.29 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV8 zur Synthese der Bis(phenothiazinyl)silane **20** 256
5.3.30 Bis(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)diphenylsilan (**20a**) 257
5.3.31 Bis((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethinyl)diphenylsilan (**20b**) 258
5.3.32 Bis(5-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)thiophen-2-yl)diphenylsilan (**20c**)..... 259
5.3.33 Bis(10-hexyl-7-(4-(trifluormethyl)phenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)diphenylsilan (**20d**)..... 260
5.3.34 Tetrakis(4-(diphenylamino)phenyl)silan (**21a**) 262
5.3.35 Tetrakis(4'-(diphenylamino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)silan (**21b**) 264
5.3.36 Tetrakis(5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)silan (**21c**)..... 266
5.3.37 Tetrakis(4-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)phenyl)silan (**21d**) 268

6. NMR-Spektren 270

7. Molekülverzeichnis 315

7.1 Startmaterialien 315

7.1.1 Vorstufen zur Phenothiazinsynthese **1**, **2**..... 315
7.1.2 Bromierte Phenothiazine **3**..... 315
7.1.3 *N*-alkylierte Phenothiazine **4** 315
7.1.4 Dihalogenierte Phenothiazine **5**, **6** 316
7.1.5 Bromphenothiazin-Kupplungsbausteine **7**..... 316

7.1.6 Sonstige Phenothiazine **8**–**10** 318
7.1.7 Triarylamin-Kupplungsbausteine **11**, **12** 318
7.1.8 Tetrakis(4-bromphenyl)silan **13** 318
7.1.9 Weitere Tetrakis(4-bromphenyl)tetrelane **14** 318
7.2 Zielverbindungen 319
7.2.1 Tetrakis(phenothiazinyl)silane **15**–**18** 319
7.2.2 Weitere Tetrakis(phenothiazinyl)tetrelane **19** 323
7.2.3 Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane **20** 324
7.2.4 Tetrakis(triarylamino)silane **21** 324
8. Literaturverzeichnis 326

Abkürzungsverzeichnis

A	Absorbanz, Elektrodenoberfläche
Abs.	Absorption
Aceton-d_6	deuteriertes Aceton
ADMET	acyclic diene metathesis polymerization (dt. acyclische Dien-Metathese-Polymerisation)
Ag/AgCl	Silber/Silberchlorid(-Referenzelektrode)
AIE	aggregation-induced emission (dt. aggregationsinduzierte Emission)
Alq_3	Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)
Ar	Aryl
ATR	attenuated total reflection (dt. abgeschwächte Totalreflexion)
AV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
a.u.	arbitrary unit (dt. beliebige Einheit)
Äq.	Äquivalent(e)
ber.	berechnet
B3LYP	Becke-3-Parameter-Lee–Yang–Parr (Dichtefunktional)
BLEBS	bromine-lithium exchange-borylation-Suzuki (sequence) (dt. Brom-Lithium-Austausch-Borylierungs-Suzuki(-Sequenz))
Bpin	Pinakolatoboronsäureester
n-BuLi	*n*-Butyllithium
$^nBu_4NPF_6$	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
°C	Grad Celsius
ca.	circa
CAM	Coulomb attenuating method (dt. Coulomb-Abschwächungsmethode)
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
CD_2Cl_2	deuteriertes Dichlormethan
$CDCl_3$	deuteriertes Chloroform
CE	chemisch-elektrochemischer (Mechanismus)
CH_2Cl_2	Dichlormethan
CHNS	Kohlenstoff-Wasserstoff-Stickstoff-Schwefel(-Analyse)
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage
cm	Zentimeter

COSY	correlation spectroscopy (dt. Korrelationsspektroskopie)
C_{quart}	quartäres Kohlenstoffatom
CrysAlisPro	Datenerfassungs- und Datenreduktionssoftware
CT	Charge-Transfer (dt. Ladungstransfer)
CuAAC	Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition
CV	Cyclovoltammetrie
D	Diffusionskoeffizient
d	Abstand, Dublett, Schichtdicke, Tag(e)
dd	Dublett von Dublett
ddd	Dublett von Dublett von Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer (dt. verzerrungsfreie Verstärkung durch Polarisationsübertragung)
DFT	density functional theory (dt. Dichtefunktionaltheorie)
d. h.	das heißt
DMF	*N*,*N*-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d_6	deuteriertes Dimethylsulfoxid
dppf	1,1′-Bis(diphenylphosphano)ferrocen
DSC	differential scanning calorimetry (dt. dynamische Differenzkalorimetrie)
DSSC	dye-sensitized solar cell (dt. farbstoffsensibilisierte Solarzelle)
dt	Dublett von Triplett
dt.	deutsch
E	Energie, Potential
E_0	Formalpotential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
EA	Elementaranalyse
EC	elektrochemisch-chemischer (Mechanismus)
ECE	elektrochemisch-chemisch-elektrochemischer (Mechanismus)
EDG	electron donating groups (dt. elektronenschiebende Gruppen)
EE	Ethylacetat
EI	Elektronenstoßionisation
Em.	Emission
E_{pa}	anodisches Spitzenpotential
E_{pc}	kathodisches Spitzenpotential

EPLED	electrically pulsed light emitting diode (dt. elektrisch gepulste Leuchtdiode)
EPR	electron paramagnetic resonance (dt. Elektronenspinresonanz)
EQE	external quantum efficiency (dt. externe Quanteneffizienz)
ESI	Elektrosprayionisation
eV	Elektronenvolt
evtl.	eventuell
EWG	electron withdrawing groups (dt. elektronenziehende Gruppen)
E_λ	Umkehrpotential
F	Faraday-Konstante
f	Oszillatorstärke
Fc	Ferrocen
Fc*	Decamethylferrocen
Fc/Fc^+	Ferrocen/Ferrocenium(-Redoxpaar)
FLS	fluorescence lifetime spectrometer (dt. Fluoreszenzlebensdauer-Spektrometer)
GD3BJ	Grimme-D3-Dispersionskorrektur mit Becke–Johnson-Dämpfung
GDCh	Gesellschaft Deutscher Chemiker
g	Gramm
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
HBpin	Pinakolboran
(Het)Ar	(Hetero)Aromat(en)
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation (dt. heteronukleare Mehrbindungskorrelation)
HOMO	highest occupied molecular orbital (dt. höchstes mit Elektronen besetztes Molekülorbital)
HPC	high performance computing (dt. Hochleistungsrechnen)
HPLC	high performance liquid chromatography (dt. Hochleistungsflüssigchromatographie)
HR	high resolution (dt. hochauflösend)
HSQC	heteronuclear single quantum coherence (dt. heteronukleare Einquantenkohärenz)
HTMs	hole transport materials (dt. Lochtransportmaterialien)
Hz	Hertz
i	Stromfluss

I	transmittiertes Licht
I_0	eingestrahltes Licht
ICT	intramolecular charge transfer (dt. intramolekularer Ladungstransfer)
i. d. R.	in der Regel
i_p	Spitzenstrom
i_{pa}	anodischer Spitzenstrom
i_{pc}	kathodischer Spitzenstrom
IR	Infrarot
iR	Spannungsabfall durch unkompensierten Widerstand
ITO	Indiumzinnoxid
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
j	Ladungsfluss an der Phasengrenze
${}^nJ$	Kopplungskonstante über n Bindungen
K	Kelvin
k^0	heterogene Standardgeschwindigkeitskonstante
k. A.	keine Angabe
K_c	Komproportionierungskonstante
k_{nr}	nicht-strahlende Geschwindigkeitskonstante
k_r	strahlende Geschwindigkeitskonstante
KSV	Stern–Volmer-Konstante
kV	Kilovolt
L	Ligand, Liter
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LE	locally excited (dt. lokal angeregt)
Lit.	Literaturquelle
LiBS	lithiation-borylation-Suzuki (sequence) (dt. Lithiierungs-Borylierungs-Suzuki(-Sequenz))
LJP	liquid junction potential (dt. Diffusionspotential)
LTBS	lithiation-transmetalation-borylation-Suzuki (sequence) (dt. Lithiierungs-Transmetallierungs-Borylierungs-Suzuki(-Sequenz))
LUDOX	kolloidale Siliciumdioxid-Suspension
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital (dt. niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
m	Multiplett, *meta*
M	Molarität (mol L^{-1})

MALDI	matrix-assisted laser desorption/ionisation (dt. Matrix-assistierte Laser-Desorption/Ionisierung)
MBSC	Masuda-borylation-Suzuki-coupling (dt. Masuda-Borylierungs-Suzuki-Kupplung)
MCR	multi component reaction (dt. Multikomponentenreaktion)
Me	Methyl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
MIDA	*N*-Methyliminodiessigsäure
min	Minute(n)
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
mol%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie
mV	Millivolt
MW	Mikrowelle
m/z	Masse/Ladung
n	Elektronenanzahl
NBS	*N*-Bromsuccinimid
NHC	*N*-heterocyclisches Carben
NIR	nahes Infrarot
nm	Nanometer
NMR	nuclear magnetic resonance (dt. Kernspinresonanz)
NOE	nuclear Overhauser effect (dt. Kern–Overhauser-Effekt)
NPD	*N*,*N*′-Di(1-naphthyl)-*N*,*N*′-diphenylbenzidin
ns	Nanosekunde(n)
NTO	natural transition orbital (dt. natürliches Übergangsorbital)
o	*ortho*
OFET	organic field effect transistor (dt. Organischer Feldeffekttransistor)
OLED	organic light emitting diode (dt. Organische Leuchtdiode)
OLEX2	Kristallstrukturlösungs- und Verfeinerungsprogramm
OMe	Methoxy
OSC	organic solar cell (dt. Organische Solarzelle)
p	*para*
PCE	power conversion efficiency (dt. Wirkungsgrad der Leistungsumwandlung)
PE	Petrolether (Benzin Sdp. 40–60 °C)

Ph	Phenyl
PLED	polymer light emitting diode (dt. polymere Leuchtdiode)
PMMA	poly(methyl methacrylate) (dt. Polymethylmethacrylat)
ppm	parts per million (dt. Teile pro Million)
PPV	Poly(*p*-phenylen-vinylen)
PSC	perovskite solar cell (dt. Perowskit-Solarzelle)
PTZ	Phenothiazin
q	Quartett
quint	Quintett
quart	quartär
R	Substituent, universelle Gaskonstante
R^2	Bestimmtheitsmaß
R_f	Retentionsfaktor
s	Sekunde(n), Singulett
S	Siemens
S_0	elektronischer Grundzustand
S_1	erster angeregter Singulettzustand
S_EAr	elektrophile aromatische Substitution
S_NAr	nucleophile aromatische Substitution
Sdp.	Siedepunkt(-bereich)
sept	Septett
SET	single electron transfer (dt. Ein-Elektronenübertragung)
sh	shoulder (dt. Schulter)
SHELXL	Programm zur Kristallstrukturverfeinerung
SHELXT	Programm zur Kristallstrukturlösung
SMD	solvation model based on density (dt. dichtebasiertes Solvatationsmodell)
SMOLED	small molecular organic light emitting diode (dt. Organische Leuchtdiode basierend auf kleinen Molekülen)
Smp.	Schmelzpunkt(-bereich)
SPS	solvent purification system (dt. Lösungsmittelaufbereitungssystem)
SVP	split valence polarization (dt. Basissatz mit geteilter Valenzschale und Polarisationsfunktionen)
t	tertiär, Triplett, Zeit
T	Temperatur
T_1	erster angeregter Triplettzustand
TAA	Triarylamin

TADF	thermally activated delayed fluorescence (dt. thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz)
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TCSPC	time-correlated single photon counting (dt. zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung)
td	Triplett von Dublett
T_d	Zersetzungstemperatur (thermogravimetrisch bestimmt)
TD-DFT	time-dependent density functional theory (dt. zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie)
TDAPB	1,3,5-Tris(diphenylamino)benzol
TFA	Trifluoressigsäure
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	thermogravimetric analysis (dt. thermogravimetrische Analyse)
THF	Tetrahydrofuran
THF-d_8	deuteriertes Tetrahydrofuran
T_m	Schmelztemperatur
TMEDA	*N*,*N*,*N*′,*N*′-Tetramethylethylendiamin
TOF	time of flight (dt. Flugzeitanalyse)
Tol	Toluol
TPA	Triphenylamin
u. a.	unter anderem
usw.	und so weiter
UV	Ultraviolett
v	Geschwindigkeit
V	Volt
vgl.	vergleiche
Vis	sichtbares Licht
vs.	versus
z. B.	zum Beispiel
Å	Ångström
α	Durchtrittsfaktor
β	Symmetriefaktor
δ	chemische Verschiebung
Δ	Differenz, Erhitzung zum Rückfluss
ΔE_p	Spitzenpotentialaufspaltung
Δf	Orientierungspolarisierbarkeit

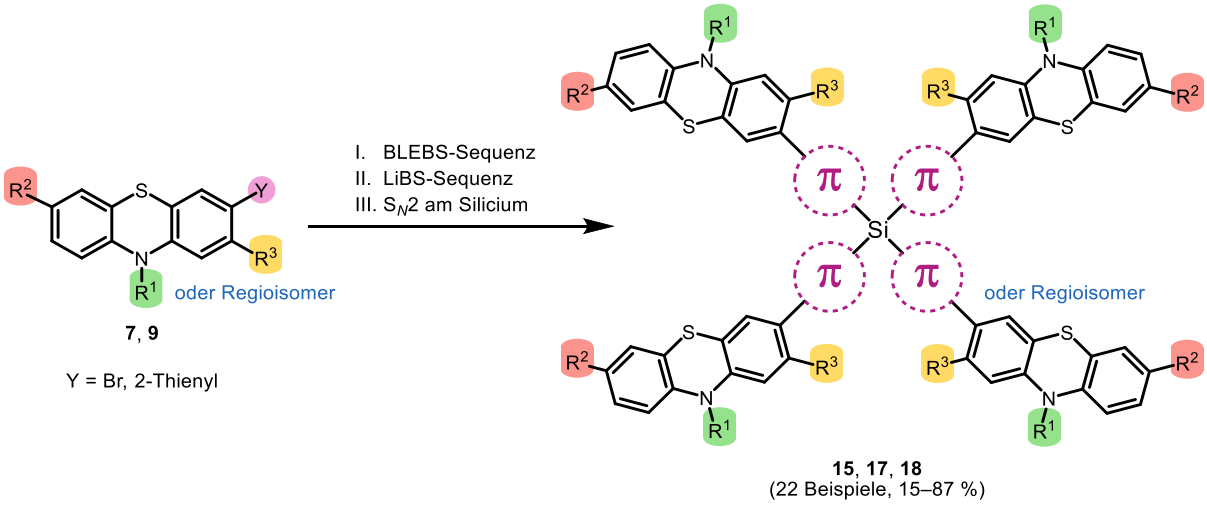
$\Delta\tilde{\nu}$	Stokes-Verschiebung
ε	molarer Absorptionskoeffizient
θ	Faltwinkel entlang der *S*,*N*-Achse des 10*H*-Phenothiazins
λ	Wellenlänge
λ_{abs}	Absorptionswellenlänge
λ_{em}	Emissionswellenlänge
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
λ_{max}	Wellenlänge des Absorptions- bzw. Emissionsmaximums
µA	Mikroampere
µL	Mikroliter
µm	Mikrometer
µmol	Mikromol
ν	Frequenz, Vorschubgeschwindigkeit
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
σ_p	Hammett-Substituentenkonstante (*para*)
τ_F	Fluoreszenzlebensdauer
Φ_F	Fluoreszenzquantenausbeute
ψ	dimensionsloser kinetischer Parameter (Nicholson)

1. Zusammenfassung und Abstract

1.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese, Charakterisierung und systematischen Eigenschaftsmodulation siliciumzentrierter Multidonorsysteme auf Basis von Phenothiazin- und Triarylamin-Donoreinheiten. Über modulare Ein-Topf-Synthesestrategien wurden Verbindungsbibliotheken mit systematisch variierter Struktur aufgebaut, deren umfassende elektrochemische, photophysikalische und materialwissenschaftliche Charakterisierung die Aufstellung quantitativer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermöglicht.

Den Schwerpunkt der Arbeit bildet die Darstellung und Untersuchung von insgesamt 22 Tetrakis(phenothiazinyl)silanen, die über die Auswahl dreier komplementärer Strategien – BLEBS-Sequenz, LiBS-Sequenz und nucleophile Substitution an Siliciumtetrachlorid – in moderaten bis sehr guten Ausbeuten (15–87 %) zugänglich gemacht wurden. Die systematische Variation erstreckt sich über fünf unabhängige Strukturparameter: den *N*-Substituenten R^1, den 7-Substituenten R^2, den 2-Substituenten R^3, das Linkermotiv und die Verknüpfungsposition am Phenothiazingerüst (Schema 1). Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt die unverzerrte tetraedrische Geometrie am zentralen Siliciumatom sowie die Abwesenheit signifikanter intermolekularer π-Stacking-Kontakte, wie die Hirshfeld-Oberflächenanalyse quantitativ belegt.



Schema 1: Modulare Synthese der Tetrakis(phenothiazinyl)silane **15**, **17** und **18** ausgehend von substituierten Phenothiazinen **7** und **9** über BLEBS-Sequenz, LiBS-Sequenz und nucleophile Substitution an Siliciumtetrachlorid. Die allgemeine Strukturformel veranschaulicht die fünf unabhängigen Strukturparameter.

Cyclovoltammetrisch sind die Oxidationspotentiale in einem Bereich von +0.17 bis +0.42 V abstimmbar, wobei alle Verbindungen ein durchweg reversibles Oxidationsverhalten zeigen.

Konsistent mit einer effektiven elektronischen Entkopplung der vier Phenothiazineinheiten durch das tetraedrische Siliciumzentrum fallen die Oxidationsprozesse in einer einzigen, überlagerten Oxidationswelle zusammen (Abbildung 1A). Die Variation in 7-Position des Phenothiazins ermöglicht eine quantitative lineare Korrelation der Oxidationspotentiale mit Hammett-Substituentenkonstanten (σ_p) (Abbildung 1B). Der Vergleich der Verknüpfungsmotive zeigt, dass die C3-Verknüpfung eine vergleichbare Donorstärke erreicht wie die patentliteraturbekannte *N*-Verknüpfung, während die C1-Verknüpfung zu einer signifikanten anodischen Verschiebung führt.

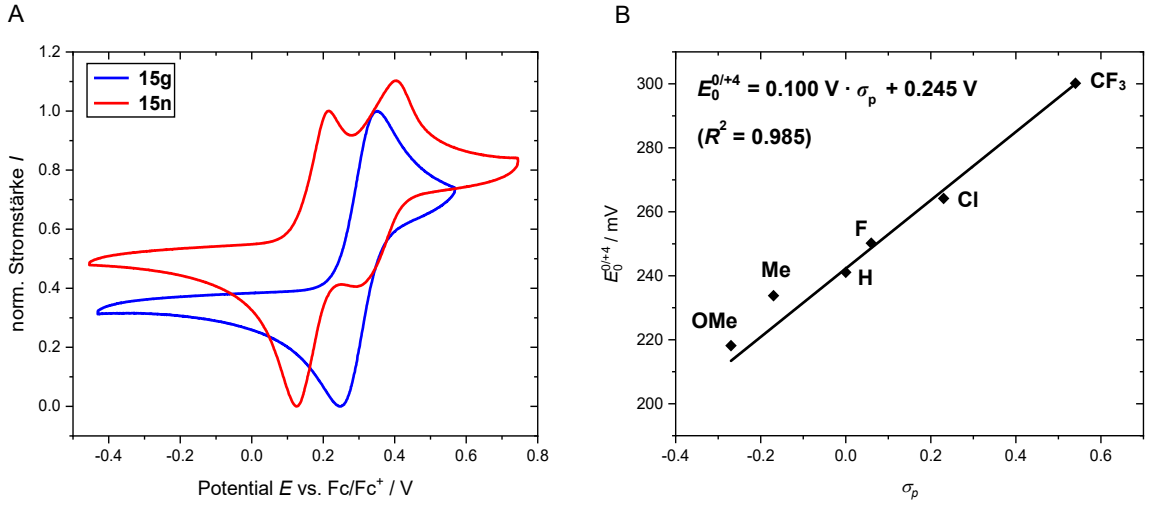


Abbildung 1: A: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **15g** (4-(Trifluormethyl)phenyl, stärkster Akzeptor) und **15n** (10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl, stärkster Donor) als elektronische Grenzfälle der 7-substituierten Serie (referenziert gegen $Fc/Fc^+ = 0$ V). B: Lineare Korrelation der ersten Oxidationspotentiale mit der Hammett-Substituentenkonstante σ_p (**15g**–**l**; $E_0^{0/+4} = 0.100\ V \cdot \sigma_p + 0.245\ V$ ($R^2 = 0.985$)).

Die photophysikalischen Charakterisierungen zeigen Emissionsmaxima über einen Spektralbereich von 441 bis 533 nm bei Fluoreszenzquantenausbeuten von $\Phi_F = 0.02$ bis 0.90 in Lösung und bis zu 0.77 im Festkörper, wobei die Emissionsfarbe primär durch das Linkermotiv bestimmt wird (Abbildung 2). Quantenchemische (TD-)DFT-Rechnungen bestätigen den lokal angeregten Charakter aller emittierenden Zustände, der die weitgehende Unabhängigkeit der Emissionsenergie von peripheren Substituenteneffekten erklärt und damit die substituentenbasierte Redoxabstimmung sowie die linkerbasierte Emissionsmodulation rationalisiert. Die verminderte Fluoreszenzeffizienz der C1-Verknüpfung lässt sich auf vergrößerte Interring-Torsionswinkel zurückführen, während die Variation der strahlenden Raten über die Linker-Serie quantitativ durch die Strickler–Berg-Beziehung validiert wird. Die C3-Verknüpfung übertrifft sowohl die C1- als auch die *N*-Verknüpfung deutlich hinsichtlich der Quantenausbeute und vereint damit die Donorstärke der *N*-Verknüpfung mit einer überlegenen photophysikalischen Leistungsfähigkeit.

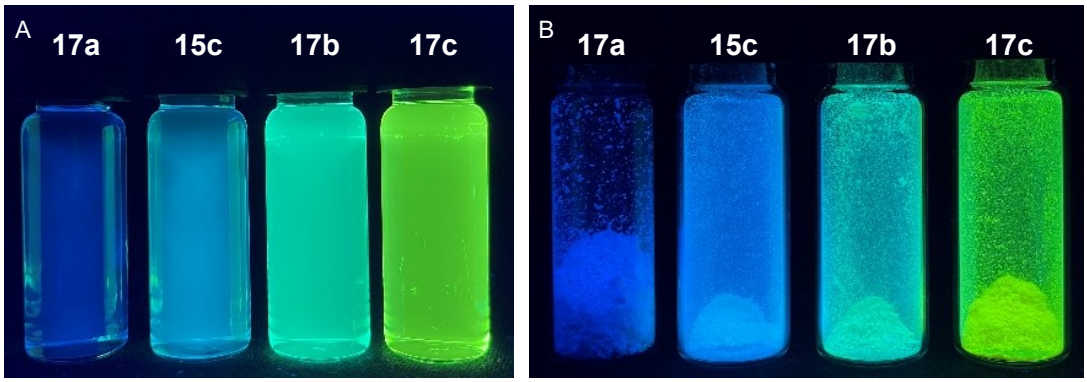


Abbildung 2: Fotografien der Linker-Serie **17a** (direkt), **15c** (Phenylen), **17b** (Thienylen) und **17c** (Phenylen-Thienylen) in Lösung (A) und im Festkörper (B) unter UV-Bestrahlung (λ_{exc} = 365 nm).

Die thermische Charakterisierung belegt eine hohe Materialstabilität (T_g = 106 °C, T_d = 360 °C), und die Verbindungen lassen sich durch verschiedene Beschichtungsverfahren zu homogenen, pinhole-freien Filmen verarbeiten. Eine reversible Thermochromie in der Glasmatrix des Lösungsmittels sowie eine reversible Acidochromie gegenüber Trifluoressigsäure demonstrieren die Stimuli-Responsivität der Phenothiazineinheiten, während die reversible Oxidierbarkeit durch Ioddampf die Zugänglichkeit des Radikalkationzustands im Dünnfilm bestätigt und eine Perspektive für die chemische Dotierung eröffnet.

Die uneingeschränkte Übertragbarkeit der BLEBS-Sequenz auf tetrakis(phenothiazinyl)substituierte Derivate mit Kohlenstoff-, Germanium- und Zinnzentralatom ohne weitere Optimierung liefert in durchweg guten Ausbeuten (53–77 %) eine effiziente Synthesestrategie für eine systematische Zentralatomvariation bei identischem molekularem Aufbau. Die Oxidationspotentiale variieren über die gesamte 4. Hauptgruppe um lediglich 30 mV, und auch photophysikalisch zeigen sich nahezu identische Absorptions- und Emissionsprofile ohne ausgeprägten Schweratomeffekt. Die Variation des Zentralatoms moduliert somit primär Geometrie und supramolekulare Eigenschaften, ohne die intrinsischen elektronischen Charakteristika der Phenothiazin-Chromophore grundlegend zu verändern.

Der Übergang von der Tetramer- zur Dimer-Architektur wurde durch die Synthese von vier Bis(phenothiazinyl)diphenylsilanen mit systematisch variiertem Linkermotiv realisiert. Die einheitliche Darstellung über Lithiierung und nucleophile Substitution an Dichlor(diphenyl)silan lieferte durchweg höhere Ausbeuten (48–89 %) als die entsprechenden Tetramere und eröffnete zudem den Zugang zu einem ethinylenverbrückten System, das als Tetramer synthetisch nicht realisiert werden konnte. Die nahezu deckungsgleichen Absorptions- und Emissionsspektren bestätigen den lokal angeregten Charakter der elektronischen Übergänge. Die Fluoreszenzquantenausbeuten spreizen sich von 0.12 bis 0.97 und demonstrieren das

Potenzial gezielter Linker- und Substituenteneffekte; das 7-(Trifluormethylphenyl)-substituierte Derivat erreicht den Höchstwert von 0.97 sowohl in Lösung als auch im Festkörper.

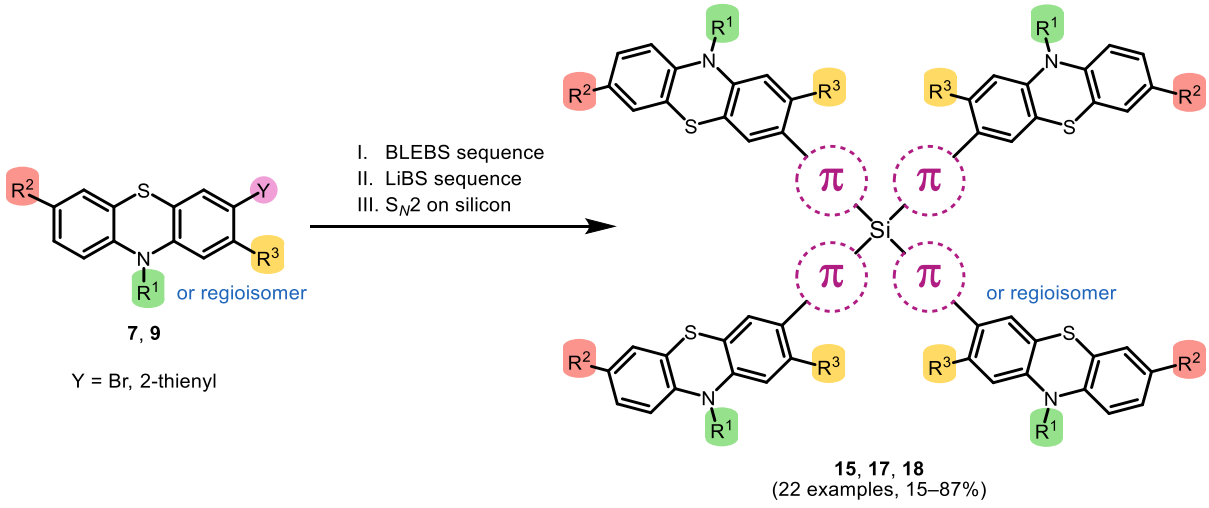
Zur Einordnung der phenothiazinbasierten Systeme wurde eine analoge linkervariierende Serie tetrakis(triarylamin)substituierter Silane als komplementäre Referenzplattform synthetisiert. Die Triarylamin-Tetramere weisen durchweg höhere Oxidationspotentiale auf (+0.38 bis +0.56 V vs. +0.19 bis +0.32 V), konsistent mit der geringeren intrinsischen Donorstärke der Triarylamine, und zeichnen sich photophysikalisch durch kürzere Fluoreszenzlebensdauern, kleinere Stokes-Verschiebungen und deutlich geringere Festkörper-Quantenausbeuten aus (0.02–0.14 vs. bis zu 0.77). Die nicht-verbrückte Referenzverbindung zeigt als einziger Vertreter beider Donorplattformen eine intramolekulare Excimeremission, die die konformative Nähe der Donoreinheiten ohne Linkereinheit belegt und im Festkörper vollständig unterdrückt wird. Der qualitativ ähnliche Einfluss der Linkervariation auf Redoxpotentiale und Emissionsverhalten in beiden Donorsystemen bestätigt die allgemeine Gültigkeit der an den Phenothiazin-Tetrameren aufgestellten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

Insgesamt etabliert die vorliegende Arbeit das tetraedrische Siliciumzentrum als vielseitigen strukturellen Knotenpunkt für die räumliche Organisation von Donor-Chromophoren und demonstriert die komplementäre Modulation elektrochemischer und photophysikalischer Eigenschaften über unabhängige Strukturparameter, wobei die C3-Verknüpfung der Phenothiazineinheiten als überlegene Alternative zur C1-Verknüpfung und zur patentliteraturbekannten *N*-Verknüpfung hervorgeht.

1.2 Abstract

This dissertation addresses the synthesis, characterization, and systematic property modulation of silicon-centered multidonor systems based on phenothiazine and triarylamine donor units. Modular one-pot synthesis strategies were employed to construct compound libraries with systematically varied structures, whose comprehensive electrochemical, photophysical, and materials characterization enabled the establishment of quantitative structure–property relationships.

The central focus of this work is the preparation and investigation of 22 tetrakis(phenothiazinyl)silanes, which were accessed in moderate to very good yields (15–87%) through the selection of three complementary strategies: a BLEBS sequence, a LiBS sequence, and nucleophilic substitution at silicon tetrachloride. The systematic variation encompasses five independent structural parameters: the *N*-substituent R^1, the 7-substituent R^2, the 2-substituent R^3, the linker motif, and the attachment position on the phenothiazine scaffold (Scheme 1). Single-crystal X-ray diffraction analysis confirms the undistorted tetrahedral geometry at the silicon center as well as the absence of significant intermolecular π-stacking contacts, as quantitatively evidenced by Hirshfeld surface analysis.



Scheme 1. Modular synthesis of tetrakis(phenothiazinyl)silanes **15**, **17**, and **18** from substituted phenothiazines **7** and **9** via BLEBS sequence, LiBS sequence, and nucleophilic substitution at silicon tetrachloride. The general structural formula illustrates the five independent structural parameters.

Cyclic voltammetry reveals that the oxidation potentials are tunable within a range of +0.17 to +0.42 V, with all compounds exhibiting a thoroughly reversible oxidation behavior. Consistent with an effective electronic decoupling of the four phenothiazine units by the tetrahedral silicon center, the individual oxidation processes coalesce into a single, superimposed oxidation wave (Figure 1A). Variation at the 7-position of the phenothiazine core enables a quantitative linear correlation of the oxidation potentials with Hammett substituent

constants (σ_p) (Figure 1B). Comparison of the attachment positions reveals that C3-linkage achieves a donor strength comparable to the *N*-linkage known from patent literature, while C1-linkage leads to a significant anodic shift.

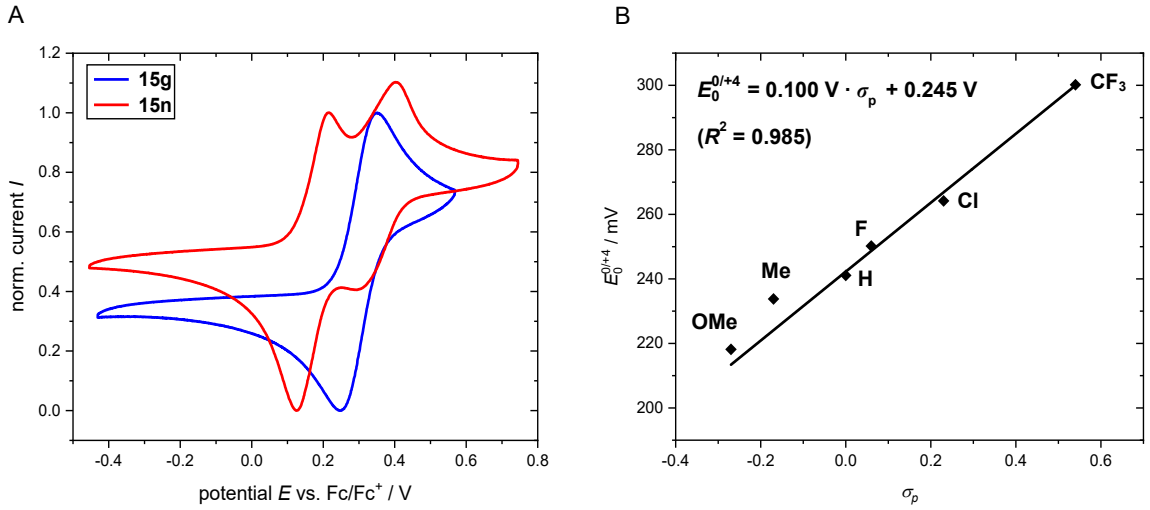


Figure 1. A: Cyclic voltammograms of compounds **15g** (4-(trifluoromethyl)phenyl, strongest acceptor) and **15n** (10-hexyl-10*H*-phenothiazine-3-yl, strongest donor) as electronic limiting cases of the 7-substituted series (referenced against Fc/Fc^+ = 0 V). B: Linear correlation of the first oxidation potentials with the Hammett substituent constant σ_p (**15g**–**l**; $E_0^{0/+4}$ = 0.100 V · σ_p + 0.245 V (R^2 = 0.985)).

Photophysically, the emission maxima span a spectral window from 441 to 533 nm with fluorescence quantum yields of Φ_F = 0.02 to 0.90 in solution and up to 0.77 in the solid state, with the emission color primarily governed by the linker motif (Figure 2). (TD-)DFT calculations confirm the locally excited character of all emitting states, which accounts for the substantial independence of the emission energy from peripheral substituent effects and thereby rationalizes both substituent-based redox tuning and linker-based emission modulation. The diminished fluorescence efficiency of C1-linkage can be traced to enlarged inter-ring torsion angles, while the variation of the radiative rates across the linker series is quantitatively validated by the Strickler–Berg relationship. C3-linkage significantly surpasses both C1- and *N*-linkage in terms of quantum yield and thus combines the donor strength of *N*-linkage with superior photophysical performance.

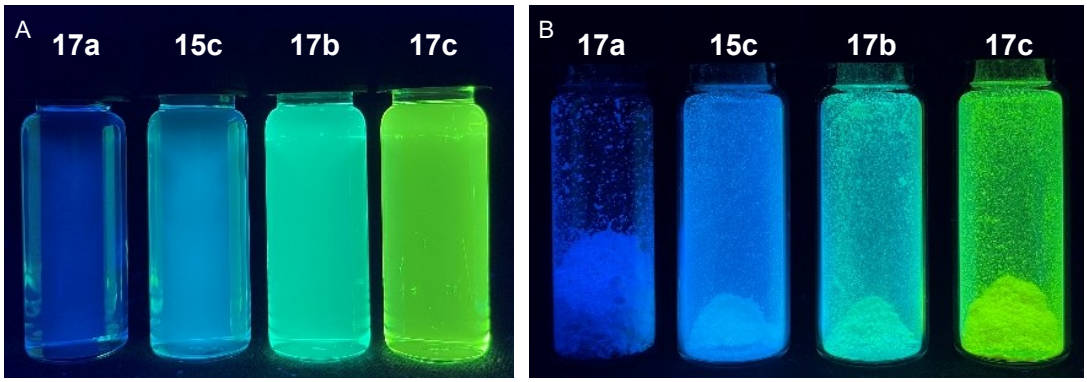


Figure 2. Photographs of the linker series **17a** (direct), **15c** (phenylene), **17b** (thienylene), and **17c** (phenylene-thienylene) in solution (A) and in the solid state (B) under UV irradiation (λ_{exc} = 365 nm).

Thermal characterization demonstrates high material stability (T_g = 106 °C, T_d = 360 °C), and the compounds can be processed into homogeneous, pinhole-free films by various coating techniques. Reversible thermochromism in the solvent glass matrix and reversible acidochromism toward trifluoroacetic acid demonstrate the stimuli-responsiveness of the phenothiazine units, while reversible oxidation by iodine vapor confirms the accessibility of the radical cation state in thin films and opens prospects for chemical doping.

The unrestricted transferability of the BLEBS sequence to tetrakis(phenothiazinyl)-substituted derivatives with carbon, germanium, and tin central atoms in consistently good yields (53–77%) enabled a systematic central atom variation with an otherwise identical molecular framework. The oxidation potentials vary by only 30 mV across the entire group 14 series, and photophysically, nearly identical absorption and emission profiles are observed without a pronounced heavy-atom effect. Central atom variation thus primarily modulates geometry and supramolecular properties without fundamentally altering the intrinsic electronic characteristics of the phenothiazine chromophores.

The transition from a tetramer to a dimer architecture was realized through the synthesis of four bis(phenothiazinyl)diphenylsilanes with systematically varied linker motifs. The uniform preparation via lithiation and nucleophilic substitution at dichloro(diphenyl)silane consistently furnished higher yields (48–89%) than the corresponding tetramers and additionally provided access to the ethynylene-bridged system, which could not be realized as a tetramer. The virtually identical absorption and emission spectra confirm the local nature of the electronic transitions, while the spread of fluorescence quantum yields from 0.12 to 0.97 demonstrates the potential of targeted linker and substituent effects, with the 7-(trifluoromethylphenyl)-substituted derivative achieving a quantum yield of 0.97 in both solution and the solid state.

To contextualize the phenothiazine-based systems, an analogous linker-varying series of tetrakis(triarylamine)-substituted silanes was synthesized as a complementary reference platform. The triarylamine tetramers consistently exhibit higher oxidation potentials (+0.38 to +0.56 V vs. +0.19 to +0.32 V), consistent with the lower intrinsic donor strength of triarylamines, and are photophysically characterized by shorter fluorescence lifetimes, smaller Stokes shifts, and markedly lower solid-state quantum yields (0.02–0.14 vs. up to 0.77). The non-bridged reference compound is the only representative across both donor platforms to exhibit intramolecular excimer emission, which evidences the conformational proximity of the donor units in the absence of a linker and is completely suppressed in the solid state. The qualitatively similar influence of linker variation on redox potentials and emission behavior in both donor systems confirms the general validity of the structure–property relationships established for the phenothiazine tetramers.

Overall, this work establishes the tetrahedral silicon center as a versatile structural node for the spatial organization of donor chromophores and demonstrates the complementary modulation of electrochemical and photophysical properties through independent structural parameters, with C3-linkage of the phenothiazine units emerging as the superior alternative to C1-linkage and to the *N*-linkage known from patent literature.

2. Einleitung und Aufgabenstellung

2.1 Einleitung

Die Organische Elektronik beruht auf π-konjugierten Organischen Halbleitern als aktiver Materialklasse und hat sich innerhalb weniger Jahrzehnte zu einem etablierten Forschungs- und Technologiefeld entwickelt.[1, 2] Im Unterschied zur anorganischen, siliciumbasierten Elektronik entsteht die makroskopisch nutzbare elektronische Funktion aus molekularen π-Funktionseinheiten, deren Eigenschaften sich mit den Methoden der Organischen Synthese gezielt und über weite Bereiche einstellen lassen.[3] Hierin liegt der wesentliche Vorzug gegenüber konventionellen Halbleitern. Während hochreine Silicium-Einkristalle energieintensiv aus einer Schmelze oberhalb von 1400 °C gewonnen werden müssen, sind Organische Halbleiter vielfach mit geringerem Energieaufwand zugänglich, aus Lösung prozessierbar und über einfache Drucktechniken skalierbar.[4, 5] Hinzu treten ein geringes Bauteilgewicht und eine ausgeprägte mechanische Flexibilität, die Anwendungsformen erschließen, welche der starren Anorganischen Elektronik verschlossen bleiben.[6, 7]

Die Organische Elektronik gliedert sich in mehrere Anwendungsfelder, deren drei Kernfelder in Abbildung 3 zusammengefasst sind.[8] Die größte technologische Reife besitzen Organische Leuchtdioden (organic light-emitting diodes, OLEDs), deren Emitter die Emissionsschicht kommerzieller Displays bilden; die Bauelemente zeichnen sich durch hohen Kontrast, geringe Schichtdicke und mechanische Flexibilität aus.[9-11] Organische Solarzellen (organic solar cells, OSCs) wandeln Sonnenlicht in elektrische Energie um und lassen sich als dünne, leichte und flexible Module fertigen, erreichen die Wirkungsgrade des kristallinen Siliciums jedoch bislang nicht.[12-14] In Organischen Feldeffekttransistoren (organic field-effect transistors, OFETs) dienen π-konjugierte Halbleiter als ladungstransportierende Schicht und ermöglichen biegsame, großflächig prozessierbare Schaltelemente, etwa für Sensorik oder Displayansteuerung.[15-19] Über diese drei Kernfelder hinaus werden Organische Halbleiter unter anderem als Lochtransportmaterialien in Perowskit-Solarzellen und in elektrochromen Systemen eingesetzt.[20-22] Allen Anwendungen ist gemein, dass ihre Leistungsfähigkeit unmittelbar von der Struktur der eingesetzten Moleküle bestimmt wird.

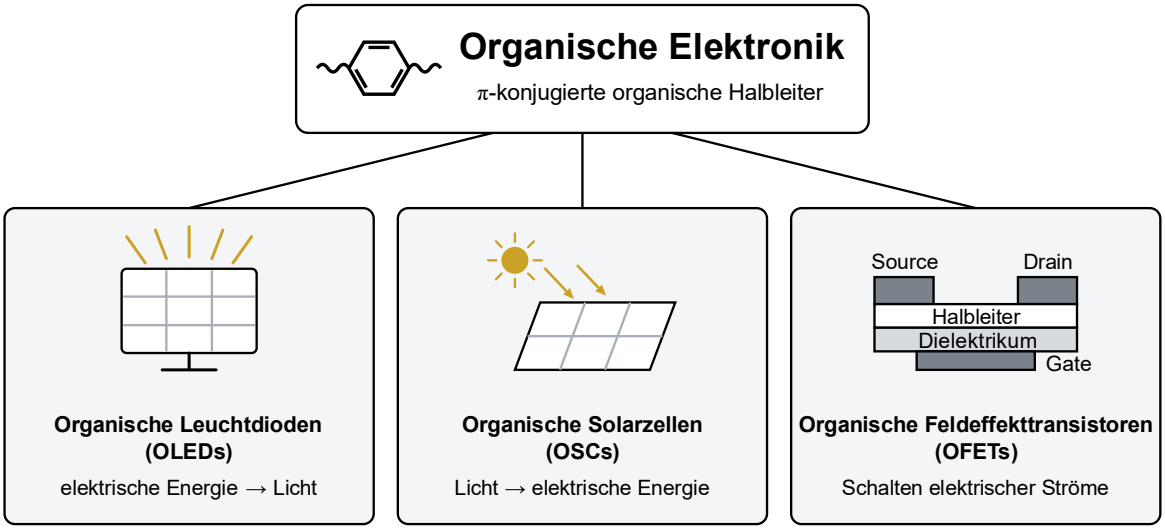


Abbildung 3: Zentrale Anwendungsfelder der Organischen Elektronik – Organische Leuchtdioden (OLEDs), Organische Solarzellen (OSCs) und Organische Feldeffekttransistoren (OFETs). (Eigene Darstellung; technische Umsetzung als SVG mit Unterstützung von Claude Opus 4.6, Anthropic.)

Diese enge Kopplung von Molekülstruktur und Funktion macht das gezielte molekulare Design zum zentralen Hebel für die Einstellung der elektronischen und optischen Eigenschaften Organischer Halbleiter.[23] Die Grundlage dieses Designs bilden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen: Definierte Veränderungen im Substitutionsmuster, in der Ausdehnung der π-Konjugation oder in der Verknüpfungsgeometrie übersetzen sich in gerichtete Verschiebungen der maßgeblichen Kenngrößen – von den Redoxpotentialen über das Absorptions- und Emissionsverhalten bis zum Ladungstransport.[24-26] Die eigentliche Entwurfsaufgabe besteht damit darin, molekulare Bausteine zu identifizieren, deren Struktur die geforderte Kombination dieser Eigenschaften verlässlich kodiert. Von besonderem Wert sind dabei Bausteine, die mehrere dieser Funktionen in einem einzigen Strukturmotiv vereinen und zugleich synthetisch gut zugänglich sind.

Bausteine mit diesem Profil finden sich vor allem unter den elektronenreichen organischen Donoren, die sich reversibel zu Radikalkationen oxidieren lassen und auf dieser Grundlage als lochtransportierende und redoxaktive Funktionsmaterialien dienen.[27] Zugleich verleihen ihre ausgedehnten π-Systeme vielen dieser Donoren eine ausgeprägte, strukturell abstimmbare Lumineszenz.[23] Dieses Zusammenspiel von reversibler Redoxaktivität und Lumineszenz macht sie zu den vielseitigsten Bausteinen organischer elektronischer Materialien.

Ein besonders vielseitiger und etablierter Vertreter dieser Donoren ist das Phenothiazin.[28] Der elektronenreiche, stickstoff- und schwefelhaltige Tricyclus liegt im neutralen Zustand in einer gefalteten Schmetterlingskonformation vor.[29] Er lässt sich reversibel zu einem Radikalkation

oxidieren, das durch Planarisierung und Delokalisierung der positiven Ladung über das konjugierte Ringsystem stabilisiert wird.[30] Diese Eigenschaften begründen den breiten Einsatz von Phenothiazinen in der Organischen Elektronik – etwa als Lochtransport-, Host- und Emittermaterialien – sowie als starke Organische Photoredoxkatalysatoren.[31, 32] Die enge Verknüpfung von Konformation, Redoxverhalten und elektronischer Struktur macht das Phenothiazin zugleich zu einem ergiebigen Motiv für Struktur-Eigenschafts-Untersuchungen.[29]

Eine zweite, ähnlich vielseitige Donorklasse bilden die Triarylamine, deren drei Arylringe propellerartig um ein zentrales Stickstoffatom verdrillt sind und eine nichtplanare, dreidimensionale Geometrie ausbilden.[33] Bei niedrigem Potential lassen sie sich reversibel zu Radikalkationen oxidieren, deren positive Ladung durch Delokalisierung über das gesamte Triarylgerüst stabilisiert wird.[27] Auf dieser Grundlage zählen Triarylamine zu den meistgenutzten Lochtransport- und Hostmaterialien der Organischen Elektronik.[34, 35]

Der Einsatz π-konjugierter Donoren in Funktionsmaterialien wird jedoch durch ihre Neigung erschwert, im Festkörper über π–π-Wechselwirkungen zu aggregieren – eine Tendenz, die mit der Ausdehnung und Planarität des π-Systems zunimmt.[36] Eine solche Aggregation eröffnet strahlungslose Desaktivierungskanäle und führt häufig zur aggregationsbedingten Fluoreszenzlöschung.[37, 38] Zugleich begünstigt die ungerichtete Anlagerung eine unkontrollierte Kristallisation, welche die Morphologie dünner Filme destabilisiert und ihre Eignung für Bauelemente beeinträchtigt.[23] Die nichtplanare Gestalt von Donoren wie Phenothiazin und Triarylamin wirkt dieser Stapelung zwar teilweise entgegen,[23, 29] doch bleibt die kontrollierte räumliche Trennung der Chromophore eine zentrale Entwurfsaufgabe – insbesondere, wenn mehrere Donoreinheiten in einem Molekül vereint werden sollen.

Diese räumliche Trennung lässt sich erreichen, indem mehrere Donoreinheiten kovalent an ein gemeinsames Zentralgerüst geknüpft werden.[27, 34] So entsteht ein strukturell definiertes Multidonorsystem, in dem sich Zahl und Anordnung der Donoren gezielt variieren lassen. Voraussetzung ist ein Gerüst mit starrer, nichtplanarer Geometrie: Es hält die Donoren auf Abstand, unterdrückt ihre π-Stapelung und fördert so die Ausbildung stabiler amorpher Phasen anstelle unkontrollierter Kristallisation.[23] Damit tritt neben die Wahl des Donors die Frage nach der Geometrie des Zentralgerüsts, das diese räumliche Trennung verlässlich vorgeben muss.

Die einfachste Form eines solchen Gerüsts bildet ein einzelnes sp^3-hybridisiertes Zentralatom: Seine vier Bindungen weisen in die Ecken eines Tetraeders und geben vier angebundenen Donoreinheiten voneinander getrennte Raumrichtungen vor. Diese Gestalt beruht nicht auf günstigen Konformationen, sondern ist durch die Hybridisierung des Zentrums strukturell festgelegt und bleibt daher in Lösung wie im Festkörper erhalten. Da das Zentralatom selbst

nicht Teil der π-Systeme ist, bleiben zugleich die elektronischen Eigenschaften der Donoren weitgehend gewahrt. Vier äquivalente Positionen an einem gemeinsamen Zentrum führen schließlich zu symmetrischen Architekturen, in denen alle Donoren dieselbe chemische Umgebung besitzen.

Als Zentralatom bietet sich vor allem Silicium an: Dasselbe Element, dessen Einkristalle die Anorganische Elektronik tragen, übernimmt in molekularer Form die Funktion des Zentralgerüsts. Großtechnisch verfügbare Chlorsilane eröffnen einen direkten Zugang zu Tetraarylsilanen.[39, 40] Zugleich bleibt das Zentralatom selbst ein Strukturparameter – ob es die Eigenschaften eines Multidonorsystems über die Geometrie hinaus mitbestimmt, lässt sich erst im Austausch gegen seine Homologen der 4. Hauptgruppe beantworten.

Vereinzelte molekulare Silane mit mehreren Phenothiazin-[41, 42] oder Triarylamin-Donoren[43-45] sind beschrieben, zumeist für konkrete Funktionen als Lochtransport- oder Matrixmaterialien entworfen und überwiegend nur in Patenten dokumentiert. Eine systematische Variation der Struktur – der Anbindung der Donoren an das Gerüst ebenso wie ihrer Peripherie – blieb dabei aus. Der Strukturraum dieser Systeme ist weitgehend unkartiert. Insbesondere ihre photophysikalischen Eigenschaften sind kaum systematisch erfasst. Welche Strukturmerkmale ihr Redox- und Emissionsverhalten bestimmen, ist daher offen.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Sie erschließt diesen Strukturraum präparativ: Um ein tetraedrisches Siliciumzentrum werden Multidonorsysteme des Phenothiazins aufgebaut und systematisch variiert – an der Peripherie der Donoren, an ihrer Verknüpfung mit dem Gerüst, an der Zahl der Donoreinheiten und am Zentralatom selbst. Das Triarylamin liefert als zweite Donorklasse die Gegenprobe. Im Mittelpunkt stehen dabei nicht einzelne Bauelementkennzahlen, sondern die Synthese dieser Systeme und ihre grundlegenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

2.2 Aufgabenstellung

Tetrakis(phenothiazinyl)silane vereinen vier redoxaktive Phenothiazin-Donoreinheiten auf einem starren tetraedrischen Silangerüst, dessen dreidimensionale Topologie π-Stacking-Wechselwirkungen und die damit verbundenen Fluoreszenzlöschungspfade unterdrückt.[46] Bislang sind ausschließlich *N*-verknüpfte Vertreter dieser Substanzklasse bekannt, die in der Patentliteratur als OLED-Matrixmaterialien beansprucht werden (Abbildung 4, links).[41] Die *N*-Verknüpfung unterliegt jedoch einer inhärenten konformativen Limitierung: In der bevorzugten *extra*-gefalteten Orientierung ist die elektronische Kommunikation zwischen der Phenothiazineinheit und dem konjugierten Gerüst eingeschränkt.[47] Die C3-Verknüpfung bietet in diesem Zusammenhang eine bislang unerforschte Alternative, bei der der Konjugationspfad über die aromatische C3-Position verläuft – eine Region mit signifikanter HOMO-Elektronendichte – und die *N*-Position für die strukturelle Diversifizierung frei bleibt (Abbildung 4, rechts).[48]

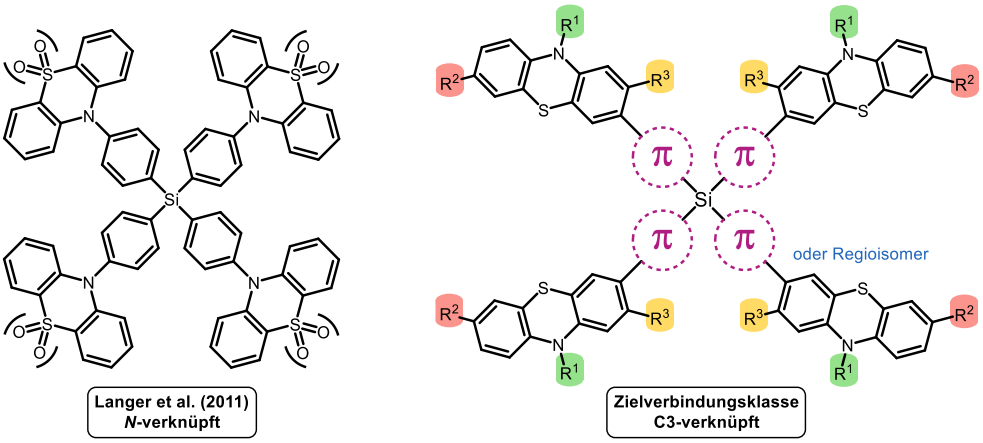


Abbildung 4: Gegenüberstellung der patentliteraturbekannten *N*-verknüpften Tetrakis(phenothiazinyl)silane (links, Langer et al.[41]) und der in dieser Arbeit verfolgten C3-verknüpften Tetrakis(phenothiazinyl)silane mit systematischer Strukturvariation (rechts). Die farblich hervorgehobenen Positionen kennzeichnen die fünf unabhängigen Strukturparameter.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, über modulare Ein-Topf-Synthesestrategien – insbesondere die BLEBS-Sequenz,[49] die LiBS-Sequenz,[50] und die nucleophile Substitution an Siliciumtetrachlorid – eine systematisch variierte Bibliothek C3-verknüpfter Tetrakis(phenothiazinyl)silane aufzubauen und deren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen umfassend aufzuklären. Die systematische Variation sollte sich über fünf unabhängige Strukturparameter erstrecken: den *N*-Substituenten, den 7-Substituenten, den 2-Substituenten, das Linkermotiv und die Verknüpfungsposition am Phenothiazingerüst. Durch umfassende elektrochemische, photophysikalische und materialwissenschaftliche Charakterisierung – einschließlich quantitativer Korrelationsanalysen und (TD-)DFT-Rechnungen – sollten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt werden, die eine

gezielte Eigenschaftsmodulation über die identifizierten Strukturparameter ermöglichen. Zur Einordnung der C3-Verknüpfungsstrategie war darüber hinaus ein direkter Vergleich mit der C1- und der patentliteraturbekannten *N*-Verknüpfung auf einem identischen Silangerüst vorgesehen.

Über das zentrale Phenothiazin-Tetramer-System hinaus sollte die Allgemeingültigkeit der aufgestellten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen durch drei systematische Variationen überprüft werden. Die Variation des Zentralatoms entlang der 4. Hauptgruppe (C, Si, Ge, Sn) bei identischem molekularem Aufbau sollte klären, inwieweit das Zentralatom die elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften der peripheren Donoreinheiten beeinflusst. Der Übergang von der Tetramer- zur Dimer-Architektur sollte den Einfluss der Molekülarchitektur auf die intrinsischen Chromophoreigenschaften bewerten und zugleich die synthetische Zugänglichkeit der Plattform erweitern. Schließlich sollte die Synthese einer analogen Serie tetrakis(triarylamin)substituierter Silane als komplementäre Referenzplattform die Übertragbarkeit der Befunde auf ein strukturell verwandtes, aber elektronisch unterschiedliches Donorsystem überprüfen.

Insgesamt sollte so eine rationale Designplattform für siliciumzentrierte Multidonorsysteme etabliert werden, in der die komplementäre Modulation elektrochemischer und photophysikalischer Eigenschaften über unabhängige Strukturparameter ermöglicht wird.

3. Allgemeiner Teil

3.1 Methodische Grundlagen

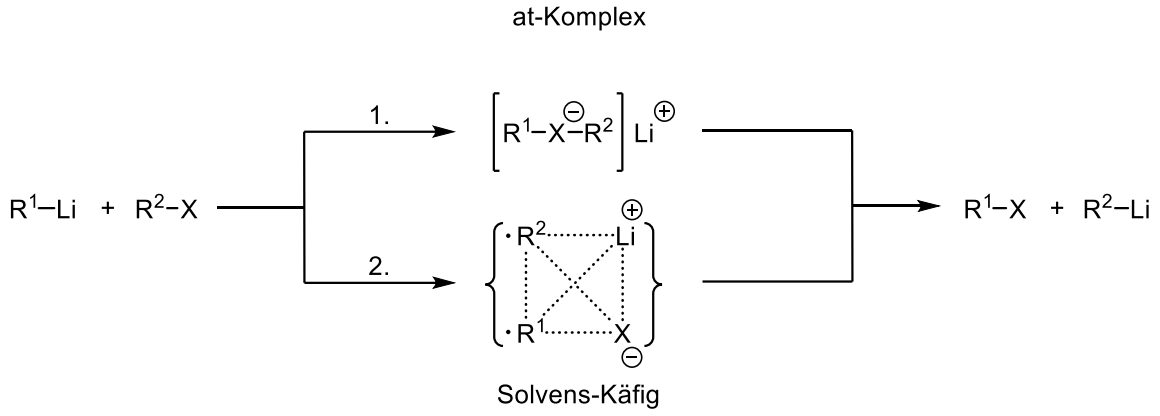
3.1.1 Halogen-Metall-Austausch

Der Halogen-Metall-Austausch ist eine zentrale Strategie zur Herstellung definierter Organometall-Zwischenstufen und erschließt Aryl-, Heteroaryl- und Vinyl-Metallverbindungen in hoher Regioselektivität.[51] Neben klassischen Grignard-Zugängen via Halogen-Magnesium-Austausch besitzt der Halogen-Lithium-Austausch mit Alkyllithium-Verbindungen den größten Stellenwert, da er bei tiefen Temperaturen in Etherlösungsmitteln zügig und meist vollständig verläuft.[52] Als Reagenzien dienen vorzugsweise verschiedene Konstitutionsisomere von Butyllithium in THF oder Diethylether, häufig bei −78 °C,[53] optional beschleunigt und entaggregiert durch Donoradditive wie TMEDA.[54] Für Aryl- und Heteroarylhalogenide gilt die Reaktivitätsfolge I > Br >> Cl, Arylfluoride reagieren nicht.[55]

Der Halogen-Lithium-Austausch verläuft formal reversibel und unter kinetischer Kontrolle.[51] Bei tiefen Temperaturen in Etherlösungsmitteln dominiert der Austausch gegenüber H-Lithiierungen, Protonenabstraktionen treten nur an ausreichend sauren Positionen auf.[52] Die Verteilung der Organolithium-Spezies wird durch ihre relative Stabilität bestimmt, sodass sich rasch ein Gleichgewicht zugunsten der stabileren Spezies einstellt.[56] Unter diesen Bedingungen sind zahlreiche funktionelle Gruppen kompatibel, darunter Ether, weitere Halogenide, Sulfone und aromatische Ester.[52] Ungeeignet oder nur mit Schutzgruppenstrategie zugänglich sind stark elektrophile oder protische Funktionen wie Aldehyde, Ketone, Säurechloride, Carbonsäuren, Alkohole und Amine; ebenso reagieren Nitrogruppen, Isocyanate und Epoxide sowie aktivierte Nitrile rasch mit Organolithium-Verbindungen.[51, 53]

Trotz breiter Etablierung dieser Synthesemethode ist kein einheitlicher Reaktionsmechanismus des Halogen-Lithium-Austauschs abschließend bewiesen. Zwei Grenzfälle erklären den Großteil der Beobachtungen (Schema 2).[51] Im polar-halogenophilen Pfad koordiniert das Alkyllithium am Kohlenstoff-Halogen-Zentrum, ein kurzlebiger at-Komplex entsteht und setzt zum Austausch um.[57] Kinetik- und Substituenteneffekte sowie der Einfluss von Donoradditiven und Solvenskoordination stützen diese Deutung.[58] Alternativ verläuft der Prozess über Ein-Elektronen-Transfer. Ein initialer SET vom Alkyllithium auf R–X erzeugt ein käfiggebundenes Radikal-Ionen-Paar, dessen Fragmentierung und Rekombination zur Organolithium-Spezies führt.[59] Beide Pfade können parallel wirksam sein.[51] Substituenten, Halogenart, Lösungsmittel, Donoradditive sowie insbesondere der Aggregationszustand und die Monomerisierung des RLi steuern das relative Gewicht der Pfade und die Reaktionsgeschwindigkeit,[58, 60] weshalb eine gezielte Wahl von Temperatur, Etherdonoren

und Additiven Nebenwege wie Protonenabstraktion, Wurtz-Kupplung, Benzyne-Bildung oder gerichtete *ortho*-Metallierung minimiert.[61, 62]



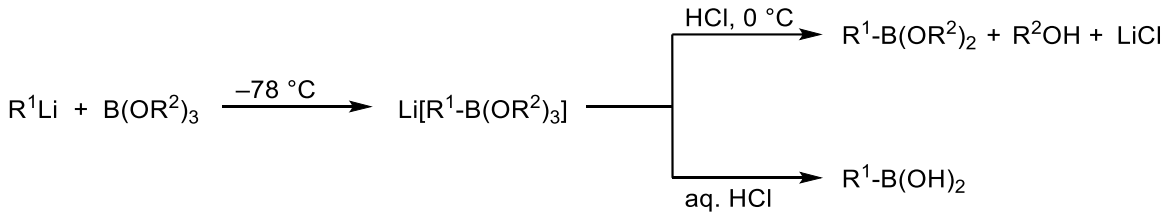
Schema 2: Postulierte Reaktionsmechanismen des Halogen-Lithium-Austauschs. 1. Pfad unter Bildung eines at-Komplexes.[57] 2. Pfad unter Bildung eines Solvens-Käfigs.[59]

Nach Bildung der nucleophilen Organolithium-Spezies R–Li erfolgt das Abfangen *in situ* mit geeigneten Elektrophilen.[58] Zentral sind Formylierung mit DMF zu Aldehyden,[63] Acylierung mit Säurechloriden oder Anhydriden zu Ketonen,[64] Halogenierung mit I_2 oder Br_2, Deuterierung mit D_2O,[62] Heteroatom-Einführung über Silylierung mit R_3SiCl,[65] und Borylierung mit $B(OR)_3$.[66] Für Kreuzkupplungen wird R–Li zweckmäßig in $RB(OR)_2$, $RSnR'_3$ oder RZnX überführt und anschließend in Suzuki-, Stille- oder Negishi-Reaktionen eingesetzt,[67] alternativ führt die Umwandlung zu R_2CuLi zu effizienten 1,4-Additionen.[68] Bei dihalogenierten Substraten ermöglicht sequenzielle Lithierung mit abgestufter Elektrophilzugabe auch die selektive Herstellung symmetrischer oder asymmetrischer Produkte im Ein-Topf-Verfahren.[69]

3.1.2 Borylierung

Borylierung bezeichnet die Einführung einer organisch gebundenen Borfunktion in ein Substrat und führt je nach Arbeitsweise zu Boronsäuren R–$B(OH)_2$ oder Boronsäureestern R–$B(OR')_2$.[66, 70] Im Fokus steht hier die direkte, nucleophile Route mit Organolithium-Reagenzien. Grignard-Spezies gelten als klassische Alternative, bleiben jedoch nachrangig, da Organolithium-Verbindungen schneller reagieren, breitere Temperaturfenster erlauben und häufig sauberere Umsetzungen liefern.[58]

Die Standardführung setzt ein Aryllithium oder Vinyl-/Heteroaryllithium in Etherlösungsmitteln bei tiefer Temperatur mit einem Trialkylborat um.[71] Die Addition erzeugt einen tetrakoordinierten at-Komplex, der unter den Reaktionsbedingungen hinreichend stabil bleibt und eine kontrollierte Weiterverarbeitung ermöglicht (Schema 3).[66, 72, 73]



Schema 3: Reaktionsschema der Borylierung von Organolithium-Verbindungen.[71, 74, 75]

Die Aufarbeitung steuert dabei das Zielprodukt. Die Umsetzung der intermediär gebildeten Borat-Komplexe mit wasserfreiem Chlorwasserstoff ermöglicht die direkte Darstellung der entsprechenden Boronsäureester.[74] Alternativ ergibt wässrig-saure Hydrolyse des Borats Boronsäuren ohne Umweg über isolierbare Zwischenstufen.[75] Transesterifizierungen mit Diolen oder Alkoholen erlauben zusätzlich eine gezielte Anpassung der Schutzgruppe am Bor für die nachfolgende Anwendung.[76]

Der Geltungsbereich ist breit, folgt jedoch klaren Grenzen, die aus der Basizität und Nucleophilie von Organolithium-Verbindungen resultieren.[66] Typischerweise kompatibel sind Ether, weitere Halogenide, Sulfone und aromatische Ester; viele Heteroaryl-Substrate lassen sich zuverlässig borylieren.[52] Stark elektrophile oder protische Funktionen wie Säurechloride, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Alkohole und Amine erfordern Schutzgruppen oder angepasste Bedingungen.[66] Bei Substraten mit potenziell dirigierenden Gruppen ist die Substratwahl im Halogen-Lithium-Austausch so zu treffen, dass gerichtete *ortho*-Metallierungen nicht konkurrieren.[62] Für polyhalogenierte Systeme ermöglicht die geeignete Reihenfolge von Metallierung und Borylierung eine selektive Einführung der Borfunktion an der reaktivsten Halogenposition.[52]

Operativ bewährt sich eine leicht überschüssige Menge an Trialkylborat, die restliches R–Li vor der Hydrolyse bindet und Folgereaktionen stabilisiert.[77] Inverse Zugaben senken Exothermie und verbessern die Temperaturkontrolle.[78] Längeres Erwärmen des at-Komplexes begünstigt Nebenwege wie 1,2-Migrationen oder Protodeboronierung, daher bleibt die Temperaturführung bewusst tief und der Übergang zur Aufarbeitung oder Folgereaktion zügig.[79] Für anspruchsvollere Substrate empfiehlt sich die direkte Überführung in R-Bpin, da diese Ester gegenüber Hydrolyse und Protodeboronierung meist robuster sind.[80]

Die direkte Lithium-Borylierung integriert sich nahtlos in teleskopierte Sequenzen. Besonders bewährt ist die Ein-Topf-Abfolge aus Brom-Lithium-Austausch, *in situ*-Borylierung mit Trialkylborat und anschließender Weiterreaktion der frisch gebildeten Boronate, etwa im Rahmen einer nachgeschalteten Kreuzkupplung.[49] Diese Bündelung reduziert Stoffüberführungen, erhöht die Atomeffizienz und verkürzt die Gesamtprozesszeit, ohne die Substratbreite wesentlich einzuschränken und wird im Kapitel 3.1.4 gezielt behandelt.

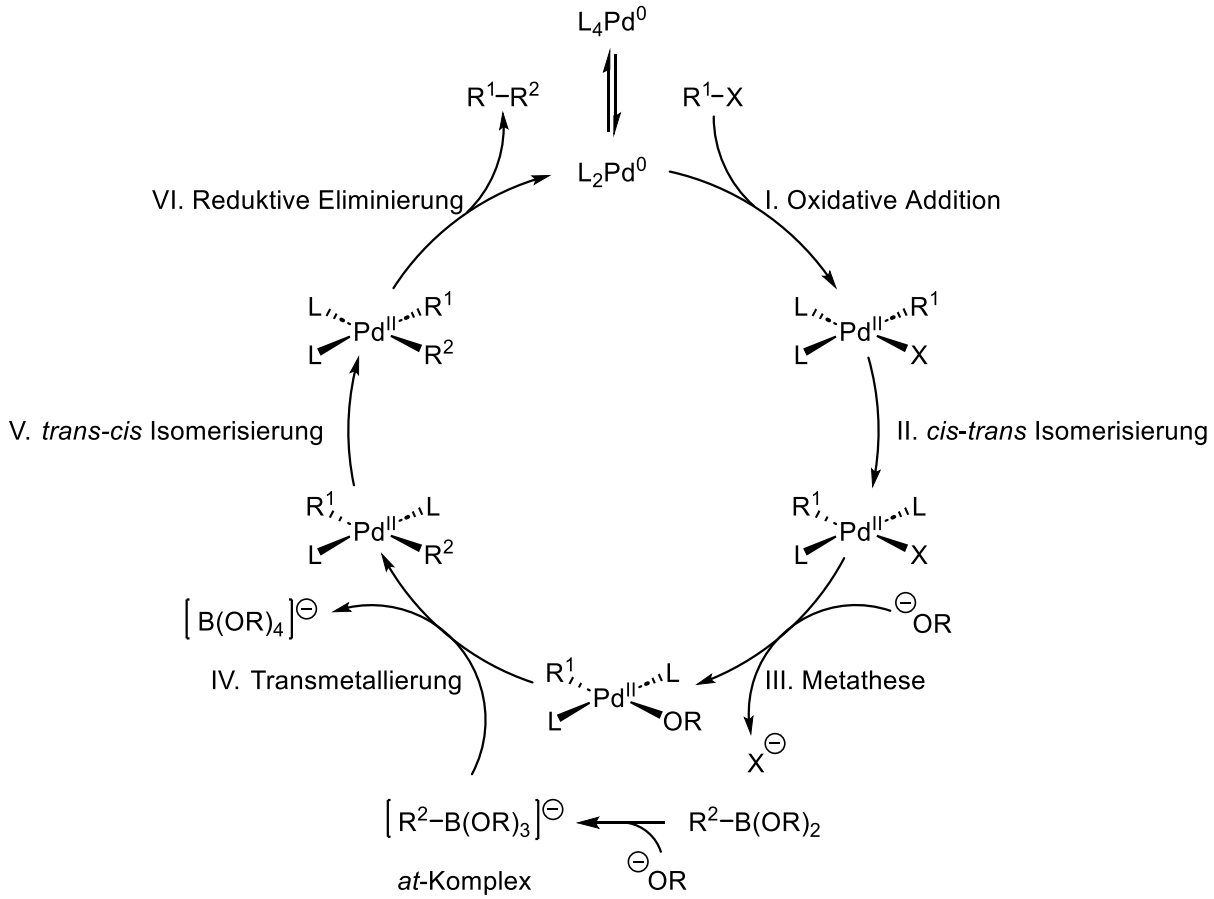
3.1.3 Suzuki-Kupplung

Die Suzuki-Kupplung gehört zu den zentralen Methoden der C–C-Bindungsknüpfung in der Organischen Synthese.[81] Im Kanon palladiumkatalysierter Kreuzkupplungen steht sie neben Heck, Negishi, Stille und Sonogashira und vereint hohe Funktionsgruppentoleranz mit der geringen Toxizität bororganischer Partner.[67] So verknüpft die Suzuki-Kupplung bororganische Nucleophile mit organischen Halogeniden oder Triflaten unter Übergangsmetallkatalyse und prägt Labor- wie Produktionsmaßstab.[82] Die Bedeutung der Methode spiegelt sich in der Verleihung des Nobelpreises für Chemie im Jahr 2010 wider und in ihrer breiten Anwendung bei pharmazeutischen Wirkstoffen, Funktionsmaterialien und Naturstofffragmenten.[83]

Als Bor-Partner dienen Boronsäuren, Boronsäureester wie Bpin-Derivate sowie MIDA-Boronate und Organotrifluorborate. Als elektrophile Partner kommen Aryl- und Heteroarylhalogenide sowie Vinyl- und in vielen Fällen auch Alkylsubstrate in Frage. Die Reaktion läuft häufig in Wasser oder wässrigen Co-Lösungsmitteln bei milden Temperaturen und zeigt eine ausgeprägte Funktionsgruppentoleranz. Dieser breite Anwendungsrahmen beruht auf der relativen Unempfindlichkeit der Bor-Reagenzien gegenüber Luft und Feuchtigkeit sowie auf der Bildung wenig toxischer anorganischer Nebenprodukte.[66, 67]

Palladium stellt das Standardsystem dar, typischerweise als Pd^0-Quellen wie $Pd(PPh_3)_4$ oder als Pd^{II}-Präkatalysatoren, die *in situ* zu aktiven Pd^0-Arten reduziert werden.[67] Phosphan-Liganden unterschiedlicher Elektronendichte und Kegelwinkel sowie *N*-heterocyclische Carbenliganden steuern Aktivität, Selektivität und Chlorid-Kompatibilität.[84, 85] Nickelkatalyse eröffnet in ausgewählten Fällen kostengünstige Alternativen und erweitert den Substratraum, etwa bei anspruchsvollen Arylchloriden oder Alkylsubstraten, die zur β-Hydrid-Eliminierung neigen.[86]

Der katalytische Zyklus folgt drei Schlüsselschritten (Schema 4). Zunächst erfolgt die oxidative Addition des organischen Halogenids an Pd^0 zum quadratisch planaren Pd^{II}-Komplex. Unter Baseneinfluss entsteht eine aktivierte Bor-Spezies als tetrakoordinierter Boronat-at-Komplex (metathetischer Ersatz), die in die Transmetallierung mit dem Aryl-Palladium-Halogenid eintritt. Den Abschluss bildet die reduktive Eliminierung, welche die neue C–C-Bindung freisetzt und Pd^0 regeneriert. Die Basenwahl beeinflusst sowohl die Geschwindigkeit der Transmetallierung als auch Nebenreaktionen, gebräuchlich sind Carbonate, Phosphate, Hydroxide und Fluoride, oft in wässriger Umgebung.[66]



Schema 4: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Suzuki-Kupplung.[66, 87]

Selektivität und Stereochemie sind günstig, wobei Aryl-Aryl-Kupplungen in der Regel hoch regioselektiv verlaufen. Vinyl-Vinyl- und Vinyl-Aryl-Kupplungen erhalten unter passenden Bedingungen die Konfiguration am Doppelbindungspartner weitgehend. Kopplungen an sp^3-Zentren sind möglich, erfordern jedoch Liganden- und Bedingungsdesign zur Unterdrückung von β-Hydrid-Eliminierung und Epimerisierung.[88]

Typische Limitierungen betreffen Protodeboronierung empfindlicher Bor-Partner, Homokupplungen und Deaktivierung durch stark koordinierende Heteroatome. Diese Effekte lassen sich durch moderate Basen, kontrollierte pH-Führung, niedrigere Temperaturen, angepasste Lösungsmittelmischungen, luft- und wasserstabile Bor-Surrogate und geeignete Ligandensysteme deutlich mindern.[66, 79] Für chlorierte Substrate verbessert die Verwendung elektronenreicher, voluminöser Liganden die oxidative Addition. Wasser als Co-Lösungsmittel erleichtert die Boronaktivierung, kann jedoch Protodeboronierung fördern, weshalb Temperatur und Base fein auszubalancieren sind.[84]

Die Methode eignet sich hervorragend für sequenzielle Ein-Topf-Protokolle. Vorstufen aus direkter Borylierung von Organolithium-Spezies lassen sich ohne Isolierung zum Boronat

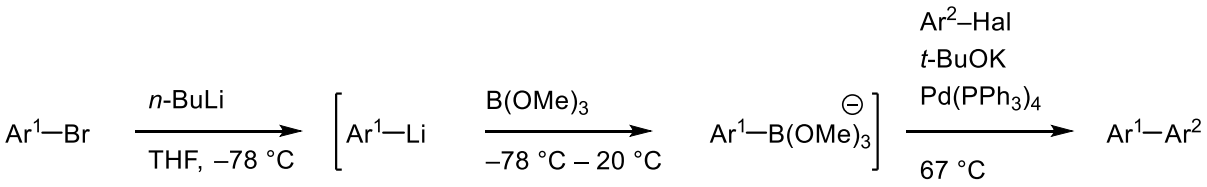
weiterverarbeiten und anschließend unmittelbar in der Suzuki-Kupplung einsetzen. Diese Prozessverkürzung reduziert Substanzverluste bei der Aufarbeitung, schont empfindliche Zwischenstufen und erhöht die Gesamteffizienz der Syntheserouten (vgl. Kapitel 3.1.4).[49]

3.1.4 BLEBS-Sequenz

Die Brom-Lithium-Austausch-Borylierungs-Suzuki-Sequenz (BLEBS-Sequenz) ist ein effizientes Ein-Topf-Verfahren zur Darstellung von Biarylen und verwandten Gerüsten. Die Methode wurde 2008 von Franz entwickelt und konsolidiert drei aufeinanderfolgende Schritte – Metallierung, Borylierung und palladiumkatalysierte Kreuzkupplung – in einem Reaktionsgang, wodurch Aufarbeitungen, Isolierungsschritte und empfindliche Borzwischenstufen entfallen.[49] Damit erfüllt die Sequenz zentrale Kriterien der Stufenökonomie und der operativen Einfachheit.[89-92]

Konzeptionell erfolgt zunächst der Brom-Lithium-Austausch am Aromaten bei tiefer Temperatur in Etherlösungsmitteln. Die entstehende Organolithium-Spezies wird *in situ* mit einem Borreagenz boryliert, typischerweise mit Trialkylboraten, und anschließend ohne Isolierung unter Standard-Suzuki-Bedingungen mit einem zweiten Arylhalogenid gekuppelt (Schema 5). Die Kopplung der Teilschritte erhöht die Atomeffizienz und verkürzt die Gesamtreaktionszeit. Zugleich sinkt das Risiko von Zersetzung oder Protodeboronierung, da der bororganische Zwischenzustand nicht isoliert vorliegt.[49]

Die BLEBS-Sequenz wurde zunächst für die Synthese arylsubstituierter Phenothiazine etabliert und erschließt seither weitere Substanzklassen, darunter π-erweiterte Thiophene,[93] Bisbenzothienothiazine,[94] und Triphenylamine.[95, 96]



Schema 5: BLEBS-Sequenz zur Ein-Topf-Synthese von Biarylderivaten.[49]

3.2 Analytische Grundlagen

3.2.1 Cyclovoltammetrie[97-103]

Cyclovoltammetrie liefert in einem Messprotokoll Zugang zu Thermodynamik, Kinetik und Folgereaktivität elektroaktiver Systeme. Aus Strom-Spannungs-Verläufen lassen sich Redoxpotentiale, Elektronentransfergeschwindigkeiten, Diffusionskoeffizienten und gekoppelte chemische Schritte ableiten. Die Methode ist seit der Mitte des 20. Jahrhunderts etabliert und in Anorganischer, Organischer, Bio- und Polymerchemie fest verankert und bietet ein hohes diagnostisches Potential.

Der Standardaufbau nutzt eine Drei-Elektroden-Anordnung in ruhender, leitfähiger Lösung (Abbildung 5). Glaskohlenstoff, Platin oder Gold dienen als Arbeitselektrodenmaterial. Ein Leitsalz mit $c \approx 0.1$ M unterdrückt Migration und stellt die Leitfähigkeit sicher. Messungen erfolgen in Wasser oder in aprotischen Lösungsmitteln unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit.

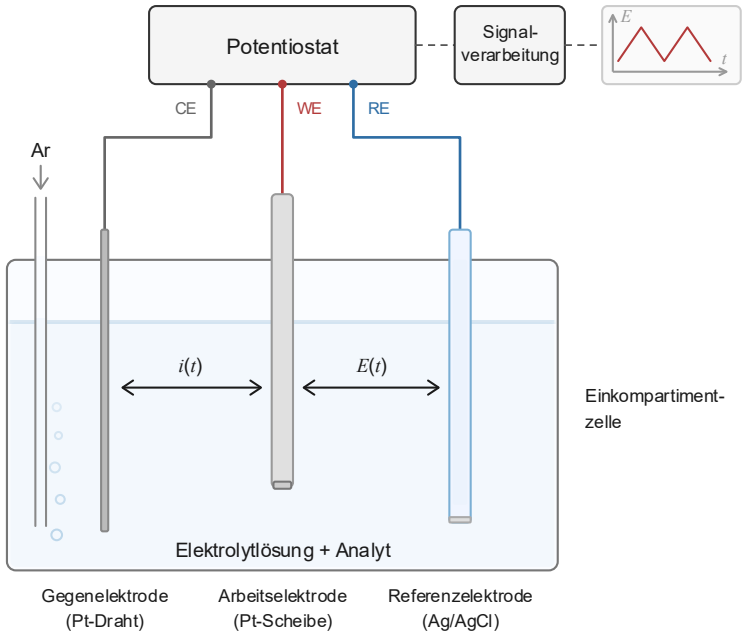


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Drei-Elektroden-Anordnung für cyclovoltammetrische Messungen in einer Einkompartimentzelle. (Eigene Darstellung; technische Umsetzung als SVG mit Unterstützung von Claude Opus 4.6, Anthropic.)

In der ruhenden Lösung erfolgt der Stofftransport zur Elektrode ausschließlich durch Diffusion. Diese semiinfinite lineare Diffusion liegt den gängigen Auswertebeziehungen zugrunde (Gleichung 1).

$$\frac{\partial_{c_i}}{\partial_t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$$ (Gleichung 1)

c_i: Spezieskonzentration, D_i: Diffusionskoeffizient, x: Ortskoordinate (Abstand von der Elektrode).

Das Potential an der Arbeitselektrode ändert sich zeitlinear. Die Vorschubgeschwindigkeit v liegt typischerweise zwischen 5 und 1000 mV s^{-1}. Die Potentialsteuerung erfolgt mit einer Dreiecksspannung innerhalb der Grenzen E_{Start} und E_λ. Sobald das Elektrodenpotential den Redoxbereich des Analyten durchläuft, entstehen Spitzenströme durch das Zusammenspiel aus Durchtritt und diffusionslimitierter Nachlieferung. Neben faradaischen Strömen fließt ein nichtfaradaischer Beitrag aus Doppelschichtladung, der mit v skaliert und die Basislinie anhebt. Die Abhängigkeit des Grenzflächenstroms von Überpotential, Durchtrittsfaktor und Oberflächenkonzentrationen beschreibt die Butler–Volmer-Beziehung (Gleichung 2).

$$j_A(0,t) = \frac{i}{nFA} = c_{Ox}(0,t)k^0 e^{-\alpha\frac{nF}{RT}(E-E_0)} - c_{Red}(0,t)k^0 e^{(1-\alpha)\frac{nF}{RT}(E-E_0)}$$ (Gleichung 2)

j: Stoffmengenflussdichte an der Elektrodenfläche, i: Stromfluss an der Grenzfläche, t: Zeit, n: Ladungszahl, F: Faraday-Konstante, A: Elektrodenoberfläche, c: Oberflächenkonzentration, k^0: Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts, α: Durchtrittsfaktor, R: universelle Gaskonstante, T: Temperatur, E: Elektrodenpotential, E_0: Formalpotential.

Reversibilität, Quasireversibilität und Irreversibilität werden aus Form und charakteristischen Kenngrößen des Cyclovoltammogramms diagnostiziert. Im reversiblen Grenzfall stellt sich an der Phasengrenze ein dynamisches Gleichgewicht ein. Das Elektrodenpotential folgt der Nernst-Beziehung (Gleichung 3).

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}\right)$$ (Gleichung 3)

Für ein ideales Ein-Elektronen-System bei 293 K beträgt die Peaktrennung $\Delta E_p \approx 56$ mV. $E_{1/2}$ entspricht dem Mittel aus $E_{p,a}$ und $E_{p,c}$ und repräsentiert die Thermodynamik des Redoxpaares. Die Peakströme skalieren mit $v^{1/2}$ und folgen der Randles–Ševčík-Beziehung (Gleichung 4). Bei vergleichbaren Diffusionskoeffizienten nähert sich das Verhältnis $i_{p,a}$ zu $i_{p,c}$ dem Wert 1. Adsorptionskontrollierte Prozesse zeigen $i_p \propto v$, diffusionskontrollierte $i_p \propto v^{1/2}$. Bei $n > 1$ reduziert sich die ideale Peaktrennung auf 56 mV/n und Peaks können zusammenfallen.

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5\, n^{3/2} A D_i^{1/2} c_i v^{1/2}$$ (Gleichung 4)

Abbildung 6 zeigt schematisch den Verlauf eines Cyclovoltammogramms für einen einfach reversiblen Elektronentransfer.

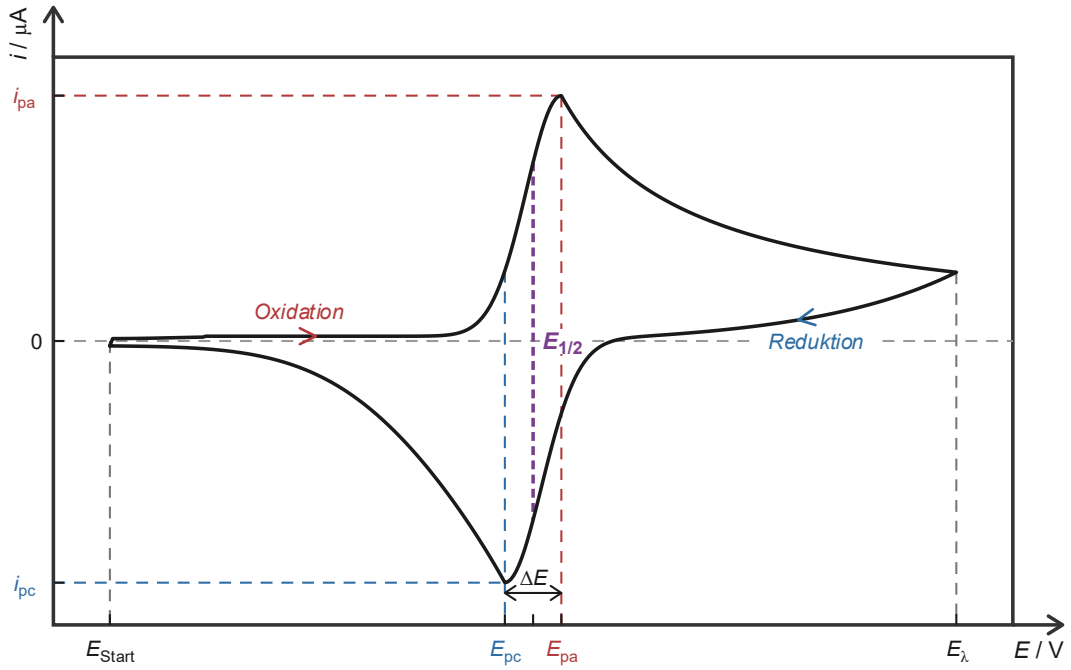


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Cyclovoltammogramms für einen einfach reversiblen Elektronentransfer mit E_{Start}: Startpotential, E_λ: Umkehrpotential, E_{pa}: anodisches Spitzenpotential, E_{pc}: kathodisches Spitzenpotential, $E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$: Halbstufenpotential, $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$: Spitzenpotentialaufspaltung, i_{pa}: anodischer Spitzenstrom, i_{pc}: kathodischer Spitzenstrom. (Eigene Darstellung; technische Umsetzung als SVG mit Unterstützung von Claude Opus 4.6, Anthropic.)

Ist der Ladungsdurchtritt nicht mehr schnell gegenüber der Diffusion, kennzeichnet Quasireversibilität die Elektrodenreaktion. ΔE_p wächst mit v, der anodische Peak verschiebt sich zu positiveren, der kathodische zu negativeren Potentialen. Die Kinetik lässt sich über eine dimensionslose Kenngröße erfassen, welche ΔE_p mit v verknüpft und die Abschätzung von k^0 ermöglicht (Gleichung 5). Abweichungen von der Linearität i_p gegen $v^{1/2}$ sowie veränderte Rückpeak-Formen stützen die Diagnose.

$$\psi = k^0 \sqrt{\frac{RT}{\pi n F v}} D_{Ox}^{-(1-\alpha)/2} D_{Red}^{-\alpha/2} \qquad \text{(Gleichung 5)}$$

Verlangsamt sich der Durchtritt weiter, geht das quasireversible Verhalten in den irreversiblen Grenzfall über: Der Ladungsdurchtritt ist dann so langsam, dass im Hinscan nur ein Peak auftritt. Die Peaklage verschiebt sich deutlich mit v. Eine Auftragung von E_p gegen ln (v) liefert aus der Steigung den Durchtrittsfaktor α und bei bekanntem Formalpotential und

Diffusionskoeffizienten aus dem Achsenabschnitt k^0 (Gleichung 6). Ein Rückpeak fehlt oder ist stark gedämpft, da der Rückelektronentransfer kinetisch zu langsam ist.

$$E_p = E_0 \pm \frac{RT}{\beta nF}\left[0.780 + ln\left(\frac{D^{1/2}}{k^0}\right) + \frac{1}{2} ln\left(\frac{\beta nFv}{RT}\right)\right] \quad \text{(Gleichung 6)}$$

Oberes Vorzeichen (+), $D = D_{\mathrm{Red}}$: anodischer (Oxidations-)Peak, $\beta = 1 - \alpha$. Unteres Vorzeichen (−), $D = D_{\mathrm{Ox}}$: kathodischer (Reduktions-)Peak, $\beta = \alpha$. 0.780: numerische Konstante.

Gekoppelte chemische Schritte prägen die Kurvenform und müssen von reiner Grenzflächenkinetik unterschieden werden. Die Bezeichnung folgt der Reihenfolge von elektrochemischem Ladungstransfer (E) und gekoppeltem chemischem Schritt (C). EC-Mechanismen mit einer chemischen Folgereaktion nach dem Elektronentransfer vermindern den Rückpeak und erzeugen asymmetrische Kurven. CE-Mechanismen mit einer vorgelagerten Bildung der elektroaktiven Spezies zeigen einen kinetisch limitierten, von der Vorschubgeschwindigkeit abhängigen Strom, da die chemische Vorreaktion die Nachlieferung begrenzt. ECE-Sequenzen (Elektronentransfer–chemischer Schritt–Elektronentransfer), Disproportionierungen oder Folgereaktionen zweiter Ordnung führen zu charakteristischen Deformationen sowie zu Abweichungen von der Linearität i_p gegen $v^{1/2}$. Systematische Variation von Vorschubgeschwindigkeit, Temperatur, Konzentration und Elektrodenmaterial sowie der Vergleich von Vor- und Rückscan ermöglichen die Zuordnung solcher Kopplungen.

Eine belastbare Potentialskala ist Voraussetzung für Vergleichbarkeit. In nichtwässrigen Medien dient Fc/Fc^+ als interne Referenz. Bei Überlappungen mit Analytsignalen eignet sich Fc^*/Fc^{*+} als Alternative. Bei Messungen in organischen Medien sind Diffusionspotentiale (engl. liquid junction potentials, LJP) zwischen wässriger Referenz und organischer Phase zu erwarten; daher sollte konsequent intern gegen Fc/Fc^+ referenziert werden. Wird eine externe Referenz genutzt, minimiert eine nah positionierte Luggin-Kapillare den unkompensierten Widerstand und reduziert LJP-Artefakte. Der unkompensierte Widerstand R_u bezeichnet den Anteil des Lösungswiderstands zwischen Bezugs- und Arbeitselektrode, den der Potentiostat nicht ausregelt. Er verursacht einen ohmschen Spannungsabfall (*iR*-Abfall), vergrößert ΔE_p und lässt reversible Systeme quasireversibel erscheinen. Eine praktische Kompensation erfolgt über positive Rückkopplung oder Stromunterbrechung; eine Überkompensation erzeugt Artefakte (Oszillationen) und ist zu vermeiden. Schwach ausgeprägte oder überlagerte Peaks erschweren die präzise Bestimmung von E_p und $E_{1/2}$. Faltungs- und Entfaltungsverfahren verbessern die Lesbarkeit und werden alternativ eingesetzt. Die Semiintegration (Faltung) überführt die Strom-Zeit-Kurve in eine sigmoidale Faltungsstromkurve, deren Grenzwert der Konzentration proportional ist und deren Wendepunkt das Halbstufenpotential markiert

(Gleichung 7). Die Semidifferentiation (Entfaltung) erzeugt demgegenüber einen schmaleren, symmetrischen Peak, dessen Maximum im reversiblen Fall beim Halbstufenpotential liegt und der überlagerte Signale besser auflöst (Gleichung 8). Beide Transformationen erlauben eine robustere Identifikation von Peak- und Halbstufenlagen. Vorausgesetzt sind semiinfinite lineare Diffusion, konstante Doppelschichteigenschaften und ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis. Eine Basislinien-Korrektur verhindert Artefakte.

$$m(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{(t-\tau)}} d\tau$$ (Gleichung 7)

$$\frac{d^{1/2} i(t)}{dt^{1/2}} = \frac{dm(t)}{dt}$$ (Gleichung 8)

$m(t)$: Faltungsstrom (Semiintegral des Stroms), τ: Integrationsvariable.

Cyclovoltammetrie verbindet somit methodische Einfachheit mit hoher diagnostischer Dichte. In Verbindung mit wohldefinierter Referenzierung, *iR*-Kontrolle und sorgfältiger Probenpräparation entsteht ein robustes Instrumentarium zur Bestimmung von Redoxpotentialen, Elektronentransferkinetik und Reaktionsnetzwerken.

3.2.2 UV/Vis-Spektroskopie[104-106]

Die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie erfasst die Schwächung eines monochromatisierten Lichtstrahls beim Durchgang durch eine Probe und liefert aus Form und Lage der Banden Informationen zu elektronischen Übergängen, Substituenteneinflüssen, Konjugationslänge und Solvenswechselwirkungen. Gemessen wird üblicherweise im Bereich etwa 200–800 nm, der ultraviolette und sichtbare Spektralanteile umfasst. Als Signal dient die Absorbanz, definiert über das Verhältnis von einfallender zu transmittierter Intensität (Gleichung 9).

$$A(\lambda) = \log_{10}\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \qquad \text{(Gleichung 9)}$$

Die Messung erfolgt vorzugsweise an einem Zweistrahlspektrometer (Abbildung 7). Eine Deuteriumlampe deckt den UV-, eine Wolfram-Halogenlampe den sichtbaren Bereich ab. ein nachgeschalteter Monochromator selektiert die Wellenlänge, wobei Spaltbreite und spektraler Bandpass Auflösung und Streulichtempfindlichkeit bestimmen. Der Strahl wird anschließend in einen Proben- und einen Referenzstrahl geteilt, was eine Echtzeitkompensation von Lampendrift und Untergrund ermöglicht. Beide durchlaufen baugleiche Quarzküvetten definierter Schichtdicke (üblicherweise d = 1 cm). Quarz ist, anders als Glas, auch im UV transparent. Der transmittierte Strahl wird mit einem Photomultiplier detektiert. Die Referenzküvette enthält das reine Lösungsmittel und kompensiert Reflexion, Streuung und Lösungsmittelabsorption, sodass die Basislinie nur die Absorption des gelösten Chromophors widerspiegelt.

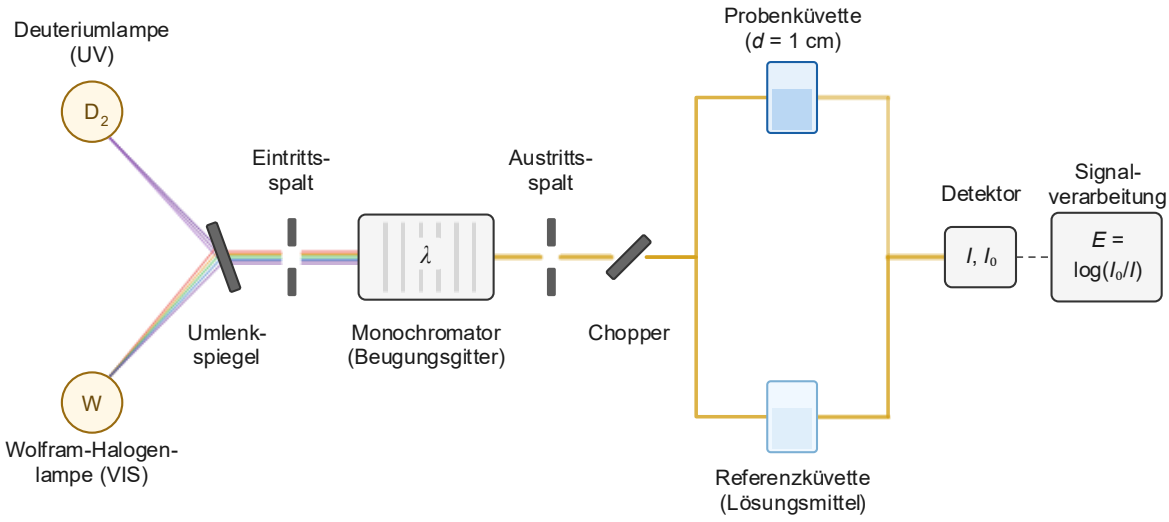


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-UV/Vis-Spektrometers in Double-Beam-in-Time-Anordnung. (Eigene Darstellung; technische Umsetzung als SVG mit Unterstützung von Claude Opus 4.6, Anthropic.)

Die Photometrie folgt dem Lambert–Beer-Gesetz, das die Absorbanz *A* mit Konzentration *c*, Schichtdicke *d* und molarem Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$ verknüpft. Das Gesetz gilt in einem linearen Arbeitsbereich, der von Matrix, Bandpass, Streulicht und chemischem Gleichgewicht abhängt. Für präzise Quantifizierung empfiehlt sich *A* im Intervall 0.1–1.0. Abweichungen von der Linearität entstehen durch Eigenabsorption des Lösungsmittels, Aggregation, starke Streuung, Brechungsindexänderungen bei hoher Konzentration, Photochemie während der Messung oder durch innere Filtereffekte bei hoher *A*. Eine Verdünnungsreihe (die Messung der Absorbanz bei mehreren bekannten Konzentrationen) liefert über die Steigung der Auftragung von *A* gegen *c* (= $\varepsilon \cdot d$) den molaren Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$. Eine lineare Auftragung bestätigt zugleich die Gültigkeit des Lambert–Beer-Gesetzes (Gleichung 10).

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \qquad \text{(Gleichung 10)}$$

Während das Lambert–Beer-Gesetz die Intensität beschreibt, bestimmt die Natur der elektronischen Übergänge die Lage der Banden: Diese entstehen in organischen Molekülen zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen. $\sigma\rightarrow\sigma^*$-Übergänge liegen meist im fernen UV-Bereich und bleiben im Standardgerät oft unerfasst. $\pi\rightarrow\pi^*$-Übergänge aromatischer und konjugierter Systeme prägen typischerweise den nahen UV bis sichtbaren Bereich und zeigen große Absorptionskoeffizienten. $n\rightarrow\pi^*$-Übergänge aus nichtbindenden Elektronen auf Heteroatomen erscheinen schwächer und sind empfindlich gegenüber Solvatation und Wasserstoffbrücken. Die Übergangswahrscheinlichkeit lässt sich über das Übergangsdipolmoment beziehungsweise die Oszillatorstärke *f* charakterisieren (Gleichung 11). Ob ein Übergang erlaubt, schwach oder formal verboten ist, ergibt sich aus den Auswahlregeln. Das Spinverbot unterdrückt Übergänge mit Änderung der Spinmultiplizität, das Symmetrieverbot (in zentrosymmetrischen Systemen das Laporte-Verbot) Übergänge zwischen Orbitalen gleicher Parität. Vibronische Kopplung kann symmetrieverbotene Übergänge teilweise erlauben und erzeugt in rigiden Chromophoren eine vibronische Feinstruktur.

$$f = 4.319 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\tilde{\nu})\, d\tilde{\nu} \qquad \text{(Gleichung 11)}$$

Bandlagen reagieren empfindlich auf Struktur und Umgebung. Eine Verlängerung der Konjugation bewirkt eine bathochrome Verschiebung. Elektronendonoren heben das HOMO an, Akzeptoren senken das LUMO ab; beides verringert die HOMO-LUMO-Lücke und verschiebt die Absorption bathochrom. In Donor-Akzeptor-Systemen ist das HOMO am Donor, das LUMO am Akzeptor lokalisiert, woraus eine energiearme, oft breite Ladungstransferbande

resultiert. Gerade solche Ladungstransferbanden sind ausgeprägt solvatochrom. Die unterschiedliche Stabilisierung von Grund- und angeregtem Zustand durch das Solvens verschiebt ihre Lage und liefert über eine definierte Lösungsmittelreihe qualitative Hinweise auf den Dipolmomentanstieg im angeregten Zustand. Temperatur und Matrixviskosität beeinflussen darüber hinaus die Bandenbreiten über inhomogene Verbreiterung und Relaxationsprozesse.

Neben diesen molekularen Einflüssen bestimmen instrumentelle Parameter die Datenqualität. Ein enger Bandpass verringert Bandenbreiten, steigert aber Rauschen. Streulicht begrenzt die messbare *A* nach oben und flacht Bandenmaxima ab. Basisliniendrift und Detektorrauschen lassen sich durch Referenzkanal, ausreichende Integrationszeiten und stabile Lampenvorheizung minimieren.

Auswertungen verbinden qualitative und quantitative Aspekte. Maxima $\lambda_{max,abs}$, Onset-Positionen, Halbwertsbreiten und Integrale charakterisieren Chromophore und erlauben Vergleich mit Literatur oder (TD-)DFT-Vorhersagen. Aus dem langwelligen Absorptionsonset lässt sich eine optische Bandlücke abschätzen, in Lösung üblicherweise über die Tangente an die Absorptionskante.

Die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie verbindet damit hohe Empfindlichkeit, einfache Handhabung und breite Anwendbarkeit. In Kombination mit sorgfältiger Probenpräparation, Basislinien-Kontrolle, Verifikation des Lambert–Beer-Verhaltens und wohldefinierten instrumentellen Parametern entsteht ein robustes Instrumentarium zur Charakterisierung konjugierter und heteroatomhaltiger organischer Systeme.

3.2.3 Fluoreszenzspektroskopie[107-109]

Fluoreszenzspektroskopie erfasst die Emission nach elektronischer Anregung und liefert Zugang zu Übergangsenergien, Übergangswahrscheinlichkeiten und Konkurrenzprozessen zwischen strahlenden und nicht-strahlenden Kanälen. Nach Absorption relaxiert das angeregte Molekül vibronisch und emittiert aus dem niedrigsten angeregten Singulettzustand in den elektronischen Grundzustand, konsistent mit der Regel von Kasha. Fluoreszenz ist spinerlaubt, typische Emissionsraten liegen bei etwa $10^8\ s^{-1}$; die Lebensdauern im Nanosekundenbereich. Phosphoreszenz entspringt dem Triplettzustand, ist spinverboten, zeigt deutlich kleinere Emissionsraten und entsprechend längere Lebensdauern.

Die Messung erfolgt im Regelfall als stationäre Emission mit rechtwinkliger Geometrie (Abbildung 8). Eine kontinuierliche oder gepulste Anregungsquelle speist einen Monochromator, der die Anregungswellenlänge selektiert. Die Emission wird bei 90° zur Anregungsrichtung erfasst, um durchgelassenes und elastisch gestreutes Licht zu minimieren. Ein zweiter Monochromator trennt die emittierten Wellenlängen, ein hochempfindlicher Photodetektor registriert das Signal. Optisch dichte Proben, stark streuende Systeme oder Festkörper erfordern Frontface-Geometrie. Für vergleichbare Spektren werden Anregungs- und Emissionskanal spektral korrigiert, eine geringe optische Dichte bei λ_{exc} begrenzt innere Filtereffekte und Selbstabsorption, und das Entgasen unterdrückt die Löschung durch gelösten Sauerstoff. Unter Kasha-Bedingungen ist die Emission weitgehend unabhängig von der Anregungswellenlänge. Deckungsgleiche normierte Emissionsspektren bei variierter Anregung dienen daher als einfache Konsistenzprüfung auf eine einzige emittierende Spezies.

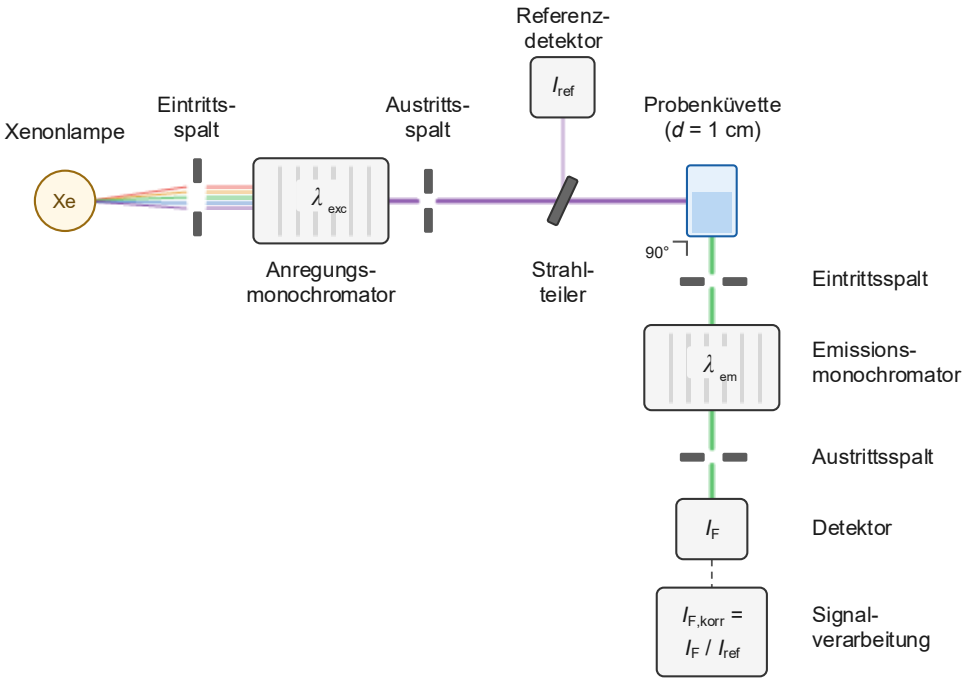


Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers in 90°-Geometrie. (Eigene Darstellung; technische Umsetzung als SVG mit Unterstützung von Claude Opus 4.6, Anthropic.)

Die Emission erscheint gegenüber der Absorption zu längeren Wellenlängen verschoben, da vibronische Relaxation und Solvensumlagerung Energie dissipieren. Die Stokes-Verschiebung lässt sich aus den Maxima der Absorptions- und Emissionsbande in Wellenzahlform bestimmen (Gleichung 12).

$$\Delta\tilde{\nu}_S = \tilde{\nu}_{max,abs} - \tilde{\nu}_{max,em} = \frac{1}{\lambda_{max,abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,em}} \qquad \text{(Gleichung 12)}$$

Form und Lage der Emissionsbande reagieren empfindlich auf Konjugationslänge, Donor-Akzeptor-Architektur, Polarität und Wasserstoffbrücken. Donor-Akzeptor-Systeme zeigen oft breite Ladungstransferemission mit ausgeprägter Solvatochromie. Kollisions- oder Komplexierungslöschung vermindert die Emissionsintensität und folgt im einfachsten Fall einer linearen Beziehung mit der Löscherkonzentration (Gleichung 13). Schwere Atome verstärken die Spin-Bahn-Kopplung, erhöhen dadurch die Intersystem-Crossing-Rate und schwächen die Fluoreszenz.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[Q] \qquad \text{(Gleichung 13)}$$

Intensität und Bandenform beschreiben den stationären Zustand. Die Fluoreszenzlebensdauer erschließt demgegenüber die zeitliche Dynamik und charakterisiert die mittlere Verweildauer im emittierenden Zustand. Für ein einkanaliges System mit einfacher Kinetik gilt eine monoexponentielle Abklingfunktion der zeitaufgelösten Intensität *I*(*t*) (Gleichung 14), die Lebensdauer τ ergibt sich als Kehrwert der Summe aus strahlender und nicht-strahlender Gesamtrate (Gleichung 15). In realen Systemen treten häufig mehrere exponentielle Beiträge auf, die aus Mikroheterogenität, mehreren Konformeren oder konkurrierenden Relaxationspfaden resultieren; geeignete Mittelwerte werden aus den Amplituden und Teil-Lebensdauern gebildet. Experimentell wird die Lebensdauer überwiegend durch zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (TCSPC) bestimmt: Nach gepulster Anregung wird die Ankunftszeit einzelner Photonen relativ zum Anregungspuls gemessen und zu einem Abklinghistogramm aufgebaut. Da die endliche Zeitauflösung des Geräts das gemessene Abklingen verbreitert, wird die Instrumentenantwortfunktion bei der Anpassung durch Rekonvolution berücksichtigt.

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \qquad \text{(Gleichung 14)}$$

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \qquad \text{(Gleichung 15)}$$

Eine zur Lebensdauer komplementäre Größe ist die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F: das Verhältnis der insgesamt emittierten zu den insgesamt absorbierten Photonen. Methodisch stehen zwei Ansätze zur Verfügung: die relative Bestimmung gegen Referenzstandards und die absolute Bestimmung mit integrierender Kugel. Im Rahmen dieser Dissertation wird dieses Verfahren eingesetzt, da es Emission, Streuung und Reabsorption geometrieunabhängig erfasst und ohne Referenzsubstanzen auskommt. Die absolute Quantenausbeute ergibt sich direkt aus der Photonenbilanz eines Referenzspektrums ohne Probe und eines Spektrums mit Probe unter identischen Bedingungen (Gleichung 16).

$$\Phi_F = \frac{E_{Probe} - E_{Ref}}{S_{Ref} - S_{Probe}} = \frac{N_{em}}{N_{abs}} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \qquad \text{(Gleichung 16)}$$

Für belastbare Werte bleibt die optische Dichte am Anregungsmaximum klein, Anregung und Emissionskanal sind spektral korrigiert, Dunkelstrom, Basislinie und Blindwert werden abgezogen. Reabsorption und Streuung sind im Kugelverfahren weitgehend erfasst, Restartefakte werden durch konstante Geometrie und spektrale Korrektur minimiert; das Entgasen der Proben unterdrückt zusätzlich die Sauerstofflöschung. In Kombination mit der

experimentell bestimmten Lebensdauer τ lassen sich die elementaren Raten k_r (Gleichung 17) und k_{nr} bestimmen (Gleichung 18).

$$k_r = \frac{\Phi_F}{\tau} \quad \text{(Gleichung 17)}$$

$$k_{nr} = \frac{1-\Phi_F}{\tau} \quad \text{(Gleichung 18)}$$

Fluoreszenzspektroskopie verbindet hohe Empfindlichkeit mit selektiver Informationsdichte. Aus der Kombination von spektraler Formanalyse, Lebensdauerbestimmung und Quantenausbeute entsteht ein konsistentes Bild der angeregten Zustände, das Substituenteneffekte, Solvatisierung, Aggregation und Energieübertragungsprozesse zuverlässig abbildet.

3.3 Tetrakis(phenothiazinyl)silane als zentrale Multidonorsysteme

3.3.1 Literaturübersicht

3.3.1.1 Phenothiazine

10*H*-Phenothiazin bildet als dibenzoanelliertes 1,4-Thiazin einen elektronenreichen Tricyclus mit charakteristischer „Schmetterlingsstruktur“ (Abbildung 9).[29] Die Faltung entlang der *S*,*N*-Achse reduziert den antiaromatischen Charakter eines hypothetisch planaren 4*n*-π-Systems und erzeugt zwei Konformationsfamilien am Stickstoffzentrum, eine quasi-äquatoriale *intra*- und eine quasi-axiale *extra*-Anordnung.[47] Substituenten am Stickstoff und an den Positionen 3/7 steuern Faltwinkel, Donorstärke und Konjugationsgrad. Elektronenschiebende, wenig sperrige *N*-Substituenten stabilisieren typischerweise die *intra*-Form durch bessere Überlappung des freien Elektronenpaars mit den π-Systemen. Elektronenziehende oder sperrige Gruppen verschieben das Gleichgewicht in Richtung *extra*-Form.[30] Substitution am Aromaten moduliert zusätzlich die Elektronenverteilung und beeinflusst Aggregationsneigung, Planarisierung im angeregten Zustand und Ladungstransport.[110]

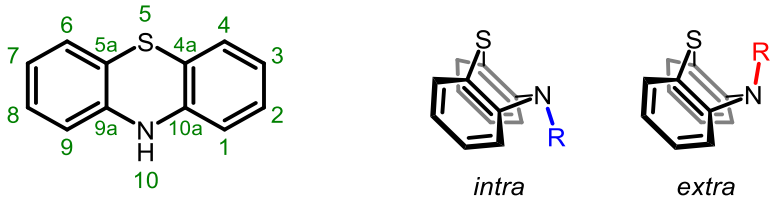
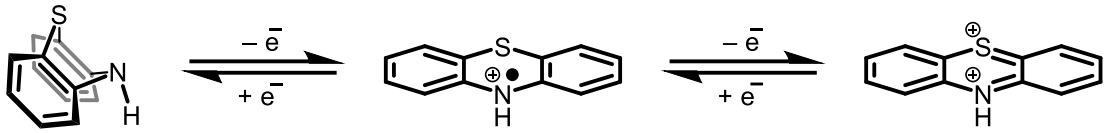


Abbildung 9: Links: Struktur und Nummerierung des 10*H*-Phenothiazins nach IUPAC; Rechts: schematische Darstellung der *intra*- und der *extra*-Konformation des *N*-Substituenten R am gefalteten Phenothiazingerüst (Schmetterlingskonformation, Faltung entlang der *S*,*N*-Achse).

Elektrochemisch zeigen Phenothiazine niedrige, häufig gut reversible Oxidationen. Die erste Ein-Elektronen-Oxidation lokalisiert initial am Stickstoff, gefolgt von Planarisierung und weitergehender Delokalisierung der positiven Ladung über das π-Gerüst; eine zweite Oxidationsstufe führt zum Dikation (Schema 6). Diese Abfolge erklärt kleine Peaktrennungen und die chemische Persistenz der Radikalkationen in Cyclovoltammogrammen sowie die feine Einstellbarkeit von Redoxniveaus über *N*-Substitution und π-Erweiterung.[30] Für Messungen in aprotischen Medien hat sich die interne Referenzierung gegen Fc/Fc^{+} oder Fc^{*}/Fc^{*+} bewährt.[102]

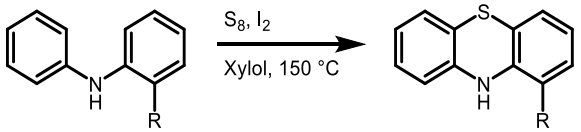


neutral (gefaltet) Radikalkation (planar) Dikation (planar)

Schema 6: Reversible, sukzessive Oxidation von Phenothiazinen zum planaren Radikalkation und zum planaren Dikation unter Aufhebung der gefalteten Schmetterlingsstruktur (dargestellt am 10*H*-Phenothiazin).

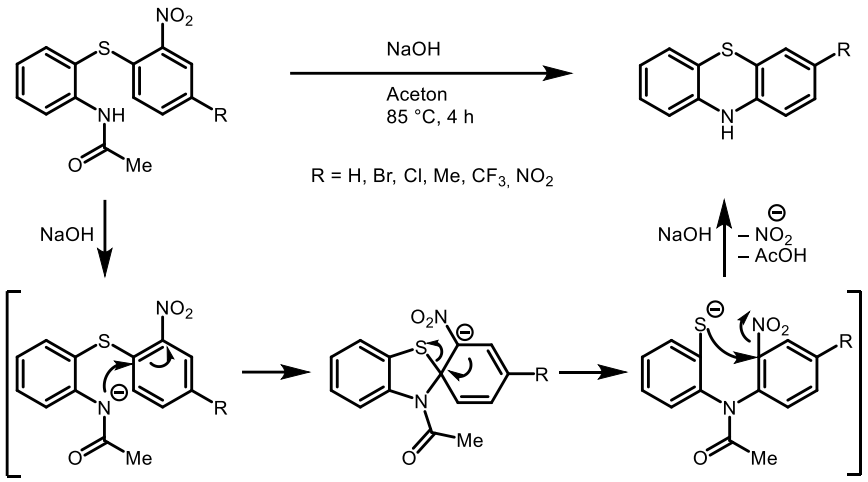
Photophysikalisch verbinden Phenothiazine ausgeprägte Donorqualität mit vielseitiger π-Architektur. π→π*-Übergänge dominieren in konjugierten Derivaten vom nahen UV-Bereich bis in den sichtbaren Bereich und weisen hohe Absorptionskoeffizienten auf. *n*→π*-Beiträge aus den freien Elektronenpaaren der Heteroatome erscheinen schwächer, reagieren stark auf Solvatation und Wasserstoffbrücken und beeinflussen Interkombinationsübergänge. Donor-Akzeptor-Architekturen auf Phenothiazinbasis zeigen häufig ladungstransferdominierte Emission mit markanter Solvatochromie und großen Stokes-Verschiebungen. Konformation, sterische Blockierung der Planarisierung und die Kopplung an Akzeptoren modulieren strahlende und nicht-strahlende Raten sowie bei geeigneter Energielücke zwischen S_1 und T_1 den Zugang zu TADF-Mechanismen.[28, 111-113]

Historisch markierte die Bernthsen-Synthese den frühen Zugang zum Kernsystem aus Diphenylamin und Schwefel.[114] Spätere Modifikationen mit Iod oder Lewis-Säuren senkten Temperatur und Reaktionszeiten, blieben aber bei *meta*-substituierten Edukten regioproblematisch (Schema 7).[115]



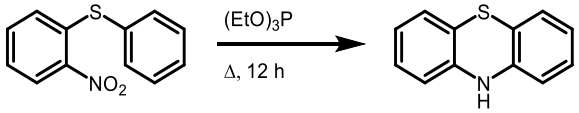
Schema 7: Synthese von 10*H*-Phenothiazinen mit optimierten iodkatalysierten Reaktionsbedingungen ausgehend von Diphenylaminen und Schwefel.[115]

Selektivere ringaufbauende Protokolle adressieren dieses Defizit. Die intramolekulare Smiles-Umlagerung liefert effizient 3-substituierte Derivate aus nitroaktivierten Diarylthioethern über *ipso*-Angriff und Rearomatisierung (Schema 8).[116, 117]



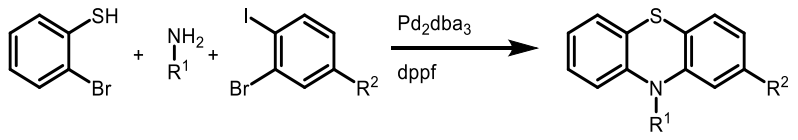
Schema 8: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Smiles-Umlagerung zur Synthese von 3-substituierten 10*H*-Phenothiazinen.[116, 117]

Die Cadogan-Cyclisierung konstruiert den Tricyclus aus Nitrodiphenylsulfiden über Nitren-Zwischenstufen (Schema 9).[118, 119]



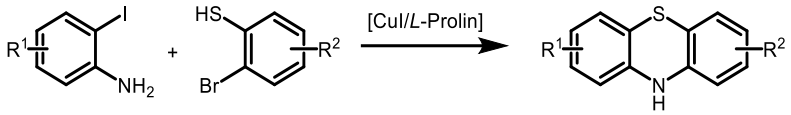
Schema 9: Synthese von 10*H*-Phenothiazinen mittels reduktiver Cyclisierung ausgehend von Nitrodiphenylsulfiden.[118, 119]

Für *N*-Aryl- und mehrfach substituierte Phenothiazine wurde eine palladiumkatalysierte Dreikomponentenreaktion etabliert, in der aus einfachen Vorstufen das Tricyclusgerüst über eine sequenzielle Knüpfung einer C–S- und zweier C–N-Bindungen aufgebaut wird (Schema 10).[120]



Schema 10: Palladiumkatalysierte Synthese von 2,10-substituierten Phenothiazinen mittels Dreikomponentenreaktion.[120]

Alternativ ermöglichen kupferkatalysierte Kaskadenreaktionen nach dem Ma-Typ die effiziente Assemblierung *N*-arylierter, mehrfach substituierter Phenothiazine durch sequenzielle C–S- und C–N-Kupplungen aus *ortho*-dihalogenierten Arenen und *o*-Aminobenzenthiolen (Schema 11).[121]



Schema 11: Kupferkatalysierte Synthese von 10*H*-Phenothiazinen mittels Tandem-Reaktion nach dem Ma-Typ.[121]

In der Farbstoffchemie prägten Phenothiazine seit dem späten 19. Jahrhundert die Entwicklung intensiver Chromophore. Methylenblau und Lauths Violett stehen exemplarisch für kationische Phenothiazinfarbstoffe mit hoher Affinität zu biologischen Substraten, die Färbungen von Geweben, Nukleinsäuren und Mikroorganismen erlauben (Abbildung 10). Die starke Absorption, photostabile Kationen und die Möglichkeit gezielter Substitutionsmuster erklären die bis heute andauernde Rolle in analytischen und bioanalytischen Protokollen. In modernen Anwendungen dienen Phenothiazin-Farbstoffe zudem als Sensibilisatoren, Photoschalter oder Fluorophore mit großer synthetischer Variabilität.[122-125]

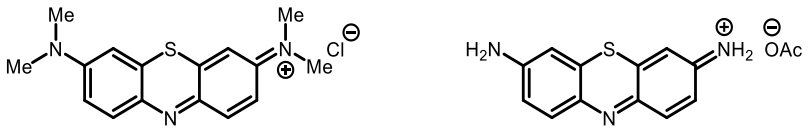


Abbildung 10: Historische phenothiazinbasierte Farbstoffe. Links: Methylenblau;[122] Rechts: Lauths Violett.[123]

In der Pharmaforschung bilden Phenothiazine eine traditionsreiche Wirkstoffklasse. Vom antihistaminisch wirksamen Promethazin bis zu antipsychotisch wirksamen Derivaten wie Chlorpromazin oder Fluphenazin spannt sich ein breites Wirkspektrum, das über Interaktionen mit Rezeptoren, Ionenkanälen und Membranen vermittelt wird (Abbildung 11). Die redoxaktive Plattform begünstigt darüber hinaus antioxidative und chemosensibilisierende Effekte, die als adjuvante Strategien in Infektions- und Tumortherapien untersucht wurden. Der Übergang von Farbstoff- zu Wirkstoffchemie illustriert die Vielseitigkeit des Grundgerüsts und dessen feine Abstimmbarkeit durch Substitution.[126, 127]

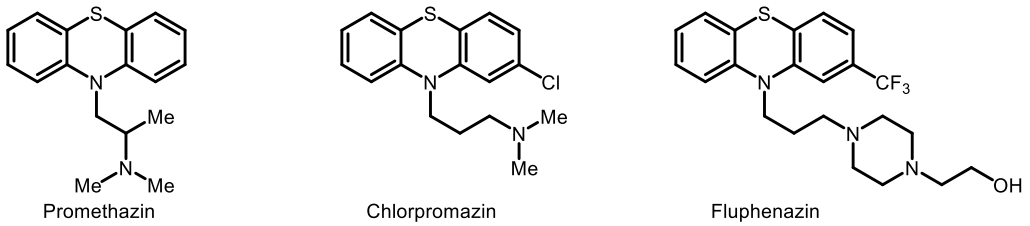
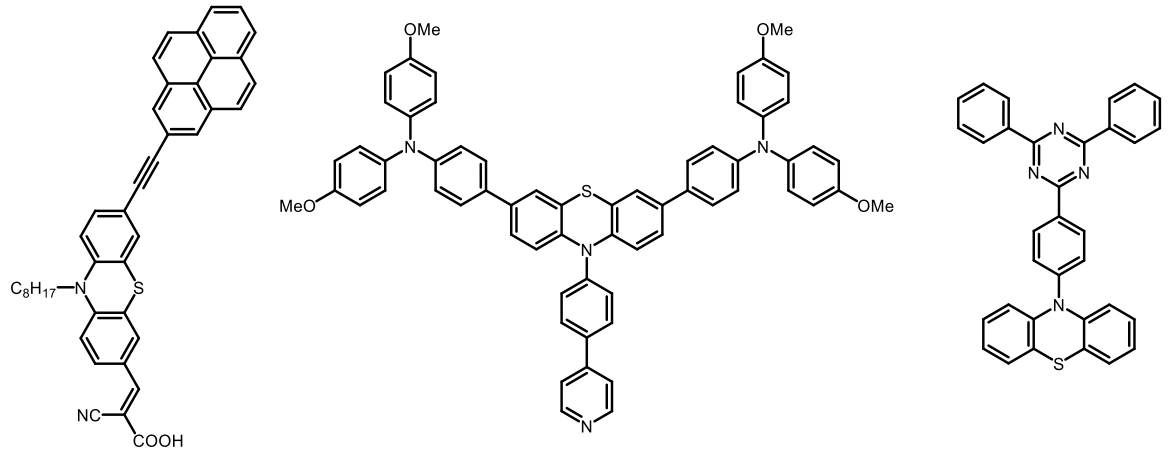


Abbildung 11: Auswahl zugelassener phenothiazinbasierter Arzneistoffe. Links: Promethazin;[126] Mitte: Chlorpromazin;[127] Rechts: Fluphenazin.[126]

In der Materialchemie und Organischen Elektronik nutzen aktuelle Entwicklungen die Donorrolle und Oxidationsstabilität der Phenothiazine in einer Vielzahl funktionaler Architekturen. In farbstoffsensibilisierten Solarzellen dienen phenothiazinbasierte D–π–A-Sensibilisatoren als metallfreie Alternativen zu Rutheniumkomplexen und Kupferkomplexen, wobei Substitutionsmuster und π-Brücken die spektrale Einstellbarkeit, Einspritzkinetik und Aggregation maßgeblich steuern. In Organischen Solarzellen fungieren Phenothiazine als Donorkerne in niedermolekularen und polymeren Absorbern, in denen die Kombination aus hohem HOMO-Niveau, konjugierter Seitenkette und dreidimensionaler Verdrillung Effizienz und Morphologie beeinflusst. Als Lochtransportmaterialien in Perowskit-Solarzellen konkurrieren phenothiazinbasierte Strukturen mit etablierten Referenzsystemen und erlauben über gezielte Substitution und Verknüpfungsmuster die Anpassung von Ionisationsenergie, Löslichkeit, Viskosität und Glasübergangstemperatur. In OLEDs erscheinen Phenothiazine sowohl als Lochtransport- und Hostmaterialien als auch als Emittereinheiten in Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und TADF-Konzepten, wobei die Kombination aus starkem Donorcharakter, oxidativer Stabilität und geometrischer Nichtplanarität zur Kontrolle von Emissionsfarbe, Quantenausbeute und Lebensdauer genutzt wird. Ergänzend findet das Motiv Einsatz in OFETs, elektrochromen Systemen und Sensorplattformen, in denen die oxidative Planarisierung des Radikalkations als schaltbares Struktur-Eigenschafts-Element dient.[28, 31, 128-130]

Abbildung 12 illustriert repräsentative phenothiazinbasierte Materialien für optoelektronische Anwendungen, die von D–π–A-Sensibilisatoren für farbstoffsensibilisierte Solarzellen über Lochtransportmaterialien für Perowskit-Solarzellen bis zu TADF-Emittern reichen und damit die Bandbreite funktionaler Phenothiazine in der Organischen Elektronik verdeutlichen.



DSSC, PCE = 12.1 % PSC, PCE = 22.1 % OLED (TADF), EQE = 10.8 %

Abbildung 12: Repräsentative phenothiazinbasierte Materialien in der Organischen Elektronik. Links: D–π–A-Sensibilisator für farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSC, PCE = 12.1 %);[31] Mitte: Lochtransportmaterial für Perowskit-Solarzellen (PSC, PCE = 22.1 %);[31] Rechts: TADF-Emitter für Organische Leuchtdioden (OLED, EQE = 10.8 %).[130]

Als Querschnittsthema hat sich zudem die Photoredoxchemie etabliert. *N*-Aryl-Phenothiazine wirken als starke, in den angeregten Zuständen hochreduktive Organokatalysatoren, die Ein-Elektronen-Prozesse unter milden Bedingungen initiieren. Die Kontrolle über Redoxfenster, Excitonenenergie und Lebensdauer durch Substituenten und Konjugationslänge qualifiziert das Gerüst für selektive Reduktionen, Dehalogenierungen oder Kettenübertragungsprozesse und erweitert das Reaktionsspektrum der organischen Katalyse.[32, 131, 132]

Zusammenfassend vereint das Phenothiazingerüst eine seltene Kombination aus struktureller Adaptabilität, starker Donorqualität, redoxchemischer Robustheit und photophysikalischer Vielseitigkeit. Historisch aus der Farbstoffchemie hervorgegangen, prägt die Stoffklasse heute zentrale Felder der Wirkstoff- und Funktionsstoffchemie. Die dargestellten Struktur- und Reaktivitätsprinzipien sowie die etablierten Syntheseplattformen bilden die fachliche Basis für die gezielte Entwicklung phenothiazinbasierter Tetramersysteme in der vorliegenden Arbeit.

3.3.1.2 Tetraphenylsilane

Tetraphenylsilan ist ein etablierter Gerüstbaustein in der molekularen Materialchemie, dessen starre tetraedrische Geometrie eine dreidimensionale, nichtplanare Topologie erzwingt.[133, 134] Die vier Phenylsubstituenten sind symmetrisch um das sp^3-hybridisierte Siliciumzentrum angeordnet, wobei die C–Si–C-Bindungswinkel nahe dem idealen Tetraederwinkel von 109.47° liegen. Diese Anordnung unterbindet effektiv π-Stacking-Wechselwirkungen und reduziert aggregationsbedingte Fluoreszenzlöschung, die bei planaren π-Systemen häufig beobachtet wird.[46] Gleichzeitig verleiht das Siliciumzentrum den resultierenden Materialien eine hohe thermische und chemische Stabilität, was für die Langzeitstabilität in optoelektronischen Bauelementen von Bedeutung ist.[135, 136]

Im Vergleich zum kohlenstoffzentrierten Analogon Tetraphenylmethan weist Tetraphenylsilan verlängerte Zentralatom-Kohlenstoff-Bindungen auf (Si–C ≈ 1.87 Å vs. C–C ≈ 1.55 Å), was zu einer aufgeweiteten Molekülgeometrie und vergrößerten Abständen zwischen den peripheren Arylsubstituenten führt.[134] Beide Zentralatome unterbrechen die π-Konjugation zwischen den peripheren Substituenten aufgrund ihrer sp^3-Hybridisierung, wobei das Siliciumzentrum über σ^*–π^*-Wechselwirkungen eine schwache residuale elektronische Kopplung vermittelt, die beim Kohlenstoffanalogon nicht beobachtet wird.[137] In der Praxis erweist sich diese Entkopplung jedoch als hinreichend, um die peripheren Chromophore als weitgehend unabhängige funktionale Einheiten zu adressieren.

Die Kombination aus rigider Geometrie, thermischer Stabilität und elektronischer Modularität hat die Einbindung des Tetraphenylsilangerüsts in vielfältige funktionale Architekturen motiviert. In der OLED-Technologie dienen tetraphenylsilanbasierte Verbindungen als Host-

und Ladungstransportmaterialien, wobei die hohe Triplettenergie des unterbrochenen Konjugationspfads den Einsatz in phosphoreszenten und TADF-basierten Emittersystemen ermöglicht.[46, 135, 136] Darüber hinaus findet das Gerüst Anwendung als Baustein für poröse organische Netzwerke,[138, 139] metallorganische Gerüstverbindungen,[140] Photovoltaikmaterialien,[141] und Tetraphosphanliganden.[142] Die breite Einsetzbarkeit unterstreicht die Vielseitigkeit des tetraedrischen Silangerüsts als modulare Plattform für die systematische Einführung funktionaler Peripherien – eine Eigenschaft, die in der vorliegenden Arbeit für den Aufbau phenothiazinbasierter Multidonorsysteme genutzt wird.

In Abbildung 13 sind repräsentative tetraphenylsilanbasierte Materialien dargestellt, die von einem Carbazol-funktionalisierten Hostmaterial für phosphoreszente OLEDs über einen TADF-Emitter für lösungsprozessierte OLEDs bis hin zu einem Cyanurat-funktionalisierten Baustein für poröse organische Netzwerke reichen und damit die Vielseitigkeit des tetraedrischen Silangerüsts als modulare Plattform verdeutlichen.

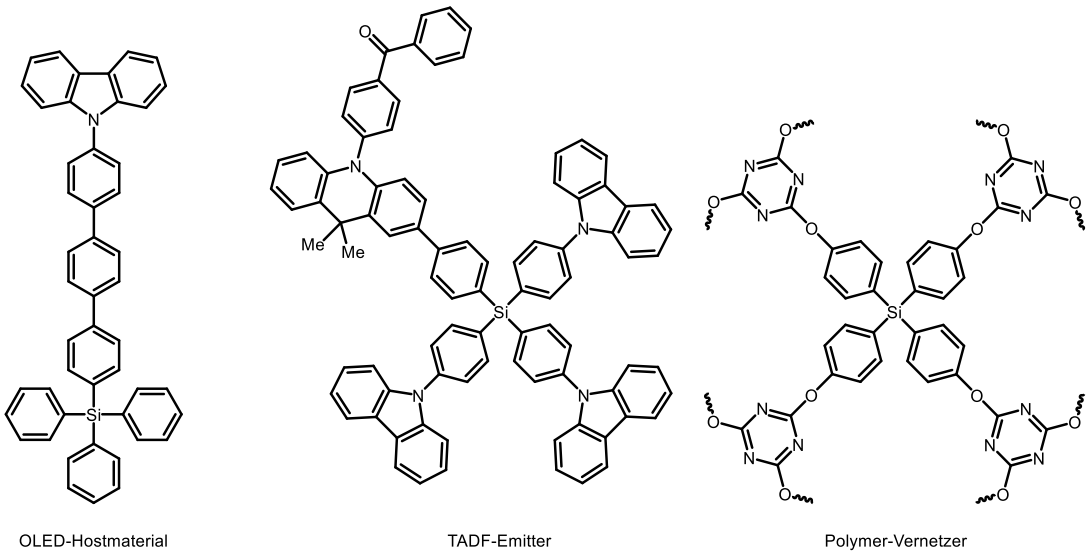


Abbildung 13: Auswahl repräsentativer tetraphenylsilanbasierter Materialien für verschiedene Anwendungsfelder. Links: Carbazol-funktionalisiertes Tetraphenylsilan als Hostmaterial für phosphoreszente OLEDs;[135] Mitte: tetraphenylsilanbasierter TADF-Emitter für lösungsprozessierte OLEDs;[46] Rechts: Cyanurat-funktionalisiertes Tetraphenylsilan als tetraedrischer Baustein für poröse organische Netzwerke.[139]

3.3.1.3 Phenothiazinylsilane

Phenothiazinylsilane sind Verbindungen, in denen mindestens eine Phenothiazineinheit (typisch in 3-, 7- oder 10-Position) über organische Linker an ein Siliciumzentrum gebunden ist. Abhängig von Linker und Substitutionsmuster dient das Silicium entweder überwiegend als Anker (z. B. trialkoxysilylierte Sol-Gel-Bausteine und Oberflächenmodifikatoren) oder als geometrisch definierter Knotenpunkt für mehrfach phenothiazinylsubstituierte funktionelle Moleküle. Synthetisch werden solche Systeme häufig über C–N- bzw. C–C-Verknüpfungen

(einschließlich Kreuzkupplungen) sowie Click-Strategien (z. B. Azid-Alkin-Cycloaddition) aufgebaut. Die Wahl der Kopplung steuert dabei elektronischen Kontakt, Konformation und Prozessierbarkeit. Die Kombination aus redoxrobustem, donorischem Phenothiazin und einem tetraedrischen Siliciumzentrum macht diese Stoffklasse zu attraktiven Kandidaten für funktionale Oberflächen, Hybridmaterialien und insbesondere Anwendungen in der Organischen Elektronik, die Lumineszenz sowie reversible Oxidationsprozesse zeigen.[143]

Ein etablierter Strang umfasst phenothiaziniumhaltige Alkoxysilane für Sol-Gel-Chemie sowie bio- und oberflächenbezogene Anwendungen. Kationische Phenothiazinium-Derivate werden dabei über trialkoxysilylierte Substituenten mit Sol-Gel-fähigen Ankergruppen ausgestattet und in Siliciumdioxidnetzwerke eingebaut, sodass SiO_2-Nanopartikel oder Beschichtungen mit kovalent fixierten Chromophoren entstehen. Gegenüber einer rein physikalischen Einbettung reduziert die kovalente Verankerung das Auswaschen und ermöglicht eine robuste und reproduzierbare photoinduzierte Funktion in wässrigen Medien. Entsprechende Materialien werden unter anderem als photosensibilisierende Nanopartikel sowie als lichtaktivierbare antimikrobielle Oberflächen diskutiert.[144]

In der Analytik wurden phenothiazinylfunktionalisierte Silica-Materialien als Sorbentien für die Festphasenextraktion beschrieben. Dazu werden Phenothiazin-Derivate mit geeigneten Ankerfunktionen versehen und über Kondensationsreaktionen auf aktivierten Silicaoberflächen immobilisiert. Das resultierende Material kombiniert die hohe Oberfläche und mechanische Stabilität von Kieselgel mit einer organischen, π-aktiven und redoxadressierbaren Phenothiazineinheit und kann die Anreicherung π-elektronenarmer Substrate (z. B. Nitroaromaten) aus komplexen Probenmatrizes unterstützen. Die kovalente Anbindung erleichtert zudem definierte Beladungen und minimiert die Freisetzung löslicher Farbstoffanteile.[145]

Ein weiterer Schwerpunkt sind phenothiazinbasierte Organosilane als Bausteine organisch-anorganischer Hybridmaterialien. Häufig werden (Oligo)phenothiazin-Bausteine mit Alkinfunktionen versehen und über Cu(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition mit azidierten Alkoxysilanen zu triazolverknüpften Organosilanen umgesetzt. Diese lassen sich in Sol-Gel-Prozessen in (meso)poröse Siliciumdioxidnetzwerke integrieren. In den resultierenden Hybridmaterialien bleibt das π-System innerhalb des organischen Segments erhalten, während die Silylanker das Chromophor-Motiv weitgehend vom Si–O-Gerüst separieren. Berichtet werden Lumineszenz sowie reversible Oxidationsprozesse bis hin zu stabilen Radikalkationen in der festen Phase, die sich spektroskopisch (UV/Vis, EPR) verfolgen lassen. Solche Systeme dienen damit als prototypische redoxschaltbare, chromophorbeladene Hybridmaterialien.[143, 146]

In Abbildung 14 sind repräsentative Vertreter dieser drei Anwendungsfelder dargestellt, die die strukturelle Bandbreite phenothiazinbasierter Alkoxysilane von kationischen Chromophoren über kovalent immobilisierte Sorbentien bis hin zu triazolverknüpften Hybridbausteinen verdeutlichen.

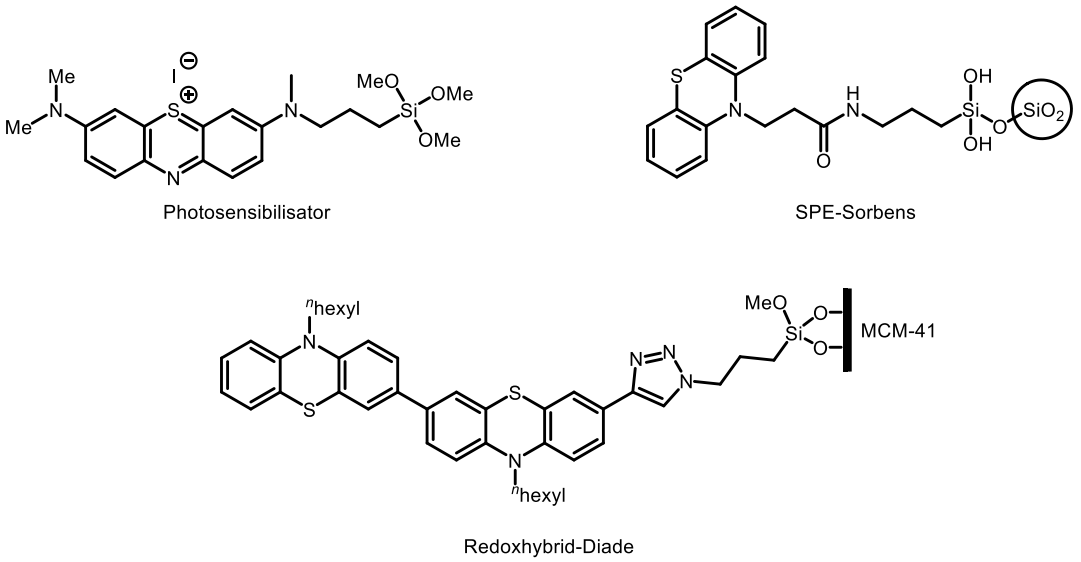


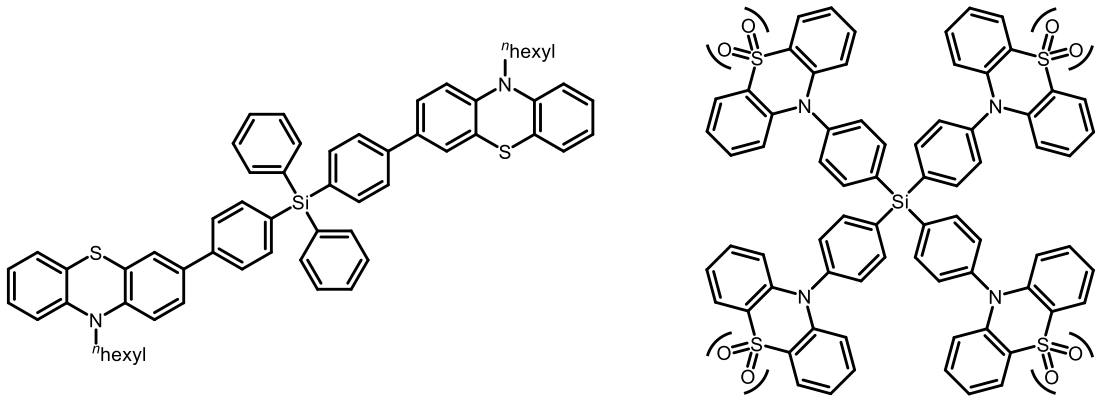
Abbildung 14: Auswahl etablierter Phenothiazin-Alkoxysilanderivate. Links: Phenothiazinium-Alkoxysilan für Sol-Gel-basierte Nanomaterialien;[144] Rechts: Kieselgel-gebundenes Phenothiazinylsilan für die Festphasenextraktion;[145] Unten: Triazolverknüpfte Phenothiazin-Siliciumhybrid-Diade für mesoporöse Hybridmaterialien.[146]

Neben anker- und hybridmaterialorientierten Systemen sind molekulare Phenothiazinylsilane beschrieben, bei denen Phenothiazinfragmente über arylische Linker an ein Siliciumzentrum gekoppelt sind. Beispiele umfassen symmetrische und unsymmetrische, mehrfach phenothiazinylsubstituierte Silane, die etwa über Kreuzkupplungen (z. B. Suzuki-Strategien) an vorfunktionalisierten Aryl-Silangerüsten zugänglich sind. Typischerweise zeigen solche Verbindungen reversible Oxidationen im Bereich phenothiazinischer Donormotive. Zusätzliche Redoxsignaturen, die auf eine starke elektronische Kopplung mehrerer Phenothiazine schließen lassen würden, sind abhängig von Geometrie und Linker häufig nur schwach ausgeprägt. Damit lässt sich das Siliciumzentrum gezielt als struktureller Knotenpunkt mit definierter Topologie einsetzen, ohne zwingend einen ausgeprägten intramolekularen Elektronentransfer zwischen Donoreinheiten zu erzwingen.[42]

Für OLED-Architekturen sind phenothiazinylsubstituierte Silane insbesondere als Host-, Matrix- sowie Transport- und Blockermaterialien relevant. In industriell geprägten Entwicklungen finden sich häufig Silane, die mehrere phenothiazinbasierte Gruppen tragen, teils in oxidierten Varianten (z. B. *S*-oxid/*S*,*S*-dioxid), um elektronische Niveaus, Stabilität und Morphologie zu steuern. Strukturell wird dabei das donorische, oxidationsrobuste

Phenothiazin-Motiv mit einem volumigen, tetraedrischen Silangerüst kombiniert, das hohe Glasübergangstemperaturen und gute Filmbildung begünstigt. In der Materialauslegung werden HOMO-Lage, Triplettenergie, sterische Abschirmung und Morphologiestabilität typischerweise über Anzahl, Substitutionsmuster und Art der Kopplung der Phenothiazine an das Siliciumzentrum moduliert, um energetische Anforderungen moderner Emitter und die Stabilität des Gerätestapels zu adressieren.[41]

In Abbildung 15 sind zwei repräsentative Phenyl-expandierte Phenothiazinylsilane dargestellt, die die strukturelle Bandbreite von teilsubstituierten, C3-verknüpften Donorsilanen bis hin zu vollständig *N*-substituierten, tetraedrischen Multidonorsystemen verdeutlichen.



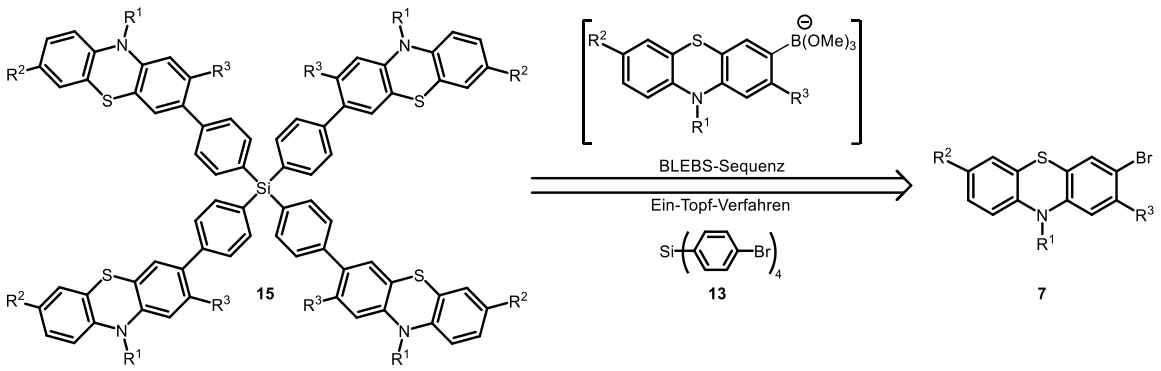
Multidonor-Silan OLED-Hostmaterial

Abbildung 15: Auswahl Phenyl-expandierter Phenothiazinylsilane für den potenziellen Einsatz in der Organischen Elektronik. Links: C3-verknüpftes Bis(phenothiazinyl)silan;[42] Rechts: *N*-verknüpftes Tetrakis(phenothiazinyl)silan.[41]

Vor diesem Hintergrund rücken mehrfach phenothiazinylsubstituierte Silangerüste als modulare Plattformen für Host- und Lochtransportmaterialien in den Fokus. Der bislang dominierende Designraum umfasst häufig *N*-gebundene, teils oxidierte Phenothiazin-Derivate an aromatisch substituierten Siliciumzentren. Tetrakis(phenothiazinyl)silane mit *C*-gebundenen Phenothiazineinheiten in 3-Position, wie sie in der vorliegenden Arbeit eingeführt werden, erweitern dieses Konzept um eine strukturell klar definierte, dreidimensional aufgebaute Gerüstklasse. Vier nichtplanare Donorfragmente sind dabei um ein tetrakoordiniertes Siliciumzentrum angeordnet. Die daraus resultierende Topologie sowie systematisch variierbare Substitutionsmuster liefern eine Grundlage für künftige Optimierungen von Host- und Lochtransportmaterialien. Die grundlegenden strukturellen, elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften dieser Systeme werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit untersucht.

3.3.2 Synthese

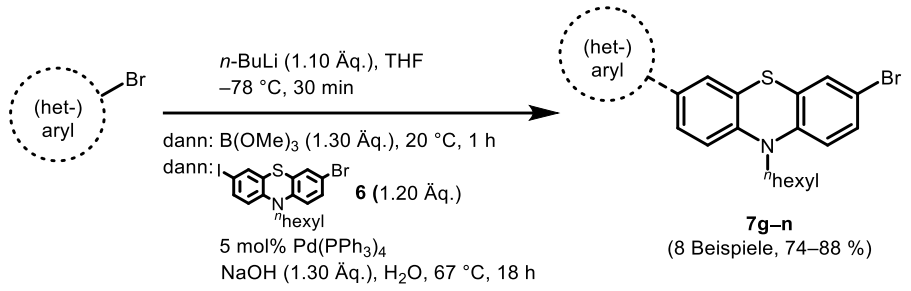
Der Zugang zu einer systematisch variierten Bibliothek C3-verknüpfter Tetrakis(phenothiazinyl)silane erfordert eine modulare Synthesestrategie, die sowohl die Darstellung der peripheren Kupplungsbausteine als auch den Aufbau der siliciumzentrierten Zielverbindungen effizient ermöglicht. Als zentrale Syntheseplattform wurde die in Kapitel 3.1.4 beschriebene BLEBS-Sequenz gewählt, deren teleskopierte Reaktionsführung die Kopplung von Metallierung, Borylierung und palladiumkatalysierter Kreuzkupplung in einem einzigen Reaktionsgefäß erlaubt. Die retrosynthetische Zerlegung der phenylenverbrückten Zielverbindungen **15** führt auf zwei Schlüsselbausteine zurück: das tetrafunktionelle Tetrakis(4-bromphenyl)silan (**13**) als zentralen Kern und substituierte 3-Bromphenothiazine **7** als periphere Kupplungspartner (Schema 12). Die Konvergenz dieses Ansatzes, die vierfache C–C-Bindungsknüpfung in einer einzigen Operation, ermöglicht den raschen Aufbau der Tetramerstruktur bei gleichzeitiger struktureller Diversifizierung über die Wahl des Kupplungspartners.

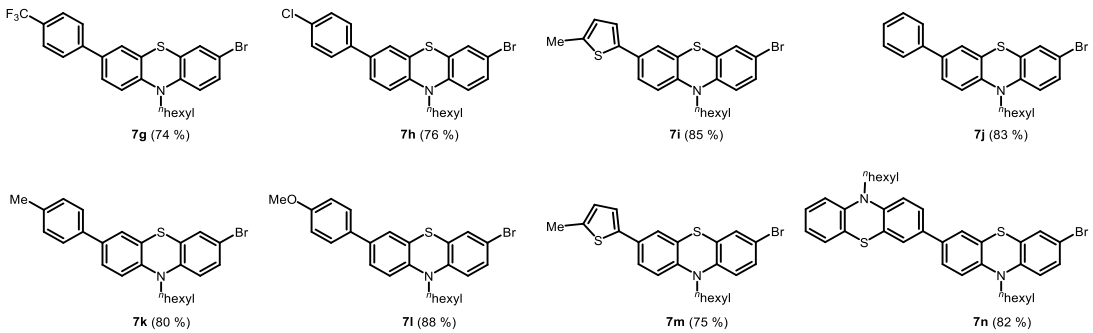


Schema 12: Retrosynthetischer Ansatz zu phenylenverbrückten Tetrakis(phenothiazinyl)silanen **15** über eine modulare BLEBS-Sequenz ausgehend von Tetrakis(4-bromphenyl)silan (**13**) und substituierten 3-Bromphenothiazinen **7**.

Die Darstellung der Zieltetramere erfordert neben dem tetrafunktionellen Kernbaustein **13**[141] monobromierte Phenothiazine **7** als Kupplungspartner für die abschließende Ein-Topf-Sequenz. Die Substratvariation erstreckt sich dabei über mehrere Positionen des Phenothiazingerüsts: aliphatische, benzylische und aromatische Substituenten an der 10-Position (**7a–f**), Donorsubstituenten an der 2-Position (**7o–q**) sowie ein regioisomeres 1-bromiertes Derivat (**7r**) als strukturelle Referenz für den Einfluss der Verknüpfungsposition. Alle genannten Kupplungsbausteine wurden nach literaturbekannten oder adaptierten Vorschriften dargestellt, darunter nucleophile Substitution, Buchwald–Hartwig-Aminierung und selektive Bromierung.[147-157]

Darüber hinaus wurden acht literaturunbekannte, asymmetrisch substituierte Phenothiazine **7g**–**n** über eine BLEBS-Sequenz ausgehend von 3-Brom-10-hexyl-7-iod-10*H*-phenothiazin (**6**) dargestellt (Schema 13).[158] Die Chemoselektivität des Halogen-Metall-Austauschs am Iodsubstituenten in 7-Position bei gleichzeitigem Erhalt der Bromfunktion in 3-Position ermöglicht die regioselektive Einführung (hetero)aromatischer Substituenten über die nachfolgende Borylierung und Suzuki-Kupplung. Als Kupplungspartner dienten (Hetero)arylbromide mit elektronenziehenden (CF_3, Cl, F), elektronenneutralen (H), elektronenschiebenden (Me, OMe) und heteroaromatischen (5-Methylthiophen-2-yl) Substituenten sowie ein Biphenothiazinylrest. Alle acht Kupplungsbausteine **7g**–**n** konnten auf diese Weise in guten bis sehr guten Ausbeuten (74–88 %) erhalten werden.

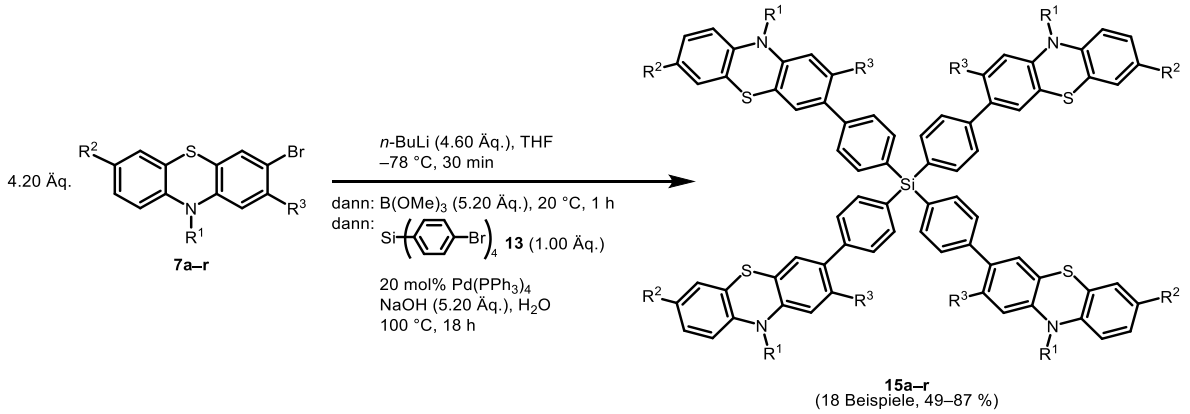


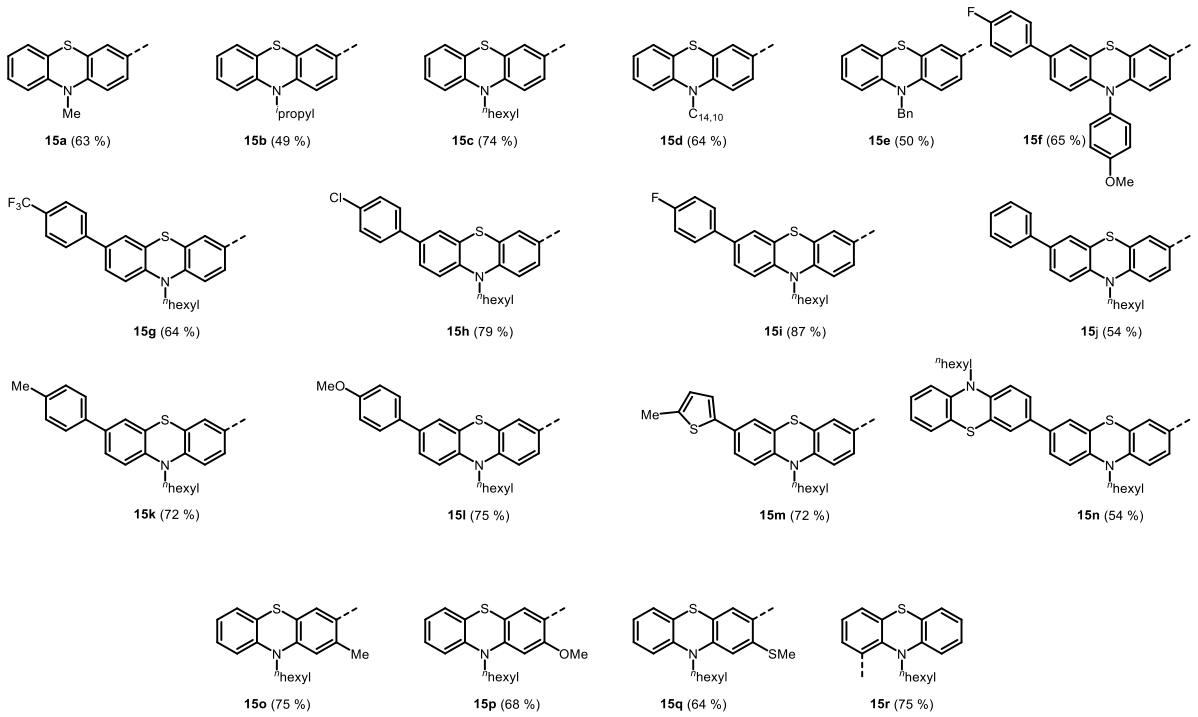


Schema 13: BLEBS-Sequenz zur Synthese 7-substituierter 3-Bromphenothiazine **7g**–**n** ausgehend von 3-Brom-10-hexyl-7-iod-10*H*-phenothiazin (**6**) und kommerziell erhältlichen (Hetero)arylbromiden.

Die siliciumzentrierten Zieltetramere **15a**–**r** wurden über eine vierfache BLEBS-Sequenz ausgehend von Tetrakis(4-bromphenyl)silan (**13**)[141] und den zuvor dargestellten Bromphenothiazinen **7** in einer Ein-Topf-Reaktion aufgebaut (Schema 14). Diese konvergente Strategie verknüpft die vier Phenothiazineinheiten in einer einzigen Operation über C–C-Bindungen mit den vier Aryltermini des tetraedrischen Silangerüsts. Insgesamt wurden auf diese Weise 18 Zielverbindungen in moderaten bis sehr guten Ausbeuten (49–87 %) erhalten: Die Substratvariation umfasst aliphatische, benzylische und aromatische Reste an der 10-Position (**15a**–**f**), (Hetero)arylsubstituenten von elektronenziehender bis elektronenschiebender Natur an der 7-Position (**15g**–**n**) sowie direkt dekorierte Donoren an der 2-Position (**15o**–**q**). Ergänzend dient das über die 1-Position verknüpfte Regioisomer **15r**

als strukturelle Referenz für den Einfluss der Kupplungsposition. Bemerkenswert ist dabei die breite Toleranz des vierfachen BLEBS-Protokolls gegenüber unterschiedlichsten Substitutionsmustern ohne signifikante Einbußen in der Effizienz.



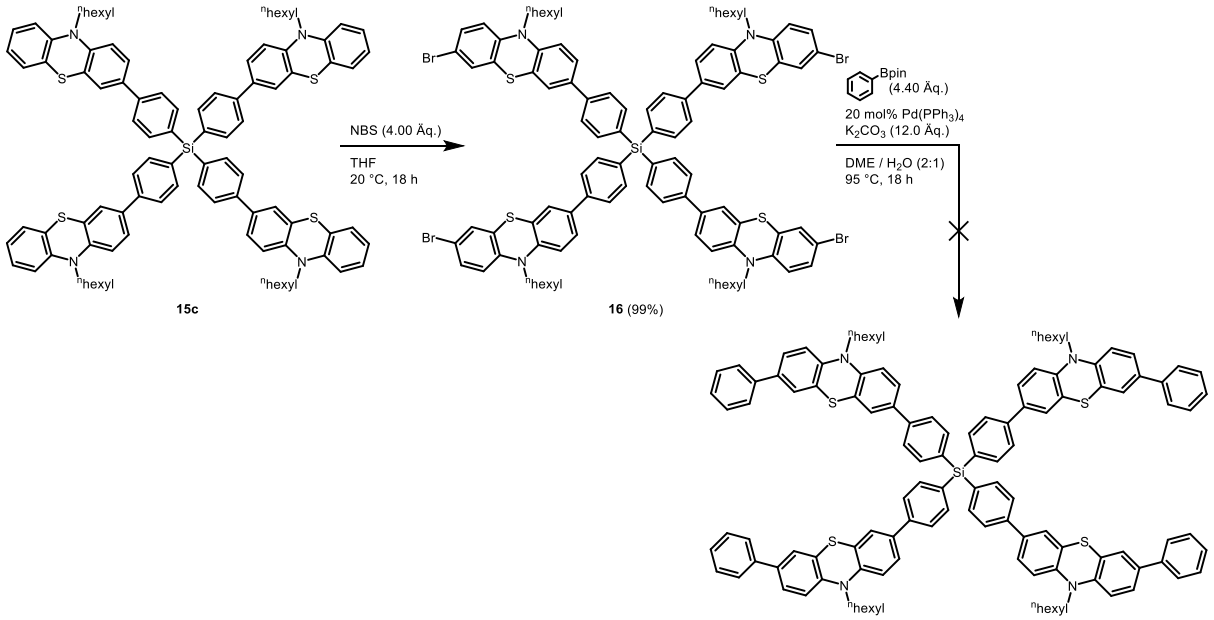


Schema 14: Vierfache BLEBS-Sequenz zur Synthese phenylenverbrückter Tetrakis(phenothiazinyl)silane **15** ausgehend von Tetrakis(4-bromphenyl)silan (**13**) und Bromphenothiazinen **7**.

Alternativ zur BLEBS-Sequenz wurde ein synthetisch direkterer Zugang zu 7-funktionalisierten Tetrameren über eine nachträgliche Derivatisierung des vorgebildeten Tetramergerüsts untersucht, der die separate Darstellung individueller Kupplungsbausteine **7g**–**n** umgangen hätte. Durch selektive Bromierung von **15c** mit *N*-Bromsuccinimid konnte das tetrabromierte Derivat **16** in quantitativer Ausbeute (99 %) erhalten werden (Schema 15). Die anschließende vierfache Suzuki-Kupplung von **16** mit Phenylboronsäureester unter den etablierten Kupplungsbedingungen führte jedoch nicht zum gewünschten vierfach substituierten Produkt.

Massenspektrometrisch wurden lediglich mono- und disubstituierte Spezies nachgewiesen, während tri- und tetrasubstituierte Produkte nicht beobachtet wurden.

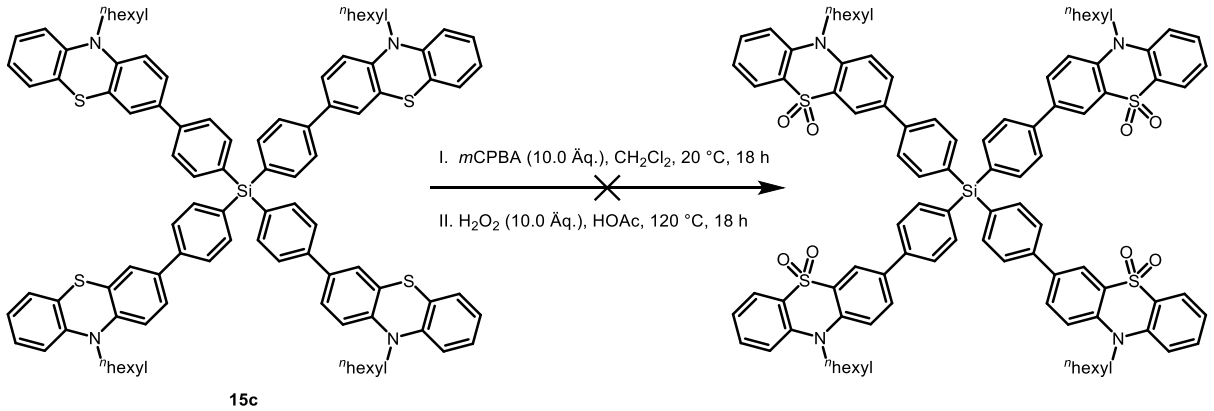
Die unvollständige Umsetzung ist vermutlich auf das Zusammenwirken mehrerer Faktoren zurückzuführen. Da mono- und disubstituierte Spezies nachweisbar sind, ist die 7-Position grundsätzlich zugänglich. Mit jeder erfolgten Kupplung nimmt die sterische Hinderung am verbleibenden Reaktionszentrum jedoch zu, sodass die höher substituierten Stufen zunehmend benachteiligt sind. Hinzu kommt die statistische Natur einer vierfachen Kupplung an einem einzigen Gerüst, bei der sich unvollständig umgesetzte Spezies anreichern, sowie konkurrierende Protodeboronierung des Boronsäureesters. Dieses Ergebnis stützt die BLEBS-Strategie, bei der die Funktionalisierung auf der Stufe der monomeren Kupplungsbausteine erfolgt: Eine einzelne Kupplung pro Monomer ist statistisch deutlich verlässlicher als die vierfache Umsetzung am vorgebildeten Tetramergerüst und umgeht dessen sterische wie statistische Limitierungen.



Schema 15: Selektive Bromierung von **15c** zu **16** mittels NBS und versuchte vierfache Suzuki-Kupplung zur nachträglichen 7-Funktionalisierung des Tetramergerüsts.

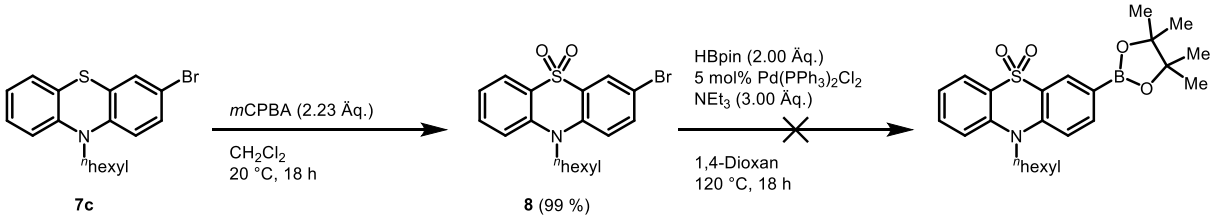
In einem weiteren Ansatz zur Erweiterung des Substratspektrums wurde die Oxidation der Schwefelatome in **15c** zum entsprechenden vierfachen Sulfon untersucht. Die Überführung der Thioetherbrücke in die Sulfongruppe verändert den elektronischen Charakter der Phenothiazineinheit grundlegend und ist zudem unmittelbar durch die Patentliteratur motiviert, in der *N*-verknüpfte Phenothiazin-*S*,*S*-dioxid-substituierte Silane als Matrixmaterialien für phosphoreszente OLEDs beansprucht werden.[41] Die Umsetzung von **15c** mit 3-Chlorperbenzoesäure im Überschuss in Dichlormethan bei 20 °C lieferte jedoch nicht das

angestrebte vierfache Sulfon. Massenspektrometrisch konnten lediglich Mono- und Disulfon-Derivate nachgewiesen werden, bei denen ein bzw. zwei der vier Phenothiazineinheiten zum Sulfon oxidiert wurden. Auch unter alternativen Oxidationsbedingungen – Wasserstoffperoxid in Eisessig unter Rückfluss – konnte keine vollständige Oxidation aller vier Phenothiazineinheiten erreicht werden (Schema 16).



Schema 16: Versuchte Oxidation von **15c** zum entsprechenden vierfachen Sulfon mittels 3-Chlorperbenzoesäure sowie Wasserstoffperoxid.

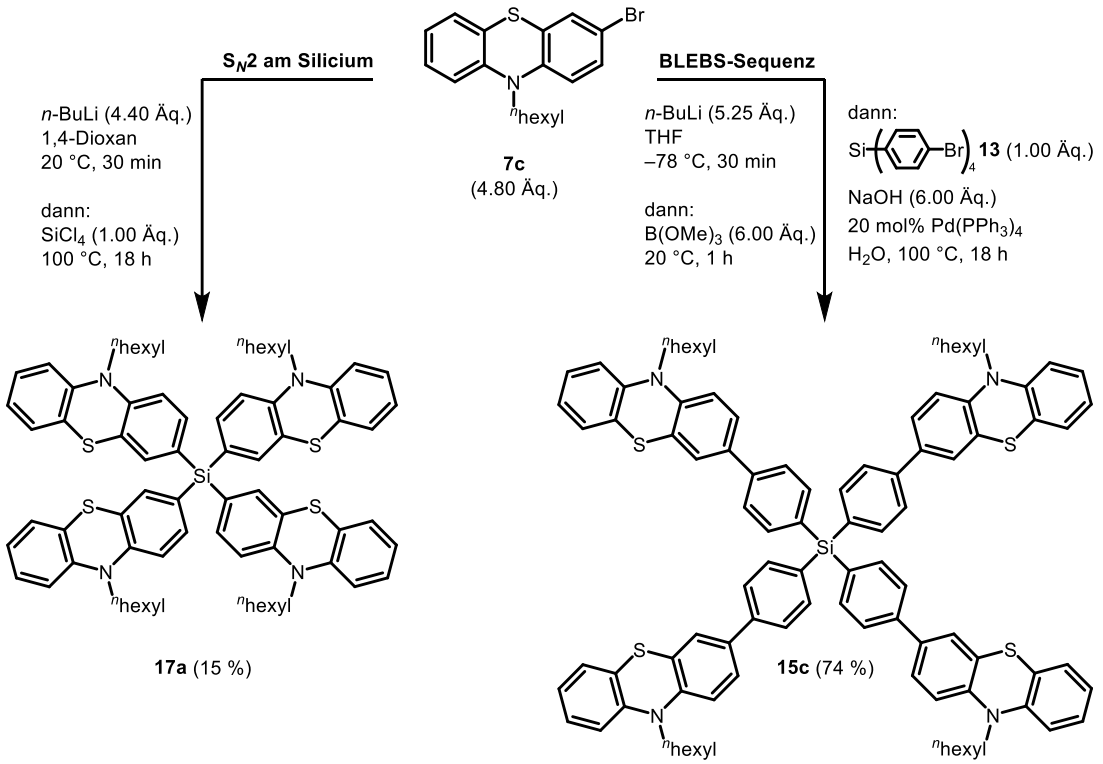
Da die direkte Oxidation am vorgebildeten Tetramergerüst nicht zum Ziel führte, wurde ein alternativer Zugang über das monomere Sulfon verfolgt. Die Oxidation von 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7c**) mit 3-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan bei 20 °C lieferte 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-5,5-dioxid (**8**) in quantitativer Ausbeute (99 %) (Schema 17). Für den anschließenden Aufbau der Tetramerstruktur über eine vierfache Kreuzkupplung mit Tetrakis(4-bromphenyl)silan (**13**) war zunächst die Überführung des Arylbromids **8** in den entsprechenden Boronsäureester erforderlich. Eine BLEBS-Sequenz war hierfür nicht anwendbar, da die Sulfongruppe unter den lithiierenden Bedingungen der Brom-Lithium-Austausch-Stufe nucleophil angegriffen wird. Stattdessen wurde die palladiumkatalysierte Masuda-Borylierung von **8** mit Pinakolboran unter Standardbedingungen untersucht. Unter den getesteten Bedingungen konnte jedoch kein Borylierungsprodukt nachgewiesen werden (Schema 17). Die Darstellung des C3-verknüpften Sulfon-Analogons der Tetrakis(phenothiazinyl)silane bleibt daher eine offene synthetische Herausforderung.



Schema 17: Oxidation von **7c** zum Sulfon **8** und versuchte Masuda-Borylierung von **8** zum entsprechenden Boronsäureester.

Neben der Variation am Phenothiazingerüst lässt sich strukturelle Diversität auch über das Linkermotiv zwischen Siliciumkern und Donoreinheit einführen. Der Ersatz des in **15** enthaltenen Phenylenlinkers erfordert jedoch alternative Synthesestrategien, die an die Konnektivität der jeweiligen Zielverbindung angepasst sind.

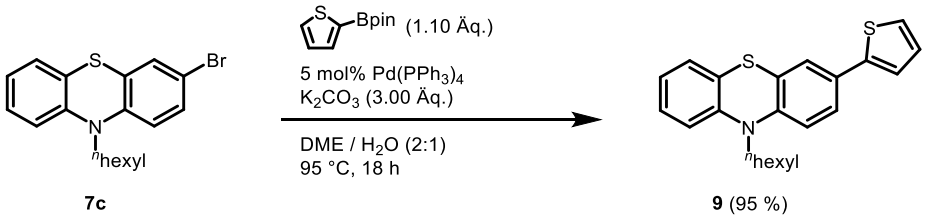
Ausgehend von 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7c**) wurde das direkt verknüpfte Tetramer **17a** über Brom-Lithium-Austausch und anschließende nucleophile Substitution an Siliciumtetrachlorid dargestellt (Schema 18). Die vergleichsweise niedrige Ausbeute von 15 % spiegelt die mit jeder weiteren Substitution zunehmende sterische Überfrachtung am Siliciumzentrum wider, die bei der direkten Si–C-Verknüpfung ohne abstandsschaffenden Linker besonders ausgeprägt ist und zur Anreicherung unvollständig substituierter Silane führt. Sie steht damit im deutlichen Kontrast zur höheren Ausbeute des phenylenverbrückten Tetramers **15c**, das über die BLEBS-Sequenz zugänglich ist und dessen Phenylenlinker den sterischen Anspruch am Siliciumzentrum zusätzlich verringert (Schema 18).



Schema 18: Synthese des direkt verknüpften Tetramers **17a** via nucleophiler Substitution an Siliciumtetrachlorid ausgehend von **7c**. Zum Vergleich: phenylenverbrücktes Referenztetramer **15c** via BLEBS-Sequenz.

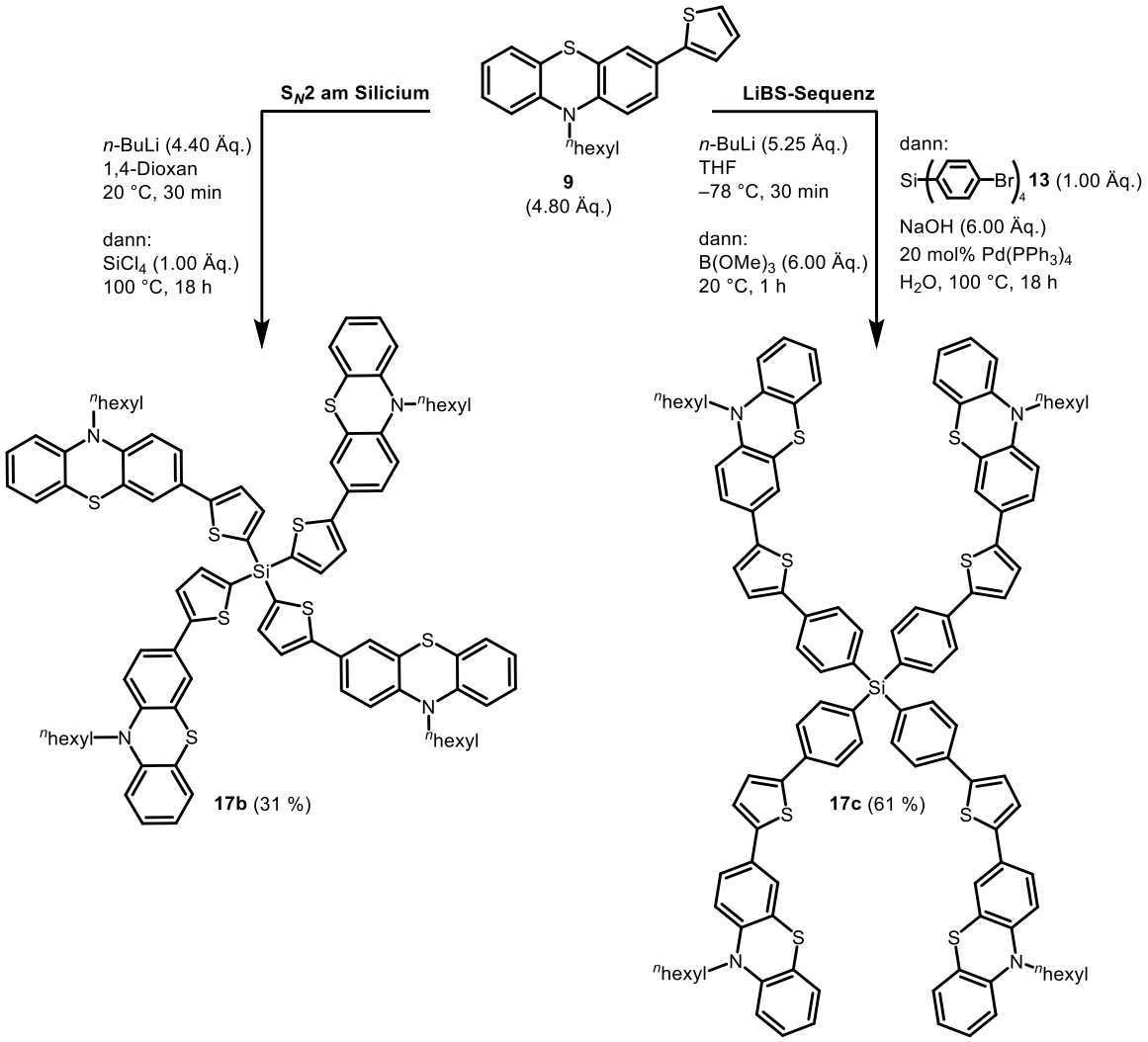
Für die Einführung thienylenhaltiger Linkermotive war zunächst die Darstellung einer geeigneten Thienylphenothiazin-Vorstufe erforderlich. Durch Suzuki-Kupplung ausgehend von 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7c**) konnte 10-Hexyl-3-(thiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin

(**9**) in sehr guter Ausbeute (95 %) erhalten werden (Schema 19).[152] Diese Verbindung diente als gemeinsame Vorstufe für den weiteren Aufbau der Silangerüste mit Thienylenlinker.



Schema 19: Synthese von 10-Hexyl-3-(thiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**9**) ausgehend von **7c** mittels Suzuki-Kupplung.

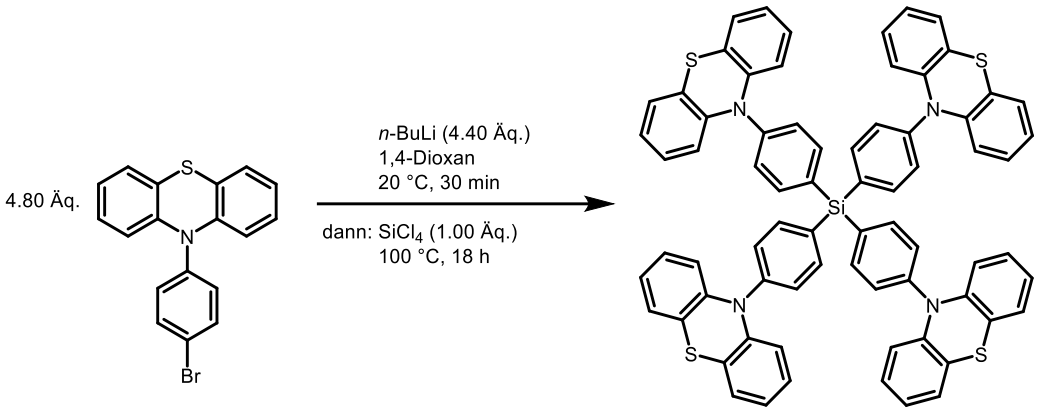
Die α-Position des Thiophensubstituenten ist aufgrund ihrer erhöhten Acidität – der Stabilisierung des entstehenden α-Carbanions durch den benachbarten Schwefel – gegenüber *n*-Butyllithium für eine regioselektive Lithiierung zugänglich. Auf dieser Basis lieferte die Lithiierung von **9**, gefolgt von nucleophiler Substitution an Siliciumtetrachlorid, das thienylenverbrückte Tetramer **17b** in 31 % Ausbeute (Schema 20). Die im Vergleich zu **17a** höhere Ausbeute ist konsistent mit dem geringeren sterischen Anspruch am Reaktionszentrum, den der Thienylenlinker vermittelt. Das Tetramer **17c** mit kombiniertem Phenylen-Thienylen-Linker wurde über eine LiBS-Sequenz[50] ausgehend von **9** und Tetrakis(4-bromphenyl)silan (**13**) dargestellt, die auf einer direkten Lithiierung der α-Position des Thiophens anstelle eines Halogen-Metall-Austauschs basiert und im weiteren Verlauf dem BLEBS-Protokoll entspricht (Schema 20). Die Ausbeute von 61 % ist vergleichbar mit den für die phenylenverbrückten Tetramere **15** erhaltenen Werten und steht im Einklang mit dem analogen Reaktionsmechanismus bei gleichzeitig reduzierten sterischen Einschränkungen gegenüber **17a** und **17b**.



Schema 20: Synthese der linkermodifizierten Tetramere **17b** (Thienylen) und **17c** (Phenylen-Thienylen) ausgehend von **9** via nucleophiler Substitution bzw. LiBS-Sequenz.

Um den Einfluss der Verknüpfungsposition systematisch bewerten und einen direkten Vergleich mit der Patentliteratur ziehen zu können, wurde das *N*-verknüpfte Tetramer **18** als dritte Referenzverbindung neben dem C3-verknüpften **15c** und dem C1-verknüpften **15r** dargestellt (Schema 21). Ausgehend von 10-(4-Bromphenyl)-10*H*-phenothiazin (**7s**) konnte **18** über Brom-Lithium-Austausch und nucleophile Substitution an Siliciumtetrachlorid in 56 % Ausbeute erhalten werden. Verbindung **18** ist literaturbekannt,[41] wurde hier jedoch nach einem alternativen Verfahren (analog zu **17a**) synthetisiert. Die im Vergleich zu **17a** (15 %) deutlich höhere Ausbeute unter identischen Reaktionsbedingungen lässt sich auf die günstigere sterische Situation bei der nucleophilen Substitution am Silicium zurückführen: Während bei **18** ein schlankes, am Phenylring lithiiertes Aryllithium ans Siliciumzentrum herangeführt wird, dessen Phenothiazineinheit über die Phenylenbrücke auf Abstand gehalten wird, muss bei **17a** das raumerfüllende Phenothiazin-3-yllithium direkt an das Silicium geknüpft

werden – ein Unterschied, der sich besonders bei der vierten Substitution am bereits dreifach belegten Siliciumzentrum auswirkt. Die systematische Gegenüberstellung der drei Verknüpfungspositionen (C3, C1, *N*) auf einem identischen tetraedrischen Siliciumgerüst ermöglicht eine unmittelbare Bewertung ihres Einflusses auf die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften und wird in den folgenden Kapiteln diskutiert.



7s **18** (56 %)

Schema 21: Synthese des *N*-verknüpften Tetramers **18** via nucleophiler Substitution an Siliciumtetrachlorid ausgehend von **7s**.

Zusammenfassend konnte über die modulare Kombination dreier komplementärer Synthesestrategien – BLEBS-Sequenz, LiBS-Sequenz und nucleophile Substitution an Siliciumtetrachlorid – eine strukturell diverse Bibliothek siliciumzentrierter Phenothiazin-Tetramere aufgebaut werden. Die systematische Variation erstreckt sich über fünf unabhängige Strukturparameter: den *N*-Substituenten (**15a**–**f**), den 7-Substituenten (**15g**–**n**), den 2-Substituenten (**15o**–**q**), das Linkermotiv (**15c**, **17a**–**c**) und die Verknüpfungsposition am Phenothiazingerüst (**15c**, **15r**, **18**). Die hierfür benötigten acht literaturunbekannten Kupplungsbausteine **7g**–**n** wurden ebenfalls über die BLEBS-Sequenz zugänglich gemacht. Die strukturelle Charakterisierung der dargestellten Verbindungsbibliothek, einschließlich der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eines repräsentativen Vertreters der Serie, wird im folgenden Abschnitt behandelt.

3.3.3 Strukturaufklärung

Die vollständige Strukturaufklärung der Tetrakis(phenothiazinyl)silane **15**–**17** erfolgte mittels ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- und DEPT-135-Spektroskopie sowie zweidimensionaler NMR-Experimente (HSQC, HMBC, COSY). Ergänzend wurden die Verbindungen infrarotspektroskopisch, massenspektrometrisch (MALDI-TOF) und elementaranalytisch identifiziert.

Darüber hinaus konnte die Molekülstruktur von Verbindung **15a** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei bestätigt werden,[159] und dient hierbei als Repräsentant für die Substanzklasse der Tetrakis(phenothiazinyl)silane. Verbindung **15a** ist das einzige Derivat der Serie, das für die Einkristallzucht geeignet ist, was auf die vergleichsweise geringe konformative Flexibilität des kompakten *N*-Methylsubstituenten gegenüber den längeren Alkylgruppen der übrigen Derivate der Serie zurückzuführen ist.

Gelbe, nadelförmige Kristalle von **15a** kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ (a = b = 29.1639(3) Å, c = 14.4520(2) Å, Z = 8). Die Molekülstruktur offenbart eine konformativ verdrillte Anordnung (Abbildung 16A). Der Phenylenlinker ist um 26.05(8)° gegenüber dem an das 1,4-Thiazinfragment anellierten Benzolring verdrillt, was eine moderate Interring-Torsion anzeigt. Der Phenothiazinkern nimmt die charakteristische Schmetterlingsgeometrie in einer *extra*-gefalteten Orientierung ein,[160, 161] mit einem Faltungswinkel von 145.67(9)°. Dieser Wert stimmt eng mit dem für *N*-Methylphenothiazin berichteten Faltungswinkel (143.7°) überein.[162] Die *extra*-gefaltete Orientierung ist mit einer nur geringen Pyramidalisierung am Stickstoff verbunden, wie die nahezu trigonal-planare Bindungswinkelsumme ($\Sigma\angle$N = 353.95(8)°, vgl. idealer sp^2-Wert von 360°) belegt. Dies ist konsistent mit einer signifikanten π-Delokalisierung über das Phenothiazingerüst. Insgesamt entsprechen die Bindungsmetriken und konformativen Merkmale der Phenothiazineinheit weitgehend denen des unsubstituierten *N*-Methylphenothiazins, was darauf hindeutet, dass der Einbau in das tetraedrische Silangerüst die intrinsische elektronische Struktur der Donoreinheit nicht wesentlich beeinflusst. Das Siliciumzentrum nimmt eine im Wesentlichen unverzerrte tetraedrische Geometrie ein, wie der mittlere C–Si–C-Winkel von 110.6(9)° belegt. Diese nahezu ideale tetraedrische Anordnung ermöglicht eine sterisch ungehinderte räumliche Disposition der vier 4-(10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenylsubstituenten.

Die Kristallpackung zeigt keine ausgeprägten π-Stacking-Wechselwirkungen oder andere gerichtete Kurzabstandskontakte, was darauf hindeutet, dass die sterische Abschirmung durch die tetraedrisch angeordneten Substituenten kofaziale Chromophor-Wechselwirkungen effektiv verhindert (Abbildung 16A). Eine quantitative Bestätigung liefert die Hirshfeld-Oberflächenanalyse (Abbildung 16B).[163-166] Die Aufschlüsselung der intermolekularen Kontaktbeiträge zeigt eine klare Dominanz von H···H-Kontakten (47.8 %), gefolgt von C···H-

Kontakten (22.8 %) und S···H-Kontakten (4.7 %). N···H- und Si···H-Kontakte tragen mit 0.8 % bzw. 0.0 % nur marginal bei. π···π-, S···π- oder andere gerichtete Wechselwirkungen sind nicht nachweisbar. Die Abwesenheit signifikanter intermolekularer Chromophorkopplung im Festkörper ist konsistent mit dem Erhalt nennenswerter Fluoreszenzquantenausbeuten im Festkörper, die in den folgenden Kapiteln diskutiert werden.

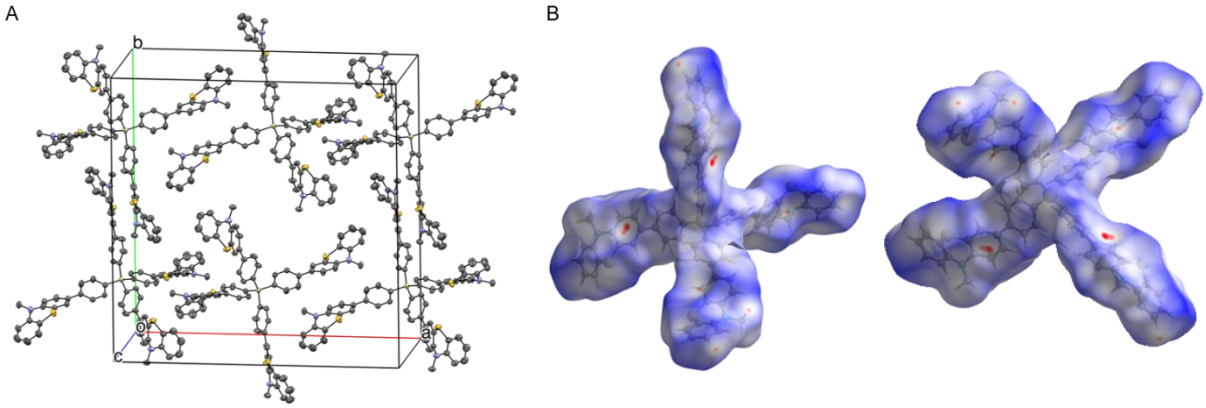


Abbildung 16: A: Darstellung der Packung von **15a** im Einkristall mit thermischen Ellipsoiden bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. B: Hirshfeld-Oberfläche von **15a**, abgebildet mit der d_{norm}-Eigenschaft. Rote Bereiche kennzeichnen die kürzesten, blaue die weitesten intermolekularen Kontakte.[163-166]

Im Folgenden wird die NMR-spektroskopische Strukturaufklärung für die Substanzklasse repräsentativ an Verbindung **15c** vorgenommen, deren *N*-Hexylsubstituent das für die Mehrzahl der Tetramere gemeinsame Strukturmerkmal darstellt und damit die repräsentativste Verbindung der Serie ist. Aufgrund der vierfachen Symmetrie des Moleküls um das tetraedrische Siliciumzentrum sind alle vier Arme chemisch äquivalent. Die Signale der jeweils entsprechenden Protonen überlagern sich daher vollständig, sodass im ^{1}H-NMR-Spektrum lediglich 15 Signale zu erwarten sind – neun im aromatischen und sechs im aliphatischen Bereich. Das Phenothiazin weist zwei chemisch unterschiedliche aromatische Ringe auf – Ring A (C3-substituiert) und Ring B (unsubstituiert) – deren Differenzierung eine zentrale Herausforderung der Zuordnung darstellt. Die Zuordnung erfolgt entlang des Bindungspfads vom Siliciumzentrum über den Phenylenlinker zum Phenothiazinmotiv und wird im Folgenden anhand der Labels H-1 bis H-15 diskutiert.

Im Tieffeldbereich des Spektrums erscheinen zwei Dubletts bei δ 7.68 (H-1, $^{3}J_{HH}$ = 6.6 Hz, 8H) und δ 7.62 (H-2, $^{3}J_{HH}$ = 6.7 Hz, 8H), die dem *para*-disubstituierten Phenylenlinker zugeordnet werden. Die gegenseitige vicinale Kopplung beider Protonensätze wird durch eine COSY-Korrelation bestätigt. Die Unterscheidung von H-1 und H-2 gelingt über das HMBC-Spektrum: Beide Signale zeigen Fernkorrelationen zum quartären Kohlenstoffkern C-1 bei δ 133.7 (C-*ipso* zu Si), wobei H-2 (δ 7.62) eine stärkere ^{3}J-Korrelation und H-1 (δ 7.68) eine etwas

schwächere ^{2}J-Korrelation aufweist. Die direkte Nachbarschaft von H-1 zu C-1 belegt dessen Zuordnung als *ortho*-ständig zum Siliciumzentrum. Gestützt wird diese Zuordnung durch die ausgeprägte Tieffeldverschiebung des direkt gebundenen Kohlenstoffkerns C-2 (δ 137.9), die für die unmittelbare Nachbarschaft zum elektropositiven Siliciumzentrum charakteristisch ist. Die Verknüpfung des Phenylenlinkers mit dem Phenothiazin wird ebenfalls durch das HMBC-Spektrum bewiesen: H-2 (δ 7.62) zeigt eine ^{3}J-Fernkorrelation zum quartären Kohlenstoffkern C-8 bei δ 136.1, was die regiochemische Anbindung des Linkers an die C3-Position des Phenothiazins zweifelsfrei belegt. Ergänzend zeigt H-1 (δ 7.68) eine ^{3}J-Fernkorrelation zum quartären Kohlenstoffkern C-4 bei δ 142.3 (Phenylenlinker, C-*ipso* zu PTZ), was die Konnektivität des Linkers von beiden Seiten bestätigt.

Die Zuordnung der Phenothiazin-Protonen erfordert die Differenzierung von Ring A und Ring B, die durch das COSY-Experiment gelingt. Ring A trägt drei aromatische Protonen (H-3, H-4, H-5), Ring B vier (H-6, H-7, H-8, H-9). Die Vierfach-Kopplungskette von Ring B stellt dabei das diagnostische Alleinstellungsmerkmal dar, das keine andere Teilstruktur im Molekül zeigt. In Ring A erscheint H-4 bei δ 7.46 als Dublett von Dubletts ($^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.8 Hz, 4H). Die vicinale Kopplungskonstante von 8.4 Hz belegt die Nachbarschaft zu H-3, die ^{4}J-Fernkopplung von 1.8 Hz die *meta*-Kopplung zu H-5. Die COSY-Korrelation von H-4 zu H-3 bei δ 7.01 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, 4H) bestätigt deren vicinale Nachbarschaft in Ring A. Die Zuordnung von H-3 zur Position benachbart zur *N*-Ringverknüpfung C-5 wird durch die hochfeldverschobene Lage von δ 7.01 gestützt, die mit dem +M-Effekt des Stickstoffs konsistent ist. Bei δ 7.42 erscheint ein scheinbares Singulett (H-5, 4H), das dem isolierten Proton zwischen den beiden quartären Kohlenstoffkernen C-8 (Verknüpfungsposition) und C-10 (*S*-Ringverknüpfung) zugeordnet wird. Die ^{4}J-Fernkopplung zu H-4 ist im 1D-Spektrum nicht aufgelöst, wird jedoch durch die COSY-Korrelation zwischen δ 7.42 und δ 7.46 zweifelsfrei belegt. Die Singulettstruktur von H-5 ist diagnostisch für die C3-Substitution des Phenothiazins, da dieses Proton aufgrund seiner Lage zwischen zwei quartären Kohlenstoffkernen keinen vicinalen Kopplungspartner besitzt. Die Zuordnung der Ring-B-Protonen H-6 bis H-9 gelingt über die im COSY-Spektrum nachgewiesene durchgehende Vier-Protonen-Kopplungskette, die den unsubstituierten Charakter dieses Rings bestätigt und das diagnostische Alleinstellungsmerkmal gegenüber Ring A darstellt. Das Signal bei δ 7.09 (H-6, d, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, 4H) wird der Position benachbart zur *S*-Ringverknüpfung C-11 zugeordnet. Die COSY-Korrelation von H-6 zu δ 6.87 (H-7, t, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, 4H) belegt die vicinale Nachbarschaft. Die Triplettaufspaltung von H-7 resultiert aus der Kopplung zu den beiden benachbarten Protonen H-6 und H-8 und identifiziert dieses Signal als zentrale Position im Ringsystem. Bei δ 7.10–7.15 erscheint ein Multiplett (H-8, 4H), dessen COSY-Korrelationen sowohl zu H-7 (δ 6.87) als auch zu H-9 (δ 6.95) die Kettenfortsetzung bestätigen. Das Signal bei δ 6.95 (H-9, d, $^{3}J_{HH}$ = 8.2 Hz, 4H) wird der Position benachbart zur *N*-Ringverknüpfung C-16 zugeordnet. Die hochfeldverschobene Lage

ist konsistent mit der Abschirmung durch den +M-Effekt des benachbarten Stickstoffs und zeigt eine auffällige Analogie zu H-3 in Ring A (δ 7.01), das ebenfalls eine *N*-benachbarte Position besetzt. Eine zusätzliche, sehr schwache COSY-Korrelation zwischen H-9 (δ 6.95) und H-7 (δ 6.87) wird beobachtet, die einer ^4J-Fernkopplung über den Ring zugeordnet wird.

Im aliphatischen Bereich erscheint bei δ 3.93 ein Triplett (H-10, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 8H), das den *N*-ständigen Methylenprotonen der Hexylkette zugeordnet wird. Die charakteristische Tieffeldverschiebung im Vergleich zu den übrigen Methylengruppen ist auf den Elektronenzug des benachbarten Stickstoffs zurückzuführen. Die HMBC-Korrelationen von H-10 zu den quartären Kohlenstoffkernen C-5 bei δ 146.1 und C-16 bei δ 146.2 (beide *N*-Ringverknüpfungen) beweisen die *N*-Alkylierung und verknüpfen gleichzeitig die beiden Phenothiazinringe über das gemeinsame Stickstoffzentrum. Die COSY-Korrelation zu δ 1.82 (H-11, quint, 8H) bestätigt die Kettenfortsetzung. Die weiteren Methylensignale bei δ 1.47 (H-12, quint, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 8H) und δ 1.27–1.36 (H-13/H-14, m, 16H) sowie das terminale Methylsignal bei δ 0.84–0.91 (H-15, m, 12H) vervollständigen die Hexylkette.

Die vollständige ^{1}H-NMR-Zuordnung ist in Abbildung 17 zusammen mit der Strukturformel und dem zugehörigen Lokantensatz dargestellt.

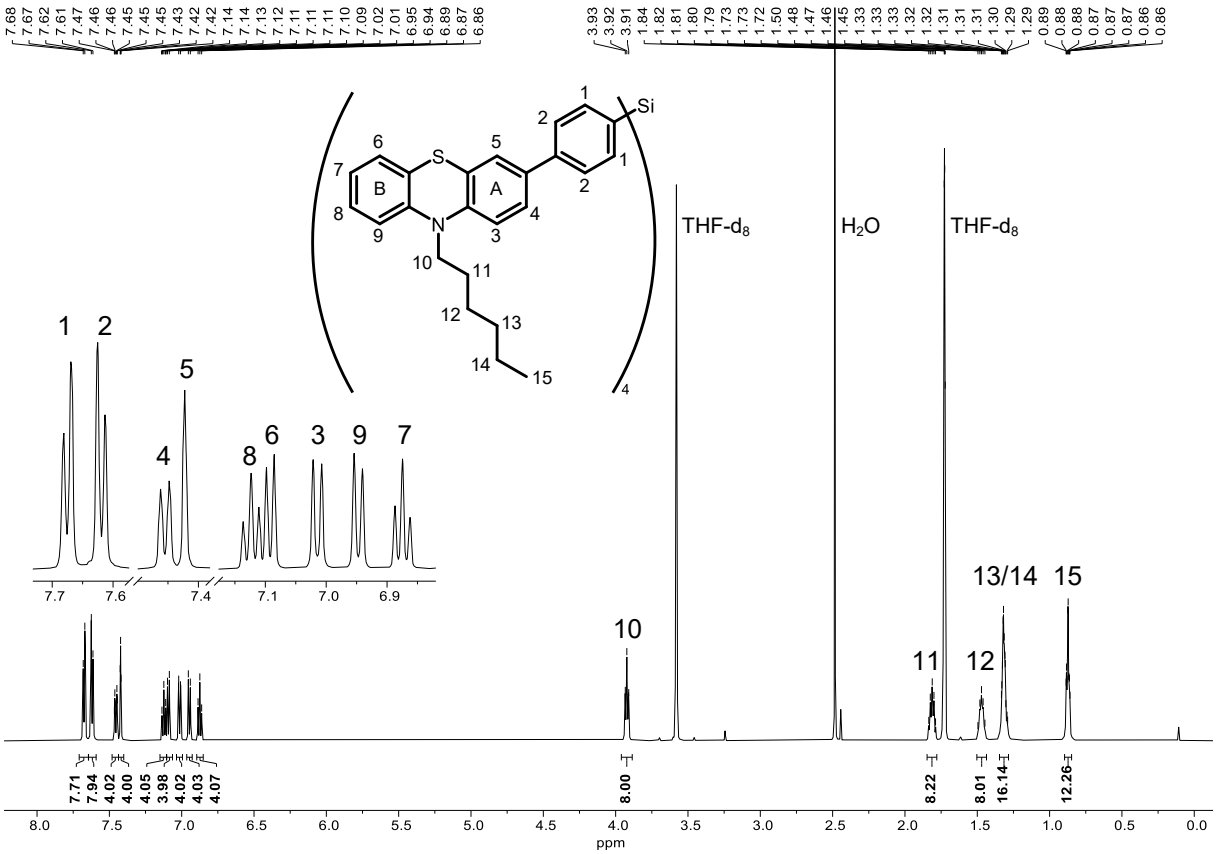


Abbildung 17: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von Verbindung **15c** mit Signalzuordnung gemäß Lokantensatz H-1 bis H-15.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum werden in Übereinstimmung mit der vierfachen Molekülsymmetrie insgesamt 22 Signale beobachtet – 16 im aromatischen und sechs im aliphatischen Bereich – die gemäß dem Lokantensatz C-1 bis C-22 entlang des Bindungspfads vom Siliciumzentrum über den Phenylenlinker zum Phenothiazinmotiv zugeordnet werden. Das DEPT-135-Experiment differenziert dabei neun aromatische CH-Signale mit positiver Phase, fünf CH_2-Signale mit negativer Phase und ein CH_3-Signal mit positiver Phase von sieben signallosen quartären Kohlenstoffkernen. Zwei Paare aromatischer CH-Signale sind im ^{13}C-Spektrum nicht aufgelöst, können jedoch über das HSQC-Experiment durch ihre unterschiedlichen ^{1}H-Korrelationen eindeutig differenziert werden.

Das Signal bei δ 133.7 (C-1) wird dem *ipso*-Kohlenstoffkern des Phenylenlinkers direkt am Siliciumzentrum zugeordnet. Im DEPT-135-Spektrum ist dieses Signal abwesend, was den quartären Charakter bestätigt. Die Zuordnung wird durch das HMBC-Spektrum gestützt, in dem eine starke Fernkorrelation von H-2 (δ 7.62, ^{3}J) sowie eine etwas schwächere Korrelation von H-1 (δ 7.68, ^{3}J) zu diesem Kohlenstoffkern beobachtet wird. Bei δ 137.9 erscheint das Signal von C-2 (CH), das den *ortho*-ständigen Kohlenstoffkernen H-1 des siliciumgebundenen Rings zugeordnet wird. Die HSQC-Korrelation zu H-1 bei δ 7.68 belegt die direkte Bindung. Die vergleichsweise hohe ^{13}C-Verschiebung ist charakteristisch für aromatische Kohlenstoffkerne in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem Siliciumzentrum. Das Signal bei δ 126.8 (C-3, CH) wird über die HSQC-Korrelation zu H-2 (δ 7.62) den Kohlenstoffkernen des Phenylenlinkers in *ortho*-Position zum Phenothiazin zugeordnet. Dieses Signal überlagert im ^{13}C-Spektrum mit C-7, wird jedoch im HSQC durch die klar getrennten ^{1}H-Korrelationen bei δ 7.62 (H-2) und δ 7.46 (H-4) eindeutig differenziert. Bei δ 142.3 erscheint das quartäre Signal C-4, das der Verknüpfungsposition des Phenylenlinkers zum Phenothiazin zugeordnet wird. Im HMBC-Spektrum zeigt dieses Signal eine Fernkorrelation zu H-1 (δ 7.68, ^{3}J). Die Konnektivität vom Linker zum Phenothiazin wird durch das quartäre Signal bei δ 136.1 (C-8) belegt, das der Verknüpfungsposition des Phenothiazins zum Linker zugeordnet wird. Die HMBC-Fernkorrelation von H-2 (δ 7.62, ^{3}J) zu diesem Kohlenstoffkern beweist die regiochemische Anbindung des Linkers an die C3-Position und stellt damit die zentrale strukturchemische Information der gesamten Zuordnung dar.

Die Zuordnung der Phenothiazin-Kohlenstoffkerne erfordert die systematische Differenzierung von Ring A (C3-substituiert) und Ring B (unsubstituiert), die durch die Kombination aus HSQC und HMBC gelingt. In Ring A wird das quartäre Signal bei δ 146.1 (C-5) der *N*-Ringverknüpfung in Ring A zugeordnet. Im HMBC-Spektrum zeigt dieses Signal Fernkorrelationen zu H-4/H-5 (δ 7.46/7.42, Ring-A-Protonen) sowie zu H-10 (δ 3.93, NCH_2, ^{3}J über Stickstoff), was die *N*-Alkylierung beweist. Das Signal bei δ 116.7 (C-6, CH) wird über die HSQC-Korrelation zu H-3 (δ 7.01) dem Kohlenstoffkern in direkter Nachbarschaft zur *N*-Ringverknüpfung C-5

zugeordnet. Die hochfeldverschobene Lage ist konsistent mit dem +M-Effekt des Stickstoffs. Das Signal bei δ 126.8 (C-7, CH) wird über die HSQC-Korrelation zu H-4 (δ 7.46) zugeordnet und überlagert im ^{13}C-Spektrum mit C-3 des Phenylenlinkers – die Differenzierung beider Signale gelingt ausschließlich über das HSQC-Experiment, das zwei klar getrennte Kreuzsignale auf der ^{1}H-Achse zeigt. Bei δ 126.5 erscheint das Signal C-9 (CH), das über die HSQC-Korrelation zu H-5 (δ 7.42) dem isolierten Kohlenstoffkern zwischen der Verknüpfungsposition C-8 und der *S*-Ringverknüpfung C-10 zugeordnet wird. Die Trennung dieses Signals vom benachbarten quartären Kohlenstoffkern C-10 bei δ 126.5 gelingt über das DEPT-135-Experiment: C-9 erscheint mit positiver Phase (CH), C-10 ist abwesend (Cquart). Das quartäre Signal bei δ 126.5 (C-10) wird der *S*-Ringverknüpfung in Ring A zugeordnet. Im HMBC-Spektrum zeigt dieses Signal eine Fernkorrelation zu H-3 (δ 7.01, Ring A). Das quartäre Signal bei δ 125.7 (C-11) wird der *S*-Ringverknüpfung in Ring B zugeordnet. Die Unterscheidung beider *S*-Ringverknüpfungen gelingt über das HMBC-Korrelationsmuster: C-10 korreliert ausschließlich mit Ring-A-Protonen (H-3), während C-11 Korrelationen zu den Ring-B-Protonen H-9 (δ 6.95) und H-7 (δ 6.87) zeigt. Diese selektive Zuordnung zu den jeweiligen Ringprotonen belegt die korrekte Differenzierung beider *S*-verbrückter Ringverknüpfungen. In Ring B wird das Signal bei δ 128.2 (C-12, CH) über die HSQC-Korrelation zu H-6 (δ 7.09) dem Kohlenstoffkern benachbart zur *S*-Ringverknüpfung C-11 zugeordnet. Das Signal bei δ 123.3 (C-13, CH) wird über die HSQC-Korrelation zu H-7 (δ 6.87) zugeordnet. Bei δ 128.2 erscheint ferner das Signal C-14 (CH), das über die HSQC-Korrelation zu H-8 (δ 7.10–7.15) zugeordnet wird. C-12 und C-14 überlagern im ^{13}C-Spektrum bei identischer chemischer Verschiebung, werden jedoch im HSQC durch ein charakteristisch elongiertes Kreuzsignal identifiziert, das sich über beide ^{1}H-Bereiche (δ 7.09 und 7.10–7.15) erstreckt. Das Signal bei δ 116.5 (C-15, CH) wird über die HSQC-Korrelation zu H-9 (δ 6.95) dem Kohlenstoffkern in direkter Nachbarschaft zur *N*-Ringverknüpfung C-16 zugeordnet. Die hochfeldverschobene Lage zeigt eine auffällige Analogie zu C-6 in Ring A (δ 116.7), da beide Kohlenstoffkerne benachbart zum Stickstoff stehen und in vergleichbarem Maße durch dessen +M-Effekt abgeschirmt werden. Das quartäre Signal bei δ 146.2 (C-16) wird der *N*-Ringverknüpfung in Ring B zugeordnet. Die Differenzierung der beiden *N*-Ringverknüpfungen C-5 (δ 146.1) und C-16 (δ 146.2) gelingt über ihre HMBC-Korrelationsmuster: Beide Signale zeigen Fernkorrelationen zu H-10 (δ 3.93, NCH_2, ^{3}J über Stickstoff), was die *N*-Alkylierung beweist und beide Ringverknüpfungen über das gemeinsame Stickstoffzentrum verknüpft. Die Unterscheidung gelingt über die zusätzlichen Korrelationen: C-5 (δ 146.1) korreliert mit Ring-A-Protonen (H-4/H-5, δ 7.46/7.42), während C-16 (δ 146.2) Korrelationen zu Ring-B-Protonen (H-8/H-6, δ 7.10–7.15/7.09) zeigt.

Im aliphatischen Bereich werden sechs Signale beobachtet, die über HSQC-Korrelationen den Kohlenstoffkernen der *N*-Hexylkette zugeordnet werden: δ 48.2 (C-17, NCH_2), δ 28.0 (C-18,

NCH_2CH_2), δ 27.6 (C-19, CH_2), δ 32.6 und 23.7 (C-20/C-21, CH_2) sowie δ 14.5 (C-22, CH_3). Die ausgeprägte Tieffeldverschiebung von C-17 gegenüber den übrigen Methylengruppen ist auf den Elektronenzug des benachbarten Stickstoffs zurückzuführen.

Zusammenfassend konnten alle 22 ^{13}C-Signale – neun aromatische CH, sieben quartäre Kohlenstoffkerne, fünf CH_2 und ein CH_3 – durch die Kombination aus DEPT-135, HSQC, HMBC und relativer Intensitätsanalyse widerspruchsfrei zugeordnet werden. Zwei Paare aromatischer CH-Signale (C-3/C-7 bei δ 126.8 sowie C-12/C-14 bei δ 128.2) sind im eindimensionalen ^{13}C-Spektrum nicht aufgelöst, konnten jedoch über das HSQC-Experiment durch ihre unterschiedlichen ^{1}H-Korrelationen eindeutig differenziert werden. Insbesondere die HMBC-Fernkorrelation von H-2 zu C-8 bei δ 136.1 belegt die regiochemische Anbindung des Phenylenlinkers an die C3-Position des Phenothiazins, und die selektive Zuordnung der Ring-A- und Ring-B-Korrelationen zu den jeweiligen *S*- und *N*-Ringverknüpfungen bestätigt die Konnektivität des Gesamtmoleküls.

Die vollständige ^{13}C-NMR-Zuordnung ist in Abbildung 18 zusammen mit der Strukturformel und dem zugehörigen Lokantensatz dargestellt.

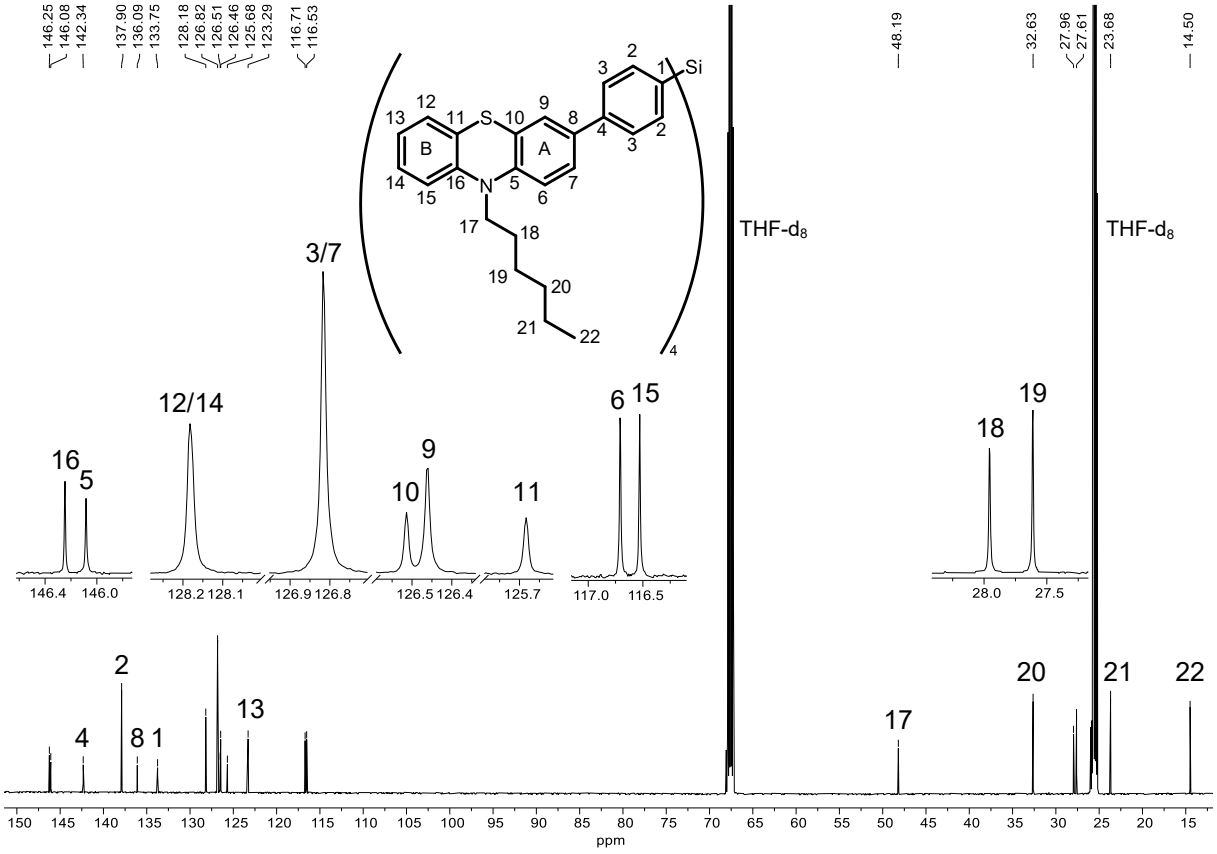


Abbildung 18: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, T = 298 K) von Verbindung **15c** mit Signalzuordnung gemäß Lokantensatz C-1 bis C-22.

3.3.4 Elektrochemische Eigenschaften

Die elektrochemischen Eigenschaften der Tetrakis(phenothiazinyl)silane wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht (Tabelle 1). Die Messungen erfolgten unter den im Experimentalteil beschriebenen Bedingungen in Dichlormethan und wurden gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar referenziert.

Für alle untersuchten Verbindungen wird mindestens eine einzelne, klar ausgeprägte und vollständig reversible Oxidationswelle beobachtet, konsistent mit vier nahezu entarteten, phenothiazinzentrierten Einelektronenoxidationen, die auf der Zeitskala der Cyclovoltammetrie nicht aufgelöst werden. Dieses Verhalten spiegelt die schwache elektronische Kommunikation zwischen den redoxaktiven Untereinheiten über das elektronisch isolierende tetraedrische Siliciumzentrum wider, sodass die Oxidation einer Phenothiazineinheit das Oxidationspotential der verbleibenden drei nicht signifikant beeinflusst. Das apparente Formalpotential $E_0^{0/+4}$ kann daher als Näherung der mittleren Einelektronenoxidationsenergie der individuellen Phenothiazinuntereinheiten interpretiert werden. Die Reversibilität wird für alle Verbindungen durch scanratenabhängige Messungen (100–1000 mV s^{-1}) bestätigt, die eine lineare Abhängigkeit der Peakströme von der Quadratwurzel der Scanrate zeigen. Die ersten Oxidationspotentiale erstrecken sich in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster und der elektronischen Natur des Phenothiazingerüsts über einen Bereich von +0.17 bis +0.42 V.

Tabelle 1: Elektrochemische Eigenschaften der Tetrakis(phenothiazinyl)silane **15**, **17** und **18**.

	Tetramer	$E_0^{0/+4}$ / V [a]	$E_0^{+4/+8}$ / V [a]	K_c [b]
10-Position	**15a**	0.29	–[c]	–
	15b	0.32	–[c]	–
	15c[d]	0.28	–[c]	–
	15d[d]	0.32	–[c]	–
	15e	0.32	–[c]	–
	15f	0.23	–[c]	–
7-Position	**15g**	0.30	–[c]	–
	15h	0.26	–[c]	–
	15i	0.25	–[c]	–
	15j	0.24	–[c]	–
	15k[d]	0.23	0.88	$8.97 \cdot 10^{10}$
	15l	0.22	0.83	$2.42 \cdot 10^{10}$
	15m	0.21	0.80	$9.99 \cdot 10^{9}$
	15n	0.17	0.35	$1.08 \cdot 10^{3}$
2-/1-Position	**15o**	0.22	–[c]	–
	15p	0.18	–[c]	–
	15q	0.21	–[c]	–
	15r	0.42	–[c]	–
Linker	**17a**[d]	0.32	–[c]	–
	17b	0.28	–[c]	–

	17c	0.19	–[c]	–
***N*-Position**	**18**[e]	0.29	–[c]	–

[a] Gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF_6], Pt-Arbeits-, Pt-Gegen- und Ag/AgCl-Referenzelektrode, ν = 100 mV s^{-1}, referenziert gegen Fc/Fc$^+$ = 0 V. [b] Apparente Komproportionierungskonstante $K_c = 10^{\frac{E_0^{+4/+8} - E_0^{0/+4}}{0.058\ V}}$. [c] Außerhalb des Messbereichs. [d] Die Daten der Verbindungen **15c**, **15d**, **15k** und **17a** wurden der eigenen Masterarbeit entnommen.[87] [e] Verbindung **18** ist literaturbekannt,[41] wurde hier jedoch erstmals charakterisiert.

Die Modifikation der Alkylkette (**15a**–**d**) resultiert in nur minimalen Änderungen des Oxidationspotentials (+0.28 bis +0.32 V), konsistent mit dem vergleichbaren induktiven Charakter gesättigter Substituenten. Ein ähnlich hohes Oxidationspotential wird für das *N*-Benzylderivat **15e** (+0.32 V) beobachtet, bei dem der Methylenspacer den aromatischen Ring effektiv vom freien Elektronenpaar des Stickstoffs entkoppelt. Im Gegensatz dazu weist Verbindung **15f**, die eine 4-Methoxyphenylgruppe (Anisyl) an der 10-Position und einen 4-Fluorphenylsubstituenten an der 7-Position trägt, das niedrigste Oxidationspotential innerhalb dieser Serie auf (+0.23 V). Das beobachtete Oxidationspotential von **15f** reflektiert somit einen kombinierten Beitrag beider Substituenten. Ein direkter Vergleich mit der 7-fluorphenylsubstituierten Referenzverbindung **15i** (+0.25 V), die eine Hexylgruppe an der 10-Position trägt, zeigt, dass der zusätzliche Austausch von *N*-Hexyl gegen *N*-Anisyl eine weitere kathodische Verschiebung von 20 mV bewirkt.

Zur Untersuchung der elektronischen Feinabstimmung über die 7-Position wurde eine Serie von Derivaten mit elektronisch diversen Aryl- und Heteroarylgruppen untersucht (**15g**–**n**). Die Oxidationspotentiale erstrecken sich über einen Bereich von +0.17 bis +0.30 V, wie die Cyclovoltammogramme der beiden elektronischen Grenzfälle **15g** und **15n** exemplarisch veranschaulichen (Abbildung 19A) und offenbaren eine klare Struktur-Eigenschafts-Beziehung: Elektronenschiebende Substituenten wie Methyl (**15k**, +0.23 V) oder Methoxy (**15l**, +0.22 V) senken das Oxidationspotential, während elektronenziehende Gruppen wie Chlor (**15h**, +0.26 V) oder Trifluormethyl (**15g**, +0.30 V) das Potential anodisch verschieben. Zur Identifizierung des geeignetsten elektronischen Deskriptors wurde $E_0^{0/+4}$ mit mehreren etablierten Hammett-Substituentenkonstanten korreliert, darunter σ_p, σ_p^+ und σ_p^- sowie die Swain–Lupton-Einzelkomponenten-Parameter für Feld- (F) und Resonanzeffekte (R).[167] Die beste Korrelation wird mit σ_p erhalten (R^2 = 0.985), die Regression folgt der Gleichung $E_0^{0/+4}$ = 0.100 V · σ_p + 0.245 V (Abbildung 19B). Demgegenüber liefern σ_p^- (R^2 = 0.972) und σ_p^+ (R^2 = 0.908) zunehmend schlechtere Anpassungen. Die rein induktiven (F) und rein resonanzbasierten (R) Deskriptoren ergeben keine zufriedenstellenden Korrelationen, was darauf hindeutet, dass weder Feld- noch Resonanzeffekte allein den beobachteten Trend erklären. Die Überlegenheit von σ_p ist konsistent mit der strukturellen Anordnung der 7-

substituierten Serie, in der die elektronisch variierten Substituenten die *para*-Position eines an C7 des Phenothiazins angebundenen Phenylrings besetzen. In dieser Topologie moduliert der Substituent die Elektronendichte an der redoxaktiven Phenothiazineinheit indirekt über den dazwischenliegenden Phenylenlinker – ein Szenario, für das σ_p den physikalisch angemessenen Deskriptor darstellt. Die schlechtere Korrelation mit σ_p^+ bestätigt, dass der Substituent das Phenothiazin-Radikalkation nicht direkt über Resonanz stabilisiert.[47] Die Verbindungen **15m** und **15n** mussten von der linearen Regression ausgeschlossen werden, da für ihre 7-Substituenten – 5-Methylthiophen-2-yl bzw. 10-Hexylphenothiazin-3-yl – keine etablierten σ_p-Parameter vorliegen. Ihre Oxidationspotentiale liegen dennoch unterhalb der extrapolierten Regressionsgeraden, konsistent mit dem ausgeprägt elektronenschiebenden Charakter beider heterocyclischen Substituenten.

Für die elektronenreichsten Vertreter dieser Serie (**15k**–**n**) wird innerhalb des zugänglichen Potentialfensters ein zweiter reversibler Oxidationsprozess ($E_0^{+4/+8}$) beobachtet. Bei den Verbindungen **15k**–**m** erscheint diese zweite Welle in einem engen Bereich zwischen +0.80 und +0.88 V und entspricht der Bildung des Phenothiazin-Dikations an denselben redoxaktiven Einheiten. Die elektronenschiebenden Substituenten stabilisieren das zunächst gebildete Radikalkation hinreichend, um diese zweite Oxidation unter den Messbedingungen zugänglich zu machen. Innerhalb der Verbindungen **15k**–**m** nimmt das zweite Oxidationspotential mit zunehmender Donorstärke des 7-Substituenten systematisch ab (**15k**: +0.88 V, Methyl; **15l**: +0.83 V, Methoxy; **15m**: +0.80 V, 5-Methylthiophen-2-yl), was die konsistente Abstimmbarkeit auch des zweiten Redoxprozesses über die Substituentenwahl belegt. Die zugehörigen Komproportionierungskonstanten sind groß ($K_c \approx 10^{10}$) und belegen eine hohe thermodynamische Stabilität des intermediären Radikalkationzustands sowie eine ausgeprägte energetische Separation zwischen den beiden aufeinanderfolgenden Oxidationsereignissen. Verbindung **15n** zeigt ein deutlich abweichendes Verhalten: Die zweite Oxidation erscheint bei einem markant niedrigeren Potential (+0.35 V), was in einer drastisch reduzierten Komproportionierungskonstante ($K_c = 1.08 \cdot 10^3$) resultiert. Dies spiegelt die einzigartige Architektur von **15n** wider, die über vier biphenothiazinbasierte Arme insgesamt acht redoxaktive Phenothiazineinheiten umfasst. Der zweite Oxidationsprozess entspricht hier nicht der Dikationbildung am selben Phenothiazinkern, sondern der Oxidation einer weiteren, elektronisch gekoppelten Phenothiazinuntereinheit innerhalb jedes Arms. Der niedrige K_c-Wert ist konsistent mit der vergleichsweise starken elektronischen Kopplung zwischen zwei benachbarten Phenothiazineinheiten innerhalb eines einzelnen Biphenothiazinarms.[148, 153, 168]

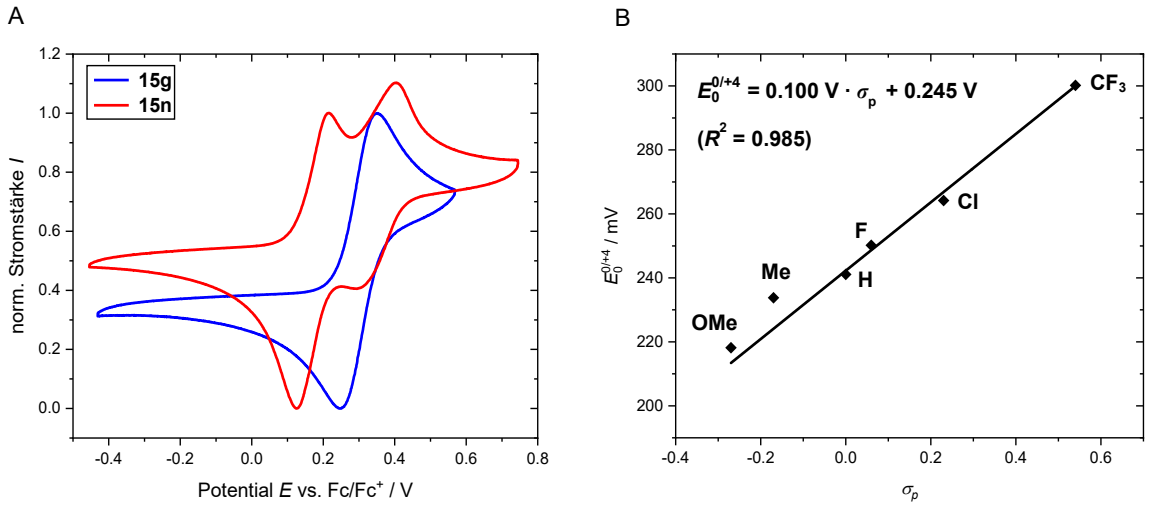


Abbildung 19: A: Repräsentative Cyclovoltammogramme der Verbindungen **15g** und **15n** (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 293 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF_6], Pt-Arbeits-, Pt-Gegen- und Ag/AgCl-Referenzelektrode, ν = 100 mV s^{-1}; referenziert gegen Fc/Fc$^+$ = 0 V). B: Lineare Korrelation zwischen den ersten Oxidationspotentialen $E_0^{0/+4}$ und der Hammett-Substituentenkonstante σ_p für die 7-substituierten Verbindungen **15g–l**. Die Regression folgt der Gleichung $E_0^{0/+4}$ = 0.100 V · σ_p + 0.245 V (R^2 = 0.985).

Zur Untersuchung des Einflusses von Substituenten an einer direkt mit dem 1,4-Thiazin-π-System konjugierten Position wurden donorfunktionalisierte Derivate an der 2-Position untersucht (**15o**–**q**). Im Vergleich zur unsubstituierten Referenzverbindung **15c** (+0.28 V) zeigen alle 2-substituierten Derivate kathodisch verschobene Oxidationspotentiale: **15o** (2-Methyl, +0.22 V), **15q** (2-Methylthio, +0.21 V) und **15p** (2-Methoxy, +0.18 V). Die stärkste kathodische Verschiebung innerhalb dieser Untergruppe zeigt das 2-Methoxyderivat **15p**, konsistent mit dem ausgeprägten +M-Effekt der Methoxygruppe an einer direkt konjugierten Position.

Im Gegensatz dazu weist das regioisomere Derivat **15r**, bei dem das Phenothiazin über die 1-Position anstelle der 3-Position verknüpft ist, das mit Abstand anodischste Oxidationspotential aller untersuchten Tetramere auf (+0.42 V). Die ausgeprägte Verschiebung von +0.14 V gegenüber dem 3-verknüpften Analogon **15c** spiegelt die verminderte konjugative Kopplung zwischen der Phenothiazineinheit und dem Phenylenlinker an C1 im Vergleich zu C3 wider, was in einem stärker lokalisierten HOMO und einer entsprechend höheren Ionisierungsenergie resultiert. Eine detaillierte Rationalisierung auf Basis der berechneten Torsionswinkel und NTO-Topologien erfolgt in Kapitel 3.3.7.

Zur Untersuchung des Einflusses des Linkermotivs auf das Redoxverhalten wurde eine Serie von Derivaten untersucht, in der die Phenothiazineinheiten über unterschiedliche Verbrückungsmotive an das zentrale Siliciumatom gebunden sind: direkt (**17a**, +0.32 V), über einen Phenylenlinker (**15c**, +0.28 V), einen Thienylenlinker (**17b**, +0.28 V) oder einen

kombinierten Phenylen-Thienylen-Linker (**17c**, +0.19 V). Das Oxidationspotential nimmt mit zunehmender π-Konjugation zwischen den Donoreinheiten und dem Siliciumkern systematisch ab. Das direkt verknüpfte System **17a** weist das höchste Oxidationspotential auf, was die Abwesenheit eines konjugationserweiternden Pfads jenseits des Phenothiazins selbst widerspiegelt. Die Einführung eines Phenylen- (**15c**, +0.28 V) oder Thienylenlinkers (**17b**, +0.28 V) führt zu einer identischen kathodischen Verschiebung von 40 mV gegenüber **17a**. Die Kombination beider Linkereinheiten in Verbindung **17c** resultiert in einer weiteren substantiellen Absenkung auf +0.19 V, was den kumulativen Effekt des erweiterten Konjugationspfads auf die HOMO-Energie widerspiegelt. Diese Ergebnisse demonstrieren, dass die strukturelle Modifikation am Linkermotiv eine effektive und komplementäre Strategie bietet, um die Redoxeigenschaften des tetrameren Gerüsts zusätzlich zur Substituenten-gesteuerten Modulation an der 7- oder 2-Position präzise abzustimmen. Die zugehörigen Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 20 dargestellt.

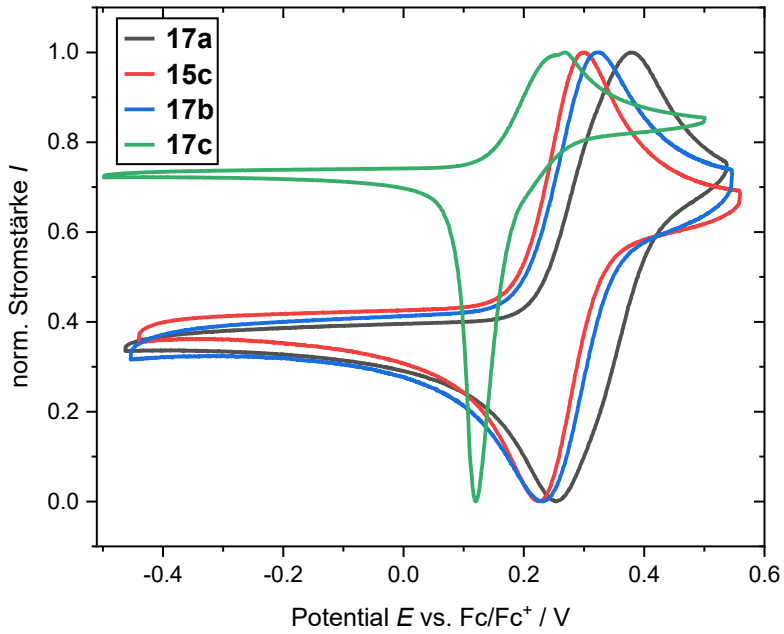


Abbildung 20: Cyclovoltammogramme der linkervariierten Tetrakis(phenothiazinyl)silane **17a** (direkt), **15c** (Phenylen), **17b** (Thienylen) und **17c** (Phenylen-Thienylen) (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 293 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF$_6$], Pt-Arbeits-, Pt-Gegen- und Ag/AgCl-Referenzelektrode, ν = 100 mV s^{-1}; referenziert gegen Fc/Fc$^+$ = 0 V).

Zur Einordnung der in dieser Arbeit verfolgten C3-Verknüpfungsstrategie im Vergleich zur patentliteraturbekannten *N*-Verknüpfung[41] wurde das Oxidationspotential des *N*-verknüpften Tetramers **18** (+0.29 V) den Werten der C3- und C1-verknüpften Analoga **15c** und **15r** gegenübergestellt. Der Dreiervergleich offenbart eine bemerkenswerte Abstufung: Das C3-verknüpfte Tetramer **15c** (+0.28 V) und das *N*-verknüpfte Tetramer **18** (+0.29 V) weisen nahezu identische Oxidationspotentiale auf (Δ = 10 mV), während das C1-verknüpfte

Regioisomer **15r** (+0.42 V) um 140 mV anodisch verschoben ist. Die vergleichbare Donorstärke von C3- und *N*-verknüpften Tetrameren zeigt, dass die C3-Verknüpfung eine elektronisch gleichwertige Alternative zur *N*-Verknüpfung darstellt, ohne die *N*-Position für die strukturelle Diversifizierung über *N*-Alkyl- oder *N*-Arylsubstituenten zu blockieren. Die C1-Verknüpfung erweist sich demgegenüber als elektrochemisch deutlich benachteiligt, konsistent mit der verminderten konjugativen Kopplung an dieser Position. Diese Ergebnisse unterstreichen die Eignung der C3-Verknüpfung als Designstrategie, die die intrinsische Donorstärke des Phenothiazins vollständig erhält und gleichzeitig einen zusätzlichen Freiheitsgrad an der *N*-Position eröffnet. Die zugehörigen Cyclovoltammogramme sind vergleichend in Abbildung 21 dargestellt.

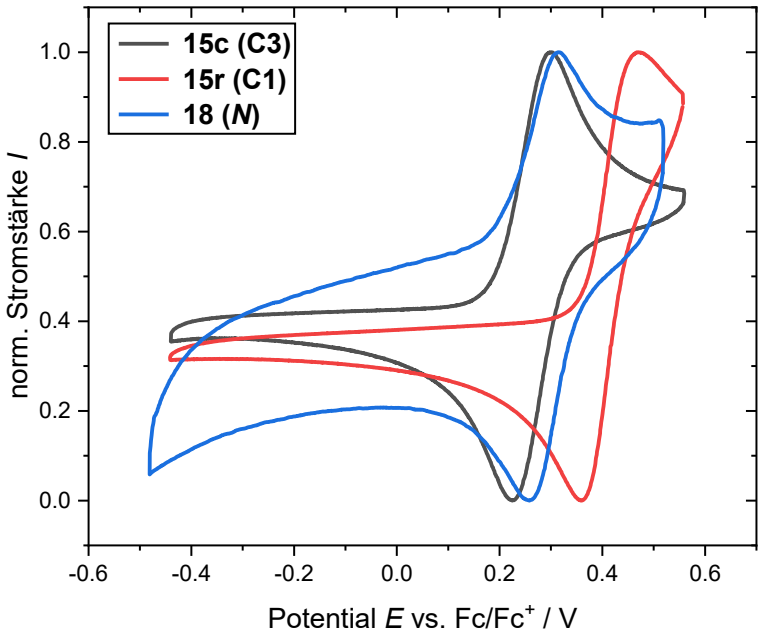


Abbildung 21: Vergleichende Cyclovoltammogramme der Tetrakis(phenothiazinyl)silane mit unterschiedlicher Verknüpfungsposition: **15c** (C3), **15r** (C1) und 18 (*N*) (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 293 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF_6], Pt-Arbeits-, Pt-Gegen- und Ag/AgCl-Referenzelektrode, ν = 100 mV s^{-1}; referenziert gegen Fc/Fc$^+$ = 0 V).

Insgesamt belegen die cyclovoltammetrischen Daten, dass die Oxidationspotentiale der Tetrakis(phenothiazinyl)silane über einen Bereich von +0.17 bis +0.42 V systematisch abstimmbar sind, wobei alle untersuchten Verbindungen ein vollständig reversibles Oxidationsverhalten zeigen. Die elektronische Feinabstimmung gelingt über mehrere unabhängige Strukturparameter: Die 7-Position erweist sich als besonders effektiver Stellhebel, der eine quantitative Korrelation der Oxidationspotentiale mit Hammett-Substituentenkonstanten ermöglicht (σ_p, R^2 = 0.985). Für die elektronenreichsten Vertreter der 7-substituierten Serie wird darüber hinaus eine zweite reversible Oxidation innerhalb des zugänglichen Potentialfensters beobachtet, deren Potentiallage eine Differenzierung zwischen Dikationbildung und Interdonor-Oxidation ermöglicht. Substituenten an der direkt konjugierten

2-Position modulieren das Potential über den +M-Effekt. Die *N*-Alkylsubstitution an der 10-Position hat hingegen nur einen vernachlässigbaren Einfluss. Die Verknüpfungsposition am Phenothiazingerüst beeinflusst das Oxidationsverhalten maßgeblich: Die C3-Verknüpfung erreicht eine mit der patentliteraturbekannten *N*-Verknüpfung vergleichbare Donorstärke, während die C1-Verknüpfung zu einer signifikanten anodischen Verschiebung führt. Die systematische Aufklärung dieser elektrochemischen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bildet die Grundlage für die im folgenden Kapitel diskutierten photophysikalischen Eigenschaften.

3.3.5 Photophysikalische Eigenschaften

Die photophysikalischen Eigenschaften der Tetrakis(phenothiazinyl)silane wurden mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie sowie stationärer und zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie in Lösung und im Festkörper charakterisiert (Tabelle 2). Alle untersuchten Verbindungen zeigen Fluoreszenz in beiden Medien, wobei die Emissionsmaxima vom tiefblauen bis in den gelbgrünen Spektralbereich reichen (441–533 nm in Lösung). Die Fluoreszenzquantenausbeuten erstrecken sich über einen bemerkenswert weiten Bereich von Φ_F = 0.02 bis 0.90 in Lösung (Dichlormethan) und 0.03 bis 0.77 im Festkörper und spiegeln die starke Abhängigkeit der Fluoreszenzeigenschaften vom Substitutionsmuster, dem Linkermotiv und der Verknüpfungsposition wider.

Tabelle 2: Photophysikalische Eigenschaften der Tetrakis(phenothiazinyl)silane **15**, **17** und **18**.

Tetramer	$\lambda_{max,abs}$ / nm (ε / L mol^{-1} cm^{-1}) [a]	$\lambda_{max,em}$ / nm (Φ_F) [b]	$\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1} [c]	τ_F / ns [b]	k_r / 10^7 s^{-1} [d]	k_{nr} / 10^7 s^{-1} [e]	$\lambda_{max,em}$ / nm (Φ_F) [f]
15a	238 (79900), 268 (137100), 318 (45700)	477 (0.61)	10500	5.97	10.22	6.53	479 (0.55)
15b	241 (86000), 271 (138400), 321 (40700)	478 (0.62)	10200	5.95	10.42	6.39	471 (0.66)
15c[h]	241 (117600), 272 (190300), 323 (50500)	476 (0.50)	10000	5.92	8.45	8.45	470 (0.47)
15d[h]	242 (112600), 272 (171000), 324 (59400)	482 (0.69)	10100	5.70	12.11	5.44	–[g]
15e	238 (94600), 270 (149200), 327 (43400)	473 (0.79)	9400	5.78	13.67	3.63	468 (0.19)
15f	285 (305300), 351 (62800)	473 (0.82)	7300	5.36	15.30	3.36	505 (0.18)
15g	241 (127200), 287 (205500), 342 (108800)	493 (0.90)	9000	5.66	15.90	1.77	492 (0.77)

15h	245 (151900), 285 (264000), 341 (77500)	483 (0.76)	8600	5.49	13.84	4.37	487 (0.30)
15i	242 (127900), 281 (229500), 337 (65500)	480 (0.72)	8800	5.41	13.31	5.18	476 (0.12)
15j	241 (109700), 282 (193700), 338 (55800)	482 (0.79)	8800	5.40	14.63	3.89	490 (0.15)
15k[h]	248 (129300), 283 (237600), 339 (65500)	484 (0.86)	8800	5.22	16.48	2.68	490 (0.77)
15l	282 (211300), 339 (54900)	485 (0.82)	8900	5.06	16.21	3.56	514 (0.61)
15m	291 (267800), 352 (96100)	486 (0.53)	7800	4.45	11.91	10.56	521 (0.17)
15n	236 (182600), 284 (314000), 361 (45600)	486 (0.58)	7100	3.33	17.42	12.61	513 (0.36)
15o	239 (92400), 264 (135200), 316 (33900)	491 (0.38)	11300	4.95	7.68	12.53	468 (0.33)
15p	263 (143800), 328 (43500)	477 (0.85)	9500	5.46	15.57	2.75	475 (0.67)
15q	272 (182000), 324 (34300)	485 (0.41)	10200	5.17	7.93	11.41	473 (0.34)
15r	259 (147000), 316 (27100)	472 (0.08)	10500	2.18	3.67	42.20	461 (0.06)
17a[h]	266 (201300), 316 (35800)	441 (0.11)	9000	4.91	2.24	18.13	442 (0.16)
17b	246 (79200), 300 (89700), 366 (59200)	507 (0.71)	7600	5.82	12.20	4.98	501 (0.40)

17c	241 (102400), 332 (104900), 385 (111100)	533 (0.78)	7200	4.00	19.50	5.50	529 (0.29)
18[i]	258 (110000), 304 (29200)	450 (0.02)	10700	2.74	0.73	35.77	452 (0.03)

[a] Gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-5} M. [b] Gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-7} M. [c] $\Delta\tilde{\nu}=\frac{1}{\lambda_{max,\,abs}}-\frac{1}{\lambda_{max,\,em}}$ (in Lösung). [d] $k_r=\frac{\Phi_F}{\tau_F}$. [e] $k_{nr}=\frac{1-\Phi_F}{\tau_F}$. [f] Gemessen im Festkörper, T = 293 K. [g] Verbindung **15d** ist ein Harz. [h] Die Daten der Verbindungen **15c**, **15d**, **15k** und **17a** wurden der eigenen Masterarbeit entnommen.[87] [i Verbindung **18** ist literaturbekannt,[41] wurde hier jedoch erstmals charakterisiert.

Die Variation des *N*-Substituenten an der 10-Position (**15a**–**f**) übt nur einen geringen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften aus, konsistent mit der schwachen elektronischen Kopplung dieser Position an das Phenothiazin-π-System. Die längstwelligen Absorptionsmaxima der alkyl- und benzylsubstituierten Derivate **15a**–**e** liegen in einem engen Bereich von 318–327 nm ($\varepsilon \approx 4–6 \cdot 10^4$ L mol^{-1} cm^{-1}), und die Emissionsmaxima variieren sowohl in Lösung (473–482 nm) als auch im Festkörper (468–479 nm) nur geringfügig. Verbindung **15f**, die neben der *N*-Anisylgruppe einen 4-Fluorphenylsubstituenten an der 7-Position trägt, weicht mit einem bathochrom verschobenen Absorptionsmaximum bei 351 nm ab, was auf die konjugationserweiternde Wirkung des 7-Arylsubstituenten zurückzuführen ist. Die Stokes-Verschiebungen der Derivate **15a**–**e** sind mit 9400–10500 cm^{-1} ausgeprägt groß und charakteristisch für phenothiazinbasierte Chromophore, bei denen eine signifikante geometrische Reorganisation von der gefalteten Schmetterlingskonformation des Grundzustands in Richtung einer planarisierten S_1-Geometrie erfolgt,[169-171] wie durch die in Kapitel 3.3.7 diskutierten (TD-)DFT-Rechnungen bestätigt wird. Die Fluoreszenzquantenausbeuten in Lösung reichen von Φ_F = 0.50 bis 0.82 und übersteigen damit deutlich die für repräsentative monomere Phenothiazine unter vergleichbaren Bedingungen berichteten Werte ($\Phi_F \approx 0.15–0.25$).[47, 111, 153] Diese Verstärkung lässt sich teilweise auf die multichromophore Architektur zurückführen und wurde durch einen direkten Vergleich mit dem entsprechenden monomeren Chromophor experimentell bestätigt: 10-Hexyl-3-phenyl-10*H*-phenothiazin (**4d**) entspricht exakt einem einzelnen Arm von **15c**. Unter identischen Bedingungen weist das Monomer eine Lösungsquantenausbeute von lediglich Φ_F = 0.24 (τ_F = 4.88 ns) auf, gegenüber Φ_F = 0.50 (τ_F = 5.92 ns) für **15c**. Die Analyse der Geschwindigkeitskonstanten führt diese Verdopplung sowohl auf eine verringerte nichtstrahlende Rate (k_{nr} von 15.57 auf 8.45 · 10^7 s^{-1}) als auch auf eine erhöhte strahlende Rate (k_r von 4.92 auf 8.45 · 10^7 s^{-1}) zurück: Das rigide tetraedrische Gerüst schränkt die konformative

und torsionale Beweglichkeit der Phenothiazinuntereinheiten ein und unterdrückt dadurch die nicht-strahlende Desaktivierung, während die erhöhte strahlende Rate mit dem geringfügig ausgedehnteren π-System des siliciumgebundenen Arms einhergeht, das sich in den geringen bathochromen Verschiebungen von Absorption und Emission (319 → 323 bzw. 464 → 476 nm) widerspiegelt. Konsistent damit sind die Absorptionsbanden von **15c** etwa viermal so intensiv wie die des Monomers (50500 vs. 11600 L mol^{-1} cm^{-1}), was bestätigt, dass sich die vier Arme als weitgehend unabhängige Chromophore verhalten.

Die 7-substituierten Derivate (**15g**–**n**) zeigen moderate Verschiebungen der längstwelligen Absorptionsbanden (337–361 nm) und ein enges Emissionsfenster in Lösung (480–493 nm), was darauf hindeutet, dass die C7-Substitution die Energie des niederenergetischsten Übergangs nur schwach moduliert. Dies ist konsistent mit weitgehend phenothiazinzentrierten, lokal angeregten Zuständen, bei denen der 7-Substituent die elektronische Struktur indirekt über den dazwischenliegenden Phenylenlinker beeinflusst. Im Gegensatz zur klaren Korrelation der Oxidationspotentiale mit der Hammett-Konstante σ_p (vgl. Kapitel 3.3.4) wird für $\lambda_{max,abs}$ und $\lambda_{max,em}$ keine monotone Abhängigkeit von σ_p beobachtet. Dieser Kontrast zur Elektrochemie ist konsistent mit einer Modulation der absoluten HOMO-Energie durch den 7-Substituenten, während die für die optischen Übergänge maßgebliche HOMO-LUMO-Energiedifferenz weitgehend unbeeinflusst bleibt. Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind über die gesamte Serie hoch (Φ_F = 0.53–0.90 in Lösung), wobei **15g** (CF_3, Φ_F = 0.90) den höchsten Wert aller untersuchten Verbindungen erreicht. Im Festkörper werden hingegen deutlich größere Variationen beobachtet: Während **15g** und **15k** hohe Quantenausbeuten beibehalten (jeweils 0.77), zeigen andere Vertreter wie **15i** (0.12) und **15j** (0.15) erheblich reduzierte Werte, was darauf hindeutet, dass Festkörper-Packungseffekte und nicht intrinsische elektronische Eigenschaften die Fluoreszenzeffizienz in der kondensierten Phase dominieren. Die Fluoreszenzlebensdauern nehmen systematisch von 5.66 ns (**15g**) auf 3.33 ns (**15n**) ab. Eine quantitative Analyse der Geschwindigkeitskonstanten zeigt, dass k_r über die gesamte Serie auf vergleichbarem Niveau bleibt (11.9–17.4 · 10^7 s^{-1}), während k_{nr} deutlich von 1.77 · 10^7 s^{-1} (**15g**) auf 12.61 · 10^7 s^{-1} (**15n**) ansteigt. Die reduzierten Quantenausbeuten und verkürzten Lebensdauern der am stärksten erweiterten Systeme **15m** und **15n** sind damit primär auf eine verstärkte nicht-strahlende Desaktivierung zurückzuführen und nicht auf eine Abnahme der strahlenden Rate.

Donorfunktionalisierte Derivate an der 2-Position (**15o**–**q**) zeigen im Vergleich zur Referenzverbindung **15c** nur moderate Änderungen der spektralen Positionen: Die längstwelligen Absorptionsmaxima liegen im Bereich von 316–328 nm, und die Emissionsmaxima in Lösung erstrecken sich von 477 bis 491 nm. Verbindung **15o** weist die am stärksten rotverschobene Emission in Lösung auf (491 nm) sowie die größte Stokes-

Verschiebung innerhalb aller untersuchten Verbindungen (11300 cm^{-1}). Die Fluoreszenzquantenausbeuten variieren innerhalb dieser Untergruppe beträchtlich (Φ_F = 0.38–0.85): **15p** (2-OMe, Φ_F = 0.85) erreicht den höchsten Wert und kombiniert eine hohe strahlende Rate ($k_r = 15.57 \cdot 10^7\ s^{-1}$) mit einer effizienten Unterdrückung nicht-strahlender Pfade ($k_{nr} = 2.75 \cdot 10^7\ s^{-1}$), während **15o** (2-Me, Φ_F = 0.38) eine deutlich erhöhte nicht-strahlende Desaktivierung aufweist ($k_{nr} = 12.53 \cdot 10^7\ s^{-1}$).

Der Wechsel der Verknüpfungsposition von C3 zu C1 hat einen ausgeprägten Einfluss auf die Fluoreszenzeffizienz. Das regioisomere Derivat **15r** zeigt Absorptions- und Emissionsmaxima nahe denen von **15c** ($\lambda_{max,abs}$ = 316 nm, $\lambda_{max,em}$ = 472 nm), doch seine Fluoreszenz ist stark abgeschwächt (Φ_F = 0.08 in Lösung, 0.06 im Festkörper) und die Lebensdauer deutlich verkürzt (τ_F = 2.18 ns).

Die Variation der Linkerarchitektur übt den stärksten Einfluss auf die optischen Eigenschaften innerhalb der gesamten Tetramerserie aus. Im Vergleich zur peripheren Substitution am Phenothiazingerüst resultieren Änderungen am Linkermotiv in ausgeprägten Verschiebungen sowohl der Absorptions- als auch der Emissionsbanden, konsistent mit einer effektiven Verlängerung des π-Konjugationspfads zwischen den Phenothiazin-Donoreinheiten und dem Siliciumkern. Das direkt verknüpfte Tetramer **17a** (ohne π-Linker) weist die am stärksten hypsochrom verschobenen Spektren auf, mit einem längstwelligen Absorptionsmaximum bei 316 nm und einer Emission im tiefblauen Bereich. Bemerkenswert ist, dass **17a** eine vibronisch strukturierte Emission mit zwei nahezu gleich intensiven Maxima bei 441 und 464 nm zeigt, die dem 0–0- und 0–1-Übergang zugeordnet werden können. Diese vibronische Feinstruktur spiegelt die lokalisierte Natur des emittierenden Zustands wider: Die geringe geometrische Relaxation zwischen Grund- und angeregtem Zustand des ungestörten Phenothiazin-Chromophors führt zu einer aufgelösten Franck–Condon-Progression. Gleichzeitig weist **17a** die niedrigste Fluoreszenzquantenausbeute innerhalb der Linker-Serie in Lösung auf (Φ_F = 0.11). Diese resultiert aus dem Zusammenspiel einer niedrigen strahlenden Rate – ohne konjugationserweiternden Linker bleibt die Oszillatorstärke des lokalisierten, phenothiazinzentrierten Übergangs klein ($k_r = 2.24 \cdot 10^7\ s^{-1}$) – und einer erhöhten nicht-strahlenden Rate ($k_{nr} = 18.13 \cdot 10^7\ s^{-1}$), wobei letztere die Desaktivierung dominiert. Mit zunehmender π-Konjugation entlang der Reihe steigt die strahlende Rate deutlich an (**17c**: $k_r = 19.50 \cdot 10^7\ s^{-1}$) und kehrt dieses Verhältnis um. Die Einführung aromatischer Linker verschiebt die Spektren sukzessiv bathochrom: Die phenylenverbrückte Referenzverbindung **15c** emittiert bei 476 nm und das thienylenverbrückte Analogon **17b** bei 507 nm in Lösung, während die Kombination beider Linkereinheiten in **17c** das am stärksten rotverschobene Derivat liefert, dessen Absorption bis 385 nm reicht und dessen Emission bei 533 nm liegt, was einer gelbgrünen Lumineszenz entspricht. Die ausgedehnte π-Konjugation beeinträchtigt

die Fluoreszenzeffizienz in Lösung nicht: **17b** (Φ_F = 0.71) und **17c** (Φ_F = 0.78) zeigen trotz stark rotverschobener Emission hohe Quantenausbeuten. Verbindung **17c** erreicht die höchste strahlende Rate aller untersuchten Verbindungen, was die durch die erweiterte Konjugation erhöhte Oszillatorstärke des emittierenden Übergangs widerspiegelt. Die vibronische Struktur von **17a** verschwindet bei Einführung eines Linkers, und **15c**, **17b** sowie **17c** zeigen jeweils einzelne, breite Emissionsbanden, konsistent mit dem Übergang von einem lokalisierten zu einem delokalisierteren emittierenden Zustand. In Abbildung 22 sind die zugehörigen Absorptions- und Emissionsspektren der Linker-Serie in Lösung zusammen mit Fotografien unter UV-Bestrahlung und den CIE-1931-Emissionsfarbkoordinaten dargestellt.

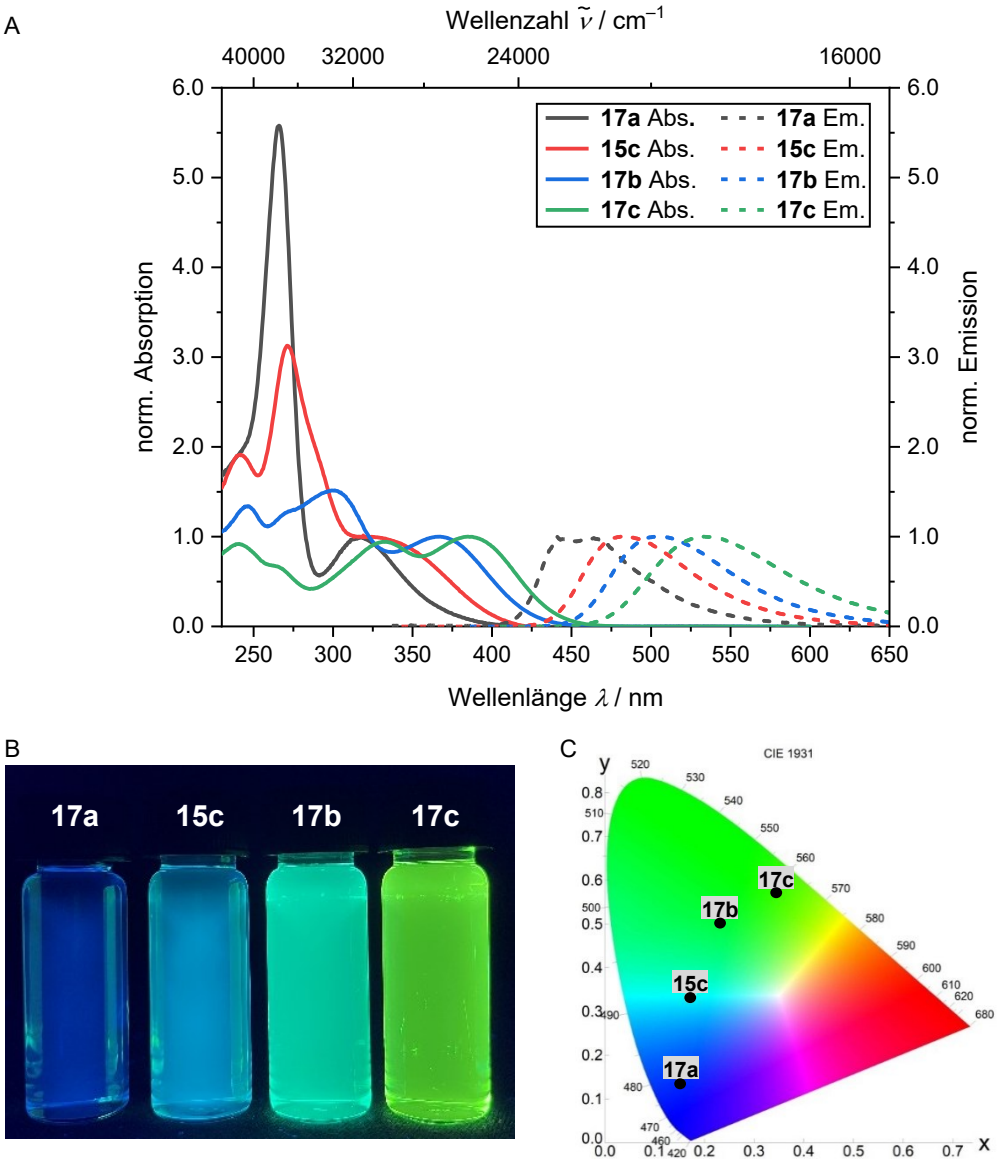


Abbildung 22: A: Normierte Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-5} M, durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-7} M, gestrichelte Linien) der Linker-Serie: **17a** (direkt), **15c** (Phenylen), **17b** (Thienylen) und **17c** (Phenylen-Thienylen). B: Fotografien der Linker-Serie in Lösung (CH_2Cl_2, c = 10^{-5} M) unter UV-Bestrahlung (λ_{exc} = 365 nm). C: Emissionsfarbkoordinaten der Linker-Serie in Lösung (CH_2Cl_2, c = 10^{-7} M) in der CIE-1931-Normfarbtafel.

Im Festkörper folgen die Emissionsmaxima dem gleichen bathochromen Trend (**17a**: 442 nm, **15c**: 470 nm, **17b**: 501 nm, **17c**: 529 nm). Die vibronische Feinstruktur von **17a** ist im Festkörper nicht mehr aufgelöst, und es wird ein einzelnes Emissionsmaximum bei 442 nm beobachtet, was auf die eingeschränkte konformative Freiheit in der starren Festkörpermatrix zurückzuführen ist. Die Festkörper-Quantenausbeuten reichen von Φ_F = 0.16 (**17a**) bis 0.47 (**15c**), wobei die phenylenverbrückte Verbindung **15c** den höchsten Wert innerhalb der Linker-Serie beibehält. Die stärker konjugierten Derivate **17b** (Φ_F = 0.40) und **17c** (Φ_F = 0.29) weisen größere Reduktionen gegenüber ihren Lösungswerten auf. Für **17a** fällt die Festkörper-Quantenausbeute mit 0.16 hingegen leicht höher aus als in Lösung (0.11), konsistent mit der Einschränkung konformativer Freiheitsgrade und der damit verbundenen Reduktion nicht-strahlender Desaktivierung in der starren Matrix. In Abbildung 23 sind die zugehörigen Emissionsspektren der Linker-Serie im Festkörper zusammen mit Fotografien unter UV-Bestrahlung und den CIE-1931-Emissionsfarbkoordinaten dargestellt.

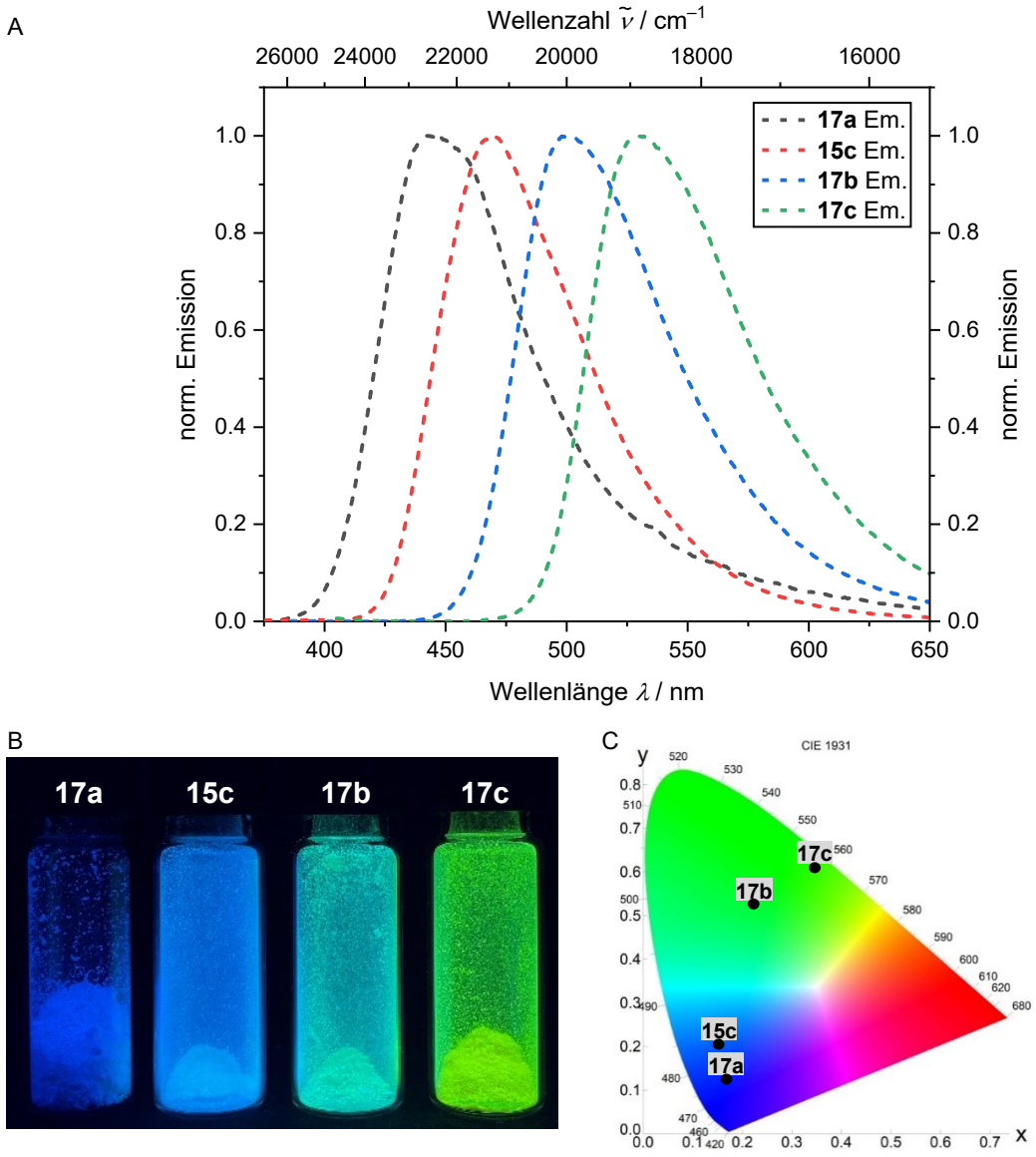


Abbildung 23: A: Normierte Emissionsspektren (aufgenommen im Festkörper, T = 293 K) der Linker-Serie: **17a** (direkt), **15c** (Phenylen), **17b** (Thienylen) und **17c** (Phenylen-Thienylen). B: Fotografien der Linker-Serie im Festkörper unter UV-Bestrahlung (λ_{exc} = 365 nm). C: Emissionsfarbkoordinaten der Linker-Serie im Festkörper in der CIE-1931-Normfarbtafel.

Zur Einordnung der photophysikalischen Leistungsfähigkeit der C3-Verknüpfungsstrategie im Vergleich zur patentliteraturbekannten *N*-Verknüpfung[41] wurden die optischen Eigenschaften des *N*-verknüpften Tetramers **18** den Werten der C3- und C1-verknüpften Analoga **15c** und **15r** gegenübergestellt. Im Gegensatz zur Elektrochemie, wo C3- und *N*-verknüpfte Tetramere nahezu identische Oxidationspotentiale aufwiesen (Δ = 10 mV, vgl. Kapitel 3.3.4), offenbart die Photophysik drastische Unterschiede. Das *N*-verknüpfte Tetramer **18** zeigt ein deutlich hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum bei 304 nm und emittiert bei 450 nm, was einer Blauverschiebung von 26 nm gegenüber dem C3-verknüpften Analogon **15c** (476 nm) entspricht (Abbildung 24). Die Fluoreszenzquantenausbeute von **18** ist mit Φ_F = 0.02 in Lösung

und 0.03 im Festkörper die niedrigste aller untersuchten Verbindungen und liegt um mehr als eine Größenordnung unter dem Wert von **15c** (Φ_F = 0.50). Die Fluoreszenzlebensdauer ist mit τ_F = 2.74 ns deutlich verkürzt. Eine quantitative Analyse der Geschwindigkeitskonstanten aller drei Verknüpfungspositionen zeigt eine klare Hierarchie. Für das C3-verknüpfte Tetramer **15c** liegt ein ausgewogenes Verhältnis von strahlender und nicht-strahlender Desaktivierung vor ($k_r = 8.45 \cdot 10^7\ s^{-1}$, $k_{nr} = 8.45 \cdot 10^7\ s^{-1}$). Die C1-Verknüpfung in **15r** verschiebt dieses Gleichgewicht deutlich zugunsten nicht-strahlender Prozesse: k_r sinkt auf $3.67 \cdot 10^7\ s^{-1}$, während k_{nr} auf $42.20 \cdot 10^7\ s^{-1}$ ansteigt, was einer etwa fünffachen Beschleunigung der nicht-strahlenden Desaktivierung gegenüber **15c** entspricht. Im Einklang mit den elektrochemischen Daten, die für **15r** das anodischste Oxidationspotential zeigten (vgl. Kapitel 3.3.4), vermindert die C1-Verknüpfung die effektive elektronische Kommunikation zwischen der Phenothiazineinheit und dem konjugierten Gerüst. Die *N*-Verknüpfung in **18** erweist sich photophysikalisch als noch stärker benachteiligt: k_r fällt auf $0.73 \cdot 10^7\ s^{-1}$ und k_{nr} beträgt $35.77 \cdot 10^7\ s^{-1}$, sodass die nicht-strahlende Rate die strahlende um nahezu das Fünfzigfache übersteigt. Die stark reduzierten photophysikalischen Kenngrößen von **18** lassen sich auf die konformative Besonderheit *N*-verknüpfter Phenothiazine zurückführen: Da der Stickstoff selbst als Verknüpfungspunkt dient, hängt die elektronische Kommunikation zwischen dem Phenothiazin-Chromophor und dem Phenylenlinker von der Orientierung des freien Elektronenpaars relativ zum anellierten π-System ab. In der bevorzugt eingenommenen extra-gefalteten Schmetterlingskonformation ist diese Überlappung gering, was zu einer konformativen Entkopplung vom konjugierten Gerüst führt.[47] Bei der C3-Verknüpfung hingegen verläuft der Konjugationspfad ausschließlich über die aromatische C3-Position und den Phenylenlinker, sodass der Stickstoff nicht Teil der Verknüpfung ist und seine Funktion innerhalb des Phenothiazin-π-Systems unabhängig von der konformativen Orientierung beibehält.[48] Der Dreiervergleich zeigt damit eine eindeutige Hierarchie der Fluoreszenzeffizienz: **15c** (Φ_F = 0.50) >> **15r** (Φ_F = 0.08) > **18** (Φ_F = 0.02).

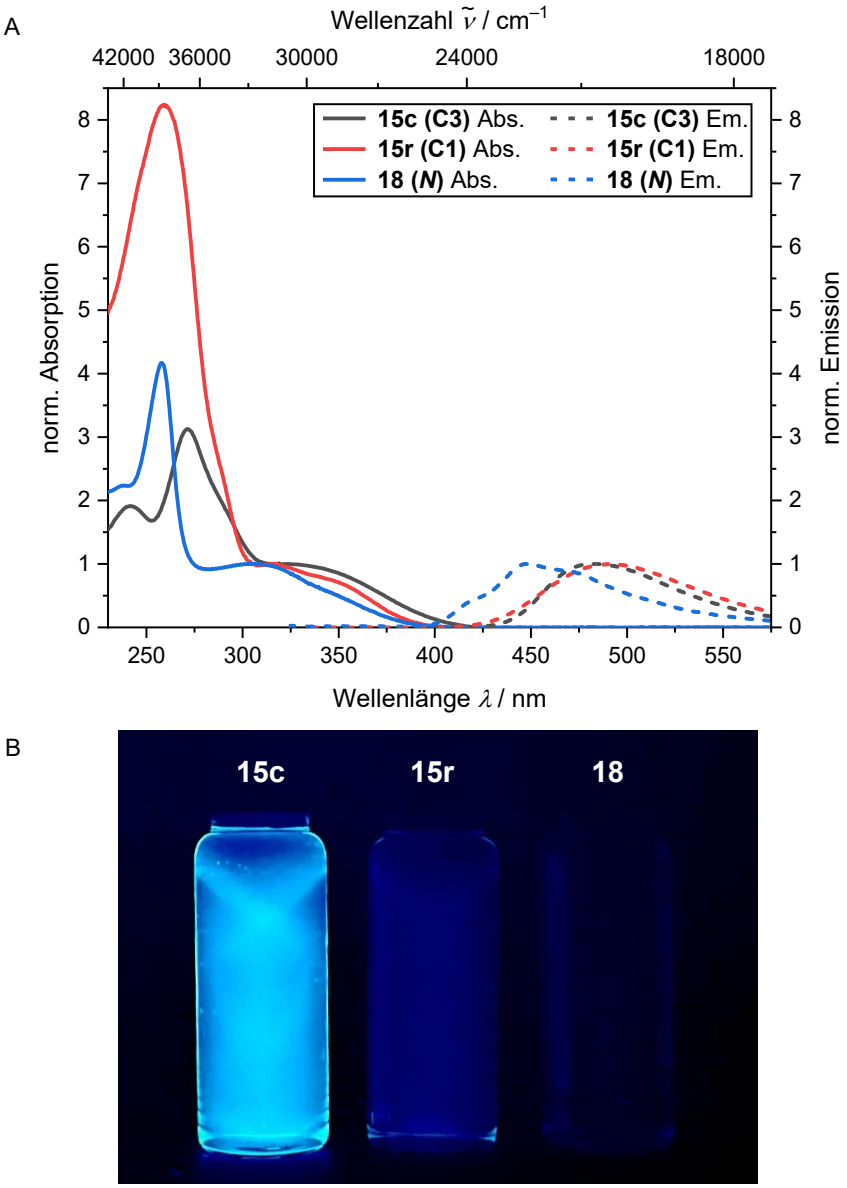


Abbildung 24: A: Normierte Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-5} M, durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-7} M, gestrichelte Linien) der Tetrakis(phenothiazinyl)silane mit unterschiedlicher Verknüpfungsposition: **15c** (C3), **15r** (C1) und **18** (*N*). B: Fotografien der Verbindungen **15c**, **15r** und **18** in Lösung (CH_2Cl_2, c = 10^{-5} M) unter UV-Bestrahlung (λ_{exc} = 365 nm).

Auch im Festkörper bestätigt sich die Hierarchie der Fluoreszenzeffizienz. Die Emissionsmaxima liegen bei 470 nm (**15c**), 461 nm (**15r**) und 452 nm (**18**) und zeigen gegenüber den Lösungswerten geringfügige Verschiebungen (Abbildung 25). Bemerkenswert ist, dass **15c** im Festkörper eine nahezu unveränderte Quantenausbeute gegenüber der Lösung beibehält (Φ_F = 0.47 vs. 0.50), was mit der in Kapitel 3.3.3 diskutierten Abwesenheit signifikanter intermolekularer Chromophorkopplung konsistent ist. Die C1- und *N*-verknüpften Tetramere **15r** (Φ_F = 0.06) und **18** (Φ_F = 0.03) bleiben auch im Festkörper stark benachteiligt, was zeigt, dass die konformative Einschränkung in der starren Festkörpermatrix die

fundamentale elektronische Entkopplung an diesen Verknüpfungspositionen nicht kompensieren kann.

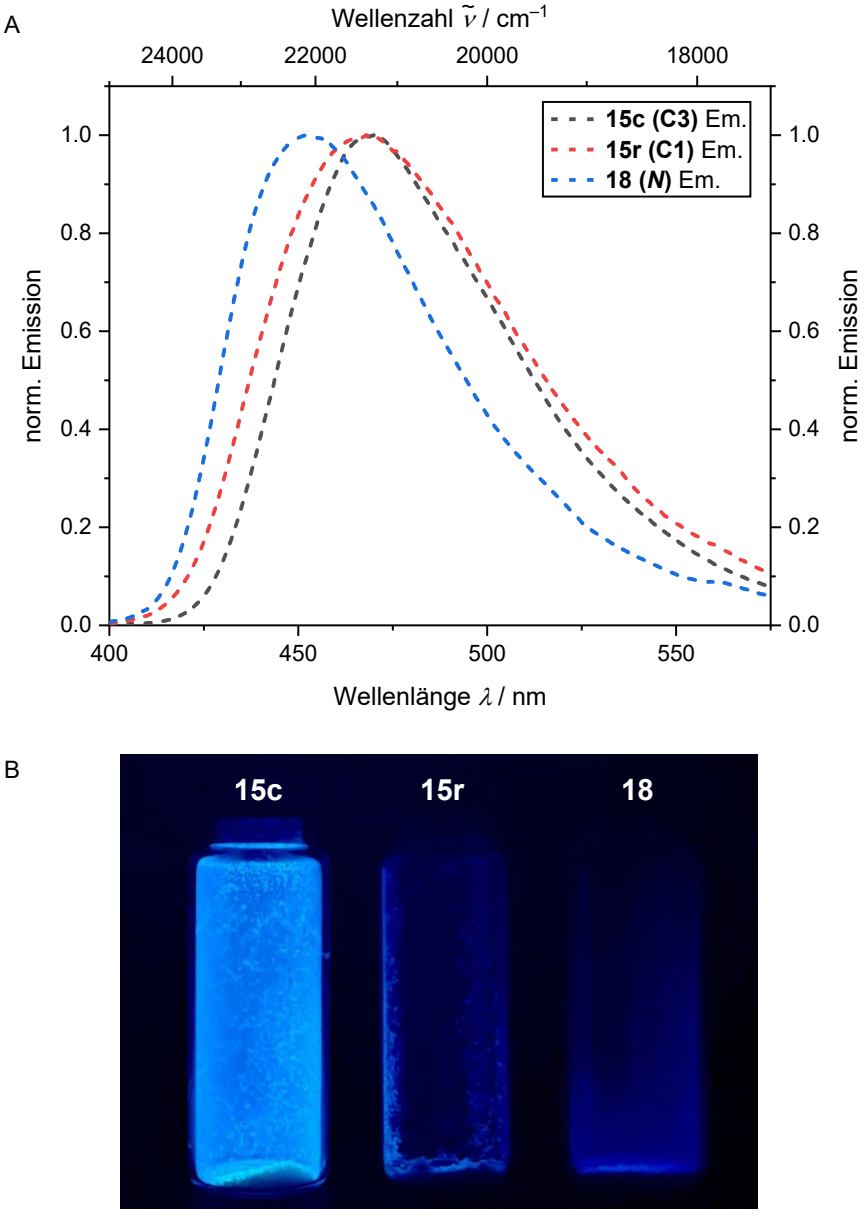


Abbildung 25: A: Normierte Emissionsspektren (aufgenommen im Festkörper, T = 293 K) der Tetrakis(phenothiazinyl)silane **15c** (C3), **15r** (C1) und **18** (*N*). B: Fotografien der Verbindungen **15c**, **15r** und **18** im Festkörper unter UV-Bestrahlung (λ_{exc} = 365 nm).

Insgesamt belegen die photophysikalischen Daten, dass die optischen Eigenschaften der Tetrakis(phenothiazinyl)silane über ein breites Spektralfenster von 441 bis 533 nm in Lösung systematisch abstimmbar sind, wobei die Fluoreszenzquantenausbeuten einen bemerkenswert weiten Bereich von Φ_F = 0.02 bis 0.90 umfassen. Die Emissionsfarbe wird primär durch das Linkermotiv bestimmt, das eine Durchstimmung vom tiefblauen bis in den gelbgrünen Spektralbereich ermöglicht, ohne die Fluoreszenzeffizienz zu beeinträchtigen. Die

7-Position erweist sich als effektiver Stellhebel für die Fluoreszenzquantenausbeute (Φ_F = 0.53–0.90), moduliert die Emissionswellenlänge jedoch kaum – ein Befund, der im Kontrast zur klaren Hammett-Korrelation der Oxidationspotentiale steht und die unterschiedliche Sensitivität von Grenzorbitalenergien und Übergangsenergien gegenüber diesem Strukturparameter widerspiegelt. Die 10-Position übt einen vernachlässigbaren, die 2-Position einen moderaten Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften aus. Die Verknüpfungsposition am Phenothiazingerüst erweist sich als entscheidender Parameter für die Fluoreszenzeffizienz: Die C3-Verknüpfung erreicht nicht nur eine mit der patentliteraturbekannten *N*-Verknüpfung vergleichbare Donorstärke (vgl. Kapitel 3.3.4), sondern liefert eine um mehr als eine Größenordnung höhere Fluoreszenzquantenausbeute, sowohl in Lösung als auch im Festkörper. Die systematische Aufklärung dieser photophysikalischen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wird im folgenden Kapitel durch die Untersuchung von Umgebungseinflüssen und Materialeigenschaften ergänzt.

3.3.6 Umgebungseinflüsse und Materialeigenschaften

Zur Bewertung der thermischen Materialeigenschaften wurde Verbindung **15j** als repräsentativer Vertreter herangezogen, da diese sowohl eine 10-Alkyl- als auch eine 7-Aryl-Substitution trägt und somit den Einfluss beider Substitutionspositionen erfasst. Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) unter Stickstoffatmosphäre zeigt im zweiten Heizlauf nach Löschung der thermischen Vorgeschichte einen Glasübergang bei T_g = 106 °C (Midpoint) sowie einen Schmelzpeak bei T_m = 216 °C. Das gleichzeitige Auftreten beider thermischer Übergänge bei einer geringen Schmelzenthalpie von 5.3 J g^{-1} weist auf einen überwiegend amorphen Charakter mit geringem kristallinem Anteil hin. Das Ausbleiben eines Kaltrekristallisationspeaks zwischen T_g und T_m zeigt, dass die amorphe Phase auch oberhalb des Glasübergangs kinetisch stabil bleibt. Sowohl T_g als auch T_m erweisen sich über mehrere aufeinanderfolgende Heiz-Kühl-Zyklen als reproduzierbar, was die Abwesenheit irreversibler thermischer Prozesse im untersuchten DSC-Temperaturbereich belegt. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) unter synthetischer Luft ergibt eine zweistufige Zersetzung: Die erste Stufe setzt bei T_d = 360 °C ein und umfasst einen Massenverlust von 13 %, gefolgt von einer zweiten Stufe ab 540 °C. Der geringe Rückstand von ca. 3 % bei 1000 °C ist mit Siliciumdioxid als anorganischem Residuum konsistent. Die thermische Hierarchie T_g (106 °C) < T_m (216 °C) < T_d (360 °C) belegt eine hohe thermische Stabilität von **15j**, wobei insbesondere der deutlich oberhalb der Raumtemperatur liegende Glasübergang die Ausbildung stabiler amorpher Phasen begünstigt.

Die in Kapitel 3.3.5 beobachteten großen Stokes-Verschiebungen deuten auf eine ausgeprägte geometrische Reorganisation im angeregten Zustand hin und legen eine Sensitivität der Emissionseigenschaften gegenüber der Rigidität der molekularen Umgebung nahe. Zur Überprüfung wurde das temperaturabhängige Emissionsverhalten am Beispiel von **17b** in Dichlormethan über einen Bereich von 80 bis 300 K untersucht (Abbildung 26). Bei 80 K zeigt **17b** in der glasartig erstarrten Matrix eine breite Emission bei 467 nm, die einer Stokes-Verschiebung von 5900 cm^{-1} entspricht und damit deutlich geringer ausfällt als die bei Raumtemperatur beobachteten 7600 cm^{-1} (vgl. Kapitel 3.3.5). Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Emission kontinuierlich bathochrom und gewinnt erheblich an Intensität, wobei die ausgeprägtesten Änderungen zwischen 140 und 180 K auftreten – ein Intervall, das den Schmelzpunkt von Dichlormethan (176.5 K) einschließt. Die rigide Glasmatrix unterdrückt die Planarisierung des angeregten Phenothiazin-Chromophors (vgl. Kapitel 3.3.7), sodass die Emission aus einem geometrisch nicht-relaxierten Zustand mit höherer Energie und geringerer Oszillatorstärke erfolgt. Die beobachtete Thermochromie ist somit unmittelbar auf den Phasenübergang des Lösungsmittels und die damit verbundene Freigabe der S_1-Planarisierung zurückzuführen. Oberhalb des Schmelzpunkts kehrt sich der Trend um: Die

Emission verschiebt sich hypsochrom von 523 nm bei 180 K (Stokes-Verschiebung 8200 cm^{-1}) auf 505 nm bei 300 K, konsistent mit einer abnehmenden dielektrischen Stabilisierung des relaxierten angeregten Zustands bei steigender Temperatur, während die Intensität aufgrund der zunehmenden thermischen Aktivierung von nicht-strahlenden Desaktivierungspfaden abnimmt. Das Intensitätsmaximum bei 180 K markiert den Schnittpunkt, an dem die geometrische Relaxation erstmals ungehindert möglich ist, die thermische Löschung jedoch noch minimal ausfällt. Der Effekt ist vollständig reversibel und erstreckt sich über einen spektralen Gesamtbereich von 56 nm (467–523 nm).

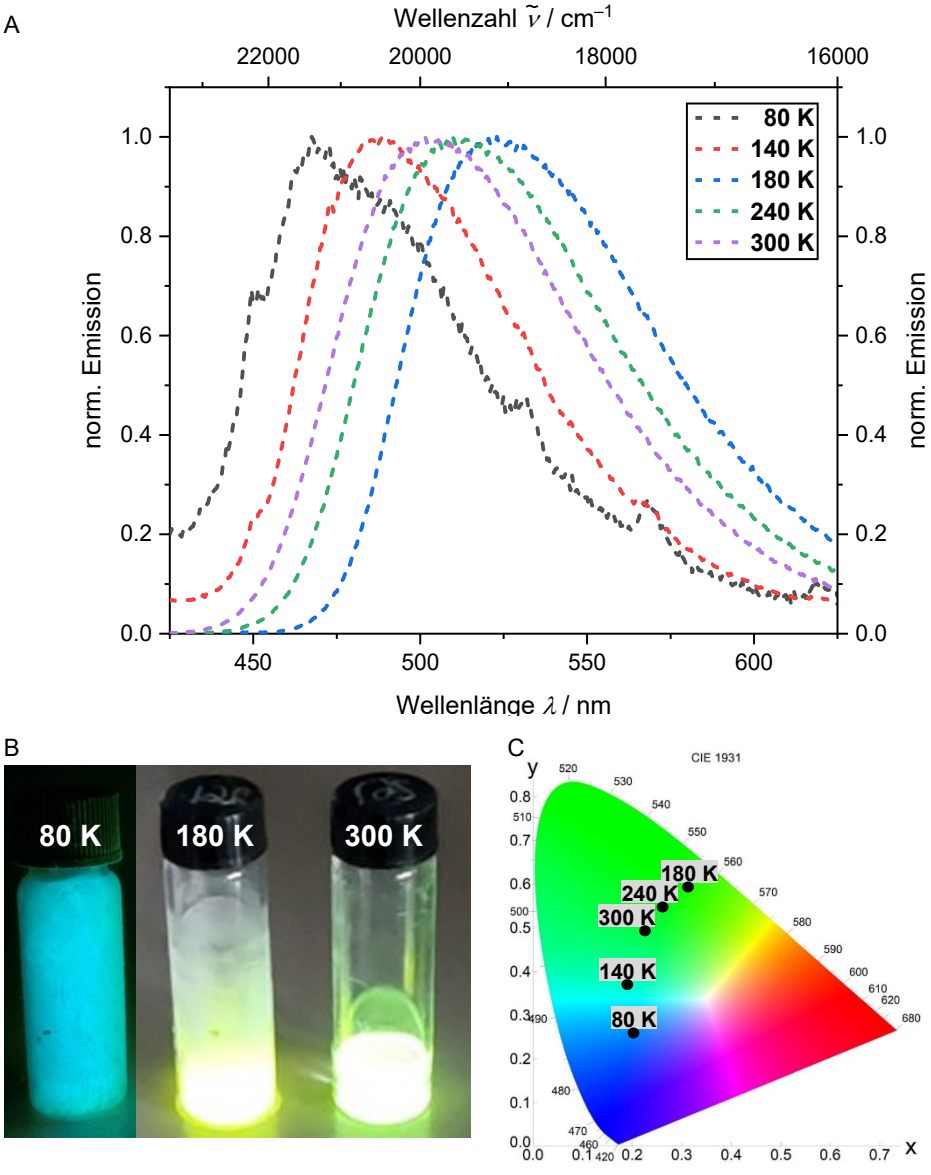


Abbildung 26: A: Normierte Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2, $c = 10^{-7}$ M) von **17b** bei 80, 140, 180, 240 und 300 K. B: Fotografien von **17b** bei 80, 180 und 300 K in Lösung (CH_2Cl_2, $c = 10^{-5}$ M) unter UV-Bestrahlung (λ_{exc} = 365 nm). C: Emissionsfarbkoordinaten von **17b** bei 80, 140, 180, 240 und 300 K in Lösung (CH_2Cl_2, $c = 10^{-7}$ M) in der CIE-1931-Normfarbtafel.

Die chemische und photochemische Stabilität von **15c** wurde in Dichlormethanlösung gegenüber verschiedenen Stimuli untersucht. Unter Bestrahlung bei 365 nm erweist sich **15c** über einen Zeitraum von 4 h als weitgehend photostabil, wobei Absorptions- und Emissionsspektren nahezu unverändert bleiben. Nach achtstündiger Bestrahlung ist die Fluoreszenz jedoch erloschen und das längstwellige Absorptionsmaximum beinahe vollständig verschwunden, was auf einen photochemischen Abbau des Chromophors hinweist. Gegenüber verdünnten Lösungen von Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) zeigt **15c** keine spektroskopisch oder massenspektrometrisch nachweisbare Veränderung, was eine ausgeprägte Stabilität gegenüber starken Basen und Fluoridionen belegt. Ein grundlegend anderes Verhalten zeigt **15c** hingegen gegenüber Trifluoressigsäure (TFA): Die Zugabe führt zu einer sofortigen Farbänderung von farblos zu dunkelgrün. In Abbildung 27 sind die Absorptionsspektren vor und nach Zugabe von TFA dargestellt; Fotografien der Lösungen unter Tageslicht und UV-Bestrahlung belegen den Farbwechsel visuell. Das Absorptionsspektrum der säurebehandelten Lösung unterscheidet sich tiefgreifend vom Ausgangsspektrum: Die hochenergetische UV-Bande bei 272 nm ist bathochrom nach 303 nm verschoben und bildet nun das intensivste Maximum, während die längstwellige Absorptionsbande bei 323 nm als abgeflachte Schulter im Bereich von ca. 335–350 nm erscheint. Im sichtbaren Bereich treten zwei neue, breite Absorptionsbanden bei 491 und 655 nm auf, die für die dunkelgrüne Färbung verantwortlich sind. Die Lage und Form dieser beiden sichtbaren Banden sind charakteristisch für Phenothiazin-Radikalkationen, was nahelegt, dass unter den gewählten Bedingungen eine säureinduzierte Oxidation der Phenothiazineinheiten stattfindet, bei der die Säureprotonen als Oxidationsmittel fungieren und nach Elektronenaufnahme als Wasserstoff ausgasen. Die Emissionsintensität nimmt durch die Säurebehandlung merklich ab, während das Emissionsmaximum unverändert bleibt, was darauf hindeutet, dass nicht alle vier Phenothiazineinheiten oxidiert werden und der Chromophorcharakter der nicht betroffenen Einheiten erhalten bleibt. Die Zugabe von Triethylamin, das als Reduktionsmittel die Rückführung zur Neutralverbindung ermöglicht, stellt das ursprüngliche Absorptions- und Emissionsspektrum vollständig wieder her und bestätigt die Reversibilität des Effekts der Acidochromie.

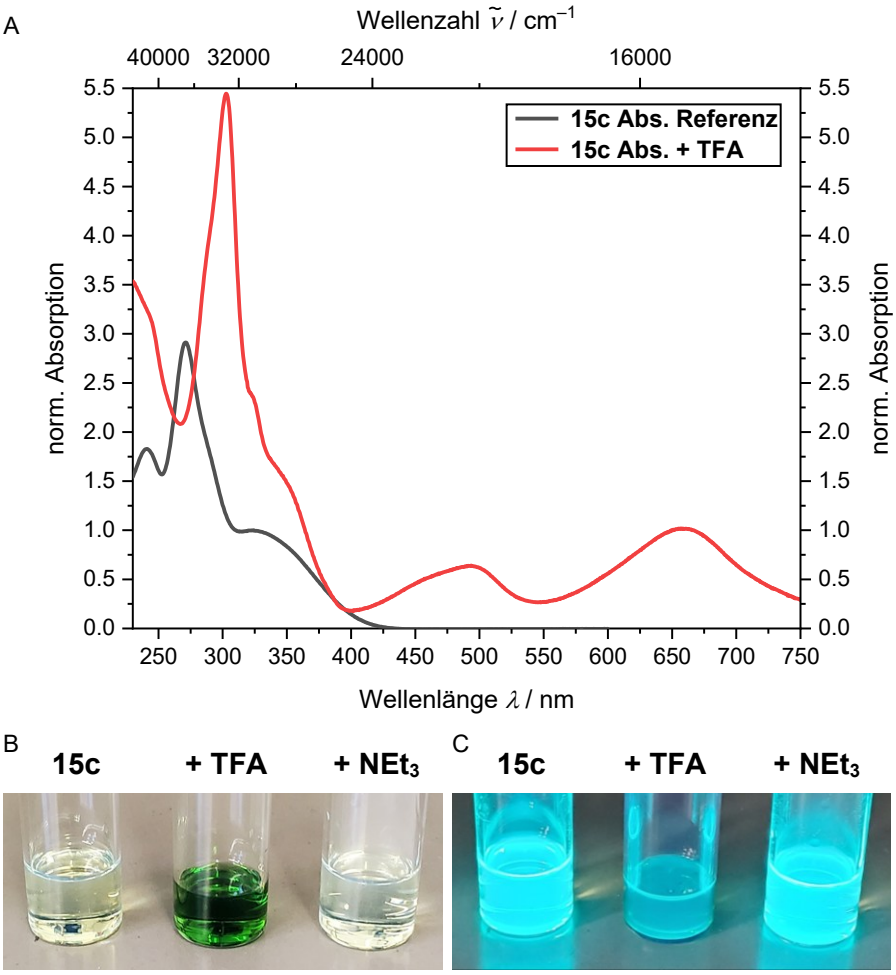


Abbildung 27: Absorptionsspektren von **15c** in Dichlormethan (c = 10^{-5} M, T = 293 K) vor (Referenz) und nach Zugabe von Trifluoressigsäure (A). Fotografien der Lösungen (Referenz, nach Zugabe von Trifluoressigsäure und nach zusätzlicher Zugabe von Triethylamin) unter Tageslicht (B) und UV-Bestrahlung bei λ_{exc} = 365 nm (C).

Für den Einsatz lumineszierender Materialien in optoelektronischen Bauelementen ist die Verarbeitbarkeit zu dünnen Filmen eine grundlegende Voraussetzung.[24, 172] Die Verbindungen **15c** und **15g** lassen sich durch Drop-Coating, Spin-Coating und als PMMA-Blends (1 und 10 Gew.-% Substanzanteil) zu pinhole-freien Filmen verarbeiten. Die photophysikalischen Eigenschaften werden im Folgenden am Beispiel von **15g** untersucht. In Abbildung 28 sind die normierten Emissionsspektren der Filme im Vergleich zur Lösung und zum Festkörper dargestellt; Fotografien unter UV-Bestrahlung belegen die homogene Filmqualität. Die Emissionsmaxima der Filme sind gegenüber der Lösung ($\lambda_{max,em}$ = 493 nm) und dem Festkörper ($\lambda_{max,em}$ = 492 nm) systematisch hypsochrom verschoben und reichen von 487 nm (PMMA 10 %) über 486 nm (Drop-Coating), 485 nm (Spin-Coating) und 484 nm (PMMA 1 %) bis zu 479 nm (PMMA 1 %, Spin-Coating), wobei die Bandenform unverändert bleibt. Die zunehmende Blauverschiebung mit abnehmender Substanzkonzentration im PMMA-Blend ist konsistent mit einer zunehmenden Einschränkung der geometrischen

Relaxation im angeregten Zustand durch die rigide Polymermatrix, analog zum Effekt der Glasmatrix bei der Tieftemperatur-Emission von **17b**.

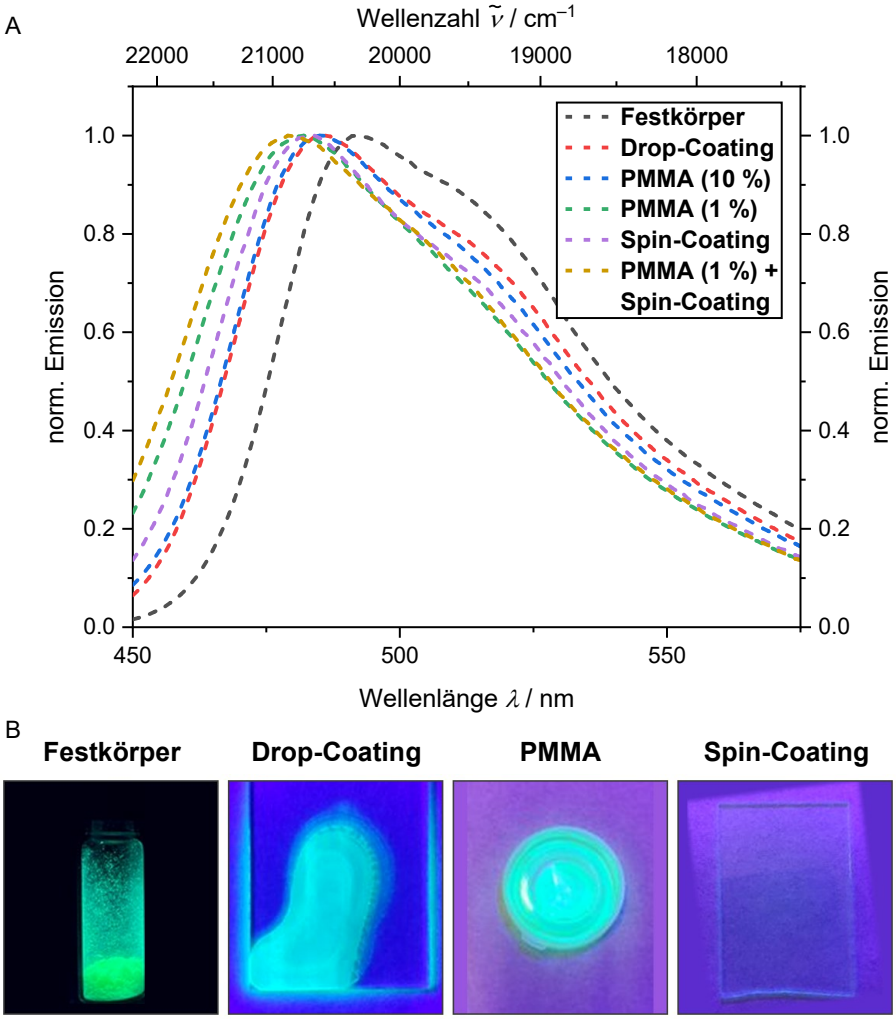


Abbildung 28: A: Normierte Emissionsspektren von **15g** (aufgenommen im Festkörper und in dünnen Filmen (Drop-Coating, PMMA-Blends und Spin-Coating)). B: Fotografien des Festkörpers und der Filme unter UV-Bestrahlung bei λ_{exc} = 365 nm.

Zur Charakterisierung der Ladungstransporteigenschaften wurden Drop-Coating-Filme von **15c** und **15g** aus Tetrahydrofuran auf Goldelektroden abgeschieden und mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Die Schichtdicken wurden konfokalmikroskopisch zu 25 ± 3 µm (**15c**) bzw. 9 ± 1 µm (**15g**) bestimmt. Die spezifischen Leitfähigkeiten betragen 0.86 µS cm^{-1} für **15c** und 0.65 µS cm^{-1} für **15g** und sind damit typisch für undotierte molekulare Festkörper, wobei die etwas geringere Leitfähigkeit von **15g** mit dem elektronenziehenden Charakter der CF_3-Substituenten konsistent ist. Die insgesamt niedrigen Oxidationspotentiale der Phenothiazineinheiten (vgl. Kapitel 3.3.4) eröffnen jedoch die Möglichkeit, durch chemische Dotierung extrinsische Ladungsträger einzuführen und die Leitfähigkeit gezielt zu erhöhen.

Zur Erprobung dieser Strategie wurden Drop-Coating-Filme von **15g** der Einwirkung von elementarem Iod und Brom in der Dampfphase ausgesetzt. In Abbildung 29 sind die Absorptionsspektren vor und nach der Iodbehandlung dargestellt; Fotografien der Filme unter Tageslicht und UV-Bestrahlung veranschaulichen die Farbänderungen. Die fünfminütige Exposition gegenüber Ioddampf führt zu einer Braunfärbung des Films und einem vollständigen Erlöschen der Fluoreszenz. Das Absorptionsspektrum zeigt neue Absorptionsbanden bei 505 und 670 nm, deren Struktur an die vermutete säureinduzierte Radikalkation-Bildung von **15c** erinnert. Innerhalb von 5 h an Luft erholt sich das Emissionsspektrum graduell und nähert sich dem Ausgangswert an, während der Film seine ursprüngliche hellgelbe Farbe zurückgewinnt, was auf eine Sublimation des eingelagerten Iods und eine damit verbundene Rückreduktion hindeutet. Die Filmintegrität bleibt dabei erhalten. Im Gegensatz dazu bewirkt die Exposition gegenüber Bromdampf bereits nach 3 s eine dunkelgrüne Färbung des Films mit vollständiger Fluoreszenzlöschung. Diese Veränderungen erweisen sich als irreversibel: Auch nach 24 h ist weder die ursprüngliche Filmfarbe noch das Emissionsspektrum wiederhergestellt. Die grundlegend veränderte elektronische Struktur legt eine irreversible chemische Modifikation des Phenothiazingerüsts nahe, die möglicherweise neben der Oxidation auch eine elektrophile Bromierung einschließt. Dies steht im Einklang mit der deutlich höheren Oxidationskraft von Brom gegenüber Iod, das eine zusätzliche kovalente Modifikation des elektronenreichen Phenothiazingerüsts begünstigt. Die reversible Oxidierbarkeit der Phenothiazineinheiten durch Ioddampf bestätigt die grundsätzliche Zugänglichkeit des Radikalkationzustands im Dünnfilm und eröffnet eine Perspektive für die gezielte Einführung von Lochladungsträgern durch chemische Dotierung.

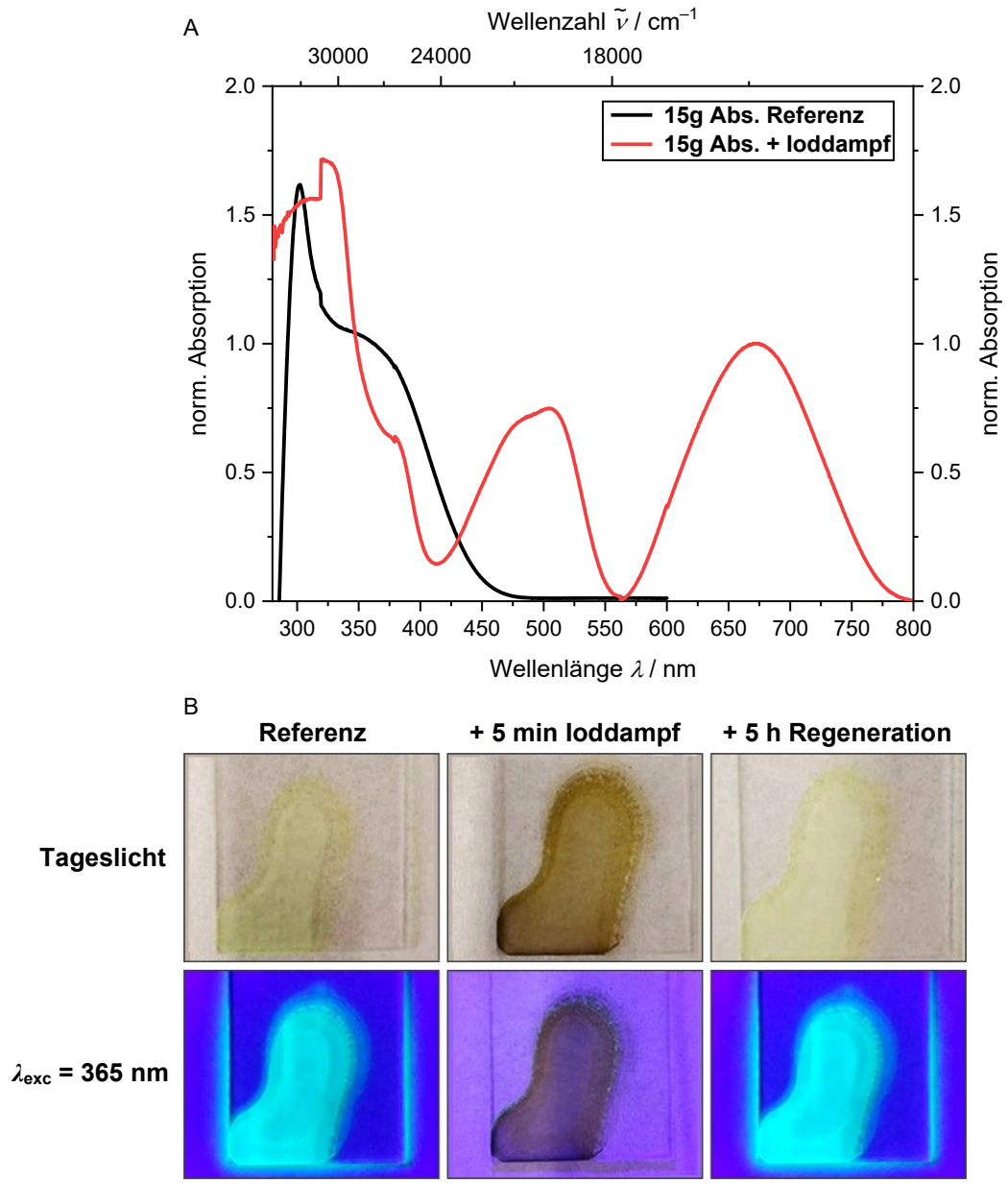


Abbildung 29: A: Normierte Absorptionsspektren von **15g** als Drop-Coating-Film vor und nach Exposition gegenüber Ioddampf (5 min). B: Fotografien der Filme unter Tageslicht und UV-Bestrahlung (λ_{exc} = 365 nm) vor (Referenz), nach 5 min Iodbehandlung und nach 5 h Regeneration.

Insgesamt vereinen die Tetrakis(phenothiazinyl)silane eine hohe thermische Stabilität (T_g = 106 °C, T_d = 360 °C) mit reversibler Stimuli-Responsivität gegenüber Temperatur (Thermochromie über 56 nm), Säure (Acidochromie via Radikalkation-Bildung) und oxidativen Dotanden (reversible Ioddampf-Dotierung im Dünnfilm). Die Verarbeitbarkeit zu homogenen, pinhole-freien Filmen und die gezielte Einführung von Lochladungsträgern durch chemische Dotierung eröffnen eine Perspektive für optoelektronische Anwendungen.

3.3.7 Quantenchemische Betrachtungen

Für ein vertieftes Verständnis der elektronischen Struktur wurden (TD-)DFT-Rechnungen an den Verbindungen **15a**–**r** sowie **17a**–**c** mit Gaussian 16 durchgeführt.[173] Als Funktional wurde CAM-B3LYP[174] in Kombination mit dem Basissatz def2-SVP[175] eingesetzt. Dispersionseffekte wurden über Grimmes D3-Korrektur mit Becke–Johnson-Dämpfung (GD3BJ) berücksichtigt,[176] Lösungsmitteleffekte (Dichlormethan) über das SMD-Modell.[177] Frequenzanalysen bestätigten alle optimierten Strukturen als Minimumstrukturen auf der Potentialenergiehyperfläche (keine imaginären Frequenzen). Zur Reduktion des Rechenaufwands wurden Alkylketten, die länger als Ethyl sind, auf Ethylsubstituenten verkürzt. Diese Näherung ist durch den vernachlässigbaren Einfluss der entfernten Alkylkette auf die elektronische Struktur des Phenothiazin-Chromophors gerechtfertigt, wie die minimale Variation der photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften innerhalb der 10-Alkyl-Serie **15a**–**e** bestätigt (vgl. Kapitel 3.3.4 und 3.3.5). Vertikale Emissionsenergien wurden an der relaxierten S_1-Geometrie unter Verwendung einer Nichtgleichgewichts-Solvatationsbehandlung berechnet.

Die berechneten Anregungs- und Emissionsenergien stimmen insgesamt gut mit den experimentellen Daten überein (Tabelle 3). Für die Absorption reproduzieren die Rechnungen sowohl die absoluten Wellenlängen als auch den Trend der bathochromen Verschiebung über die gesamte Verbindungsserie zuverlässig: von den 10-substituierten Derivaten **15a**–**f** ($\lambda_{max,calcd}$ = 314–338 nm) über die 7-substituierten Vertreter **15g**–**n** ($\lambda_{max,calcd}$ = 330–354 nm) und die 2-/1-substituierten Beispiele **15o**–**r** ($\lambda_{max,calcd}$ = 295–333 nm) bis zur Linker-Serie **17a**–**c** ($\lambda_{max,calcd}$ = 326–360 nm). Die berechneten Emissionswellenlängen sind systematisch leicht kürzer als die experimentellen Werte, wobei die an der relaxierten S_1-Geometrie korrigierten Emissionsenergien eine deutlich bessere Übereinstimmung liefern. Über die gesamte Serie zeigen alle Emissionsübergänge einen dominanten HOMO→LUMO-Beitrag zwischen 71 und 87 %.

Tabelle 3: (TD-)DFT-berechnete Absorptions- und Emissionsmaxima der Verbindungen **15a**–**r** und **17a**–**c** (CAM-B3LYP/def2-SVP, SMD CH_2Cl_2, GD3BJ).

Tetramer	$\lambda_{max,abs}$ / nm (ε / L mol^{-1} cm^{-1}) [a]	$\lambda_{max,calcd,comb.}$ / nm	$\lambda_{max,calcd}$ / nm (Oszillatorstärke)	$\lambda_{max,em}$ / nm [b]	$\lambda_{max,em,calcd}$ / nm (Oszillator-stärke)	Dominanter Beitrag
15a	318 (45700)	314	315 (0.49) 315 (0.34) 314 (0.50) 311 (0.01)	477	462 (0.21)	HOMO → LUMO (76 %)

15b	321 (40700)	315	316 (0.53) 315 (0.46) 315 (0.40) 312 (0.04)	478	458 (0.23)	HOMO → LUMO (76 %)
15c	323 (50500)	334	336 (0.34) 336 (0.34) 335 (0.42) 332 (0.01)	476	465 (0.20)	HOMO → LUMO (76 %)
15d	324 (59400)	334	336 (0.34) 336 (0.34) 335 (0.42) 332 (0.01)	482	465 (0.20)	HOMO → LUMO (76 %)
15e	327 (43400)	326	327 (0.31) 327 (0.41) 326 (0.36) 323 (0.02)	473	456 (0.20)	HOMO → LUMO (77 %)
15f	351 (62800)	338	338 (0.70) 338 (0.32) 337 (0.56) 335 (0.06)	473	465 (0.21)	HOMO → LUMO (76 %)
15g	342 (108800)	330	331 (0.31) 330 (0.35) 330 (0.34) 328 (<0.01)	493	454 (0.1597)	HOMO → LUMO (73 %)
15h	341 (77500)	349	349 (0.43) 349 (0.54) 348 (0.93) 346 (0.03)	483	467 (0.32)	HOMO → LUMO (86 %)
15i	337 (65500)	346	347 (0.42) 347 (0.50) 346 (0.83) 343 (0.02)	480	464 (0.29)	HOMO → LUMO (83 %)
15j	338 (55800)	347	348 (0.65) 347 (0.61) 347 (0.38) 344 (0.14)	482	465 (0.32)	HOMO → LUMO (83 %)
15k	339 (65500)	346	348 (0.45) 347 (0.53) 346 (0.90) 344 (0.03)	484	468 (0.34)	HOMO → LUMO (82 %)
15l	339 (54900)	346	347 (0.46) 346 (0.56) 346 (0.94) 343 (0.02)	485	468 (0.36)	HOMO → LUMO (80 %)
15m	352 (96100)	354	356 (0.44) 355 (0.73) 354 (1.13) 351 (0.04)	486	469 (0.38)	HOMO → LUMO (86 %)

15n	361 (45600)	353	354 (0.97) 353 (0.64) 353 (1.01) 350 (0.25)	486	466 (0.49)	HOMO → LUMO (80 %)
15o	316 (33900)	328	329 (0.18) 329 (0.16) 327 (0.21) 326 (0.05)	491	445 (0.09)	HOMO → LUMO (71 %)
15p	328 (43500)	308	310 (0.54) 308 (0.46) 308 (0.64) 305 (0.05)	477	449 (0.1870)	HOMO → LUMO (77 %)
15q	324 (34300)	333	334 (0.12) 333 (0.12) 333 (0.10) 332 (0.01)	485	467 (0.0535)	HOMO → LUMO (80 %)
15r	316 (27100)	295	300 (0.11) 298 (0.11) 298 (0.09) 297 (0.06)	472	477 (0.03)	HOMO → LUMO (71 %)
17a	316 (35800)	326	328 (0.06) 327 (0.10) 325 (0.11) 323 (0.01)	441	446 (0.01)	HOMO → LUMO (87 %)
17b	366 (59200)	348	349 (0.46) 349 (0.66) 348 (0.75) 341 (0.05)	507	489 (0.34)	HOMO → LUMO (83 %)
17c	385 (111100)	360	365 (1.30) 361 (1.83) 360 (1.00) 354 (0.06)	533	508 (1.19)	HOMO → LUMO (86 %)

[a] Gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-5} M. [b] Gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-7} M.

Die Rechnungen zeigen ferner, dass die längstwellige Absorptionsbande bei allen untersuchten Strukturen aus vier energetisch eng benachbarten elektronischen Übergängen besteht, von denen drei eine vergleichbare Oszillatorstärke aufweisen und der vierte deutlich schwächer ausfällt. Ihre gemeinsame Einhüllende erklärt das experimentell beobachtete breite, strukturlose Absorptionsprofil. Ein repräsentativer Vergleich des simulierten und gemessenen Absorptionsspektrums am Beispiel von **15c** veranschaulicht die gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment (Abbildung 30).

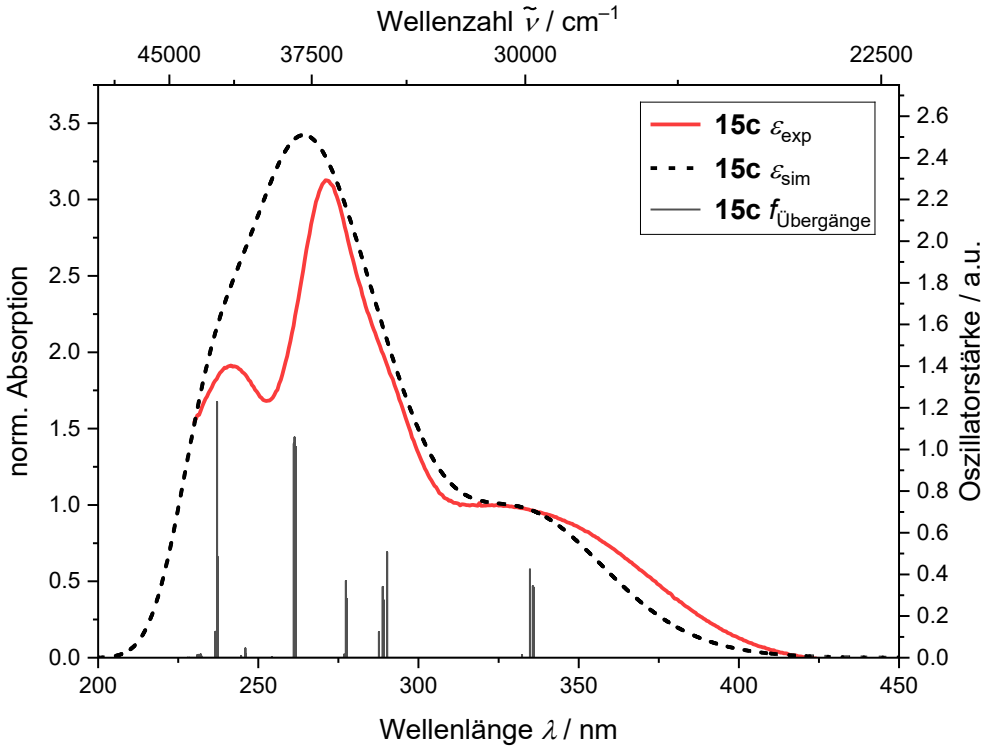


Abbildung 30: Vergleich des simulierten (CAM-B3LYP/def2-SVP, SMD CH_2Cl_2, GD3BJ) und gemessenen (CH_2Cl_2, T = 293 K) Absorptionsspektrums von **15c** als repräsentatives Beispiel. Simulierte Spektrendaten wurden mit Multiwfn[178, 179] aus den Gaussian-16-Ausgabedaten erzeugt.

Aufgrund der hohen Zahl beteiligter elektronischer Beiträge zu den einzelnen Übergängen wurden natürliche Übergangsorbitale (Natural Transition Orbitals, NTOs) zur Analyse herangezogen. Die NTO-Analyse zeigt, dass alle vier Anregungen auf die Phenothiazineinheiten lokalisiert sind, wobei die Übergänge entweder auf ein einzelnes Phenothiazin beschränkt oder auf zwei Einheiten verteilt sind. Zwei Grenzfälle lassen sich unterscheiden: Im direkt verknüpften Tetramer **17a** sind jeweils zwei Übergänge auf ein einzelnes Phenothiazin lokalisiert, während die verbleibenden zwei auf die anderen beiden Phenothiazineinheiten verteilt sind. Im Tetramer **17c** mit dem ausgedehnten Phenylen-Thienylen-Linker hingegen sind drei Übergänge auf jeweils ein separates Phenothiazin lokalisiert, während der vierte zwischen dem verbleibenden Phenothiazin und einer benachbarten Einheit geteilt wird (Abbildung 31). Die meisten Strukturen liegen zwischen diesen beiden Extremen, wobei mit zunehmender Größe des π-Systems ein gradueller Übergang zum letzteren Grenzfall zu beobachten ist. Über alle Verbindungen hinweg erstreckt sich die Elektronendichte jedes Übergangs über das gesamte π-System des jeweiligen Phenothiazinarms, und sämtliche Übergänge zeigen einen ausgeprägten lokal angeregten (LE) Charakter. Dieser lokal angeregte Charakter erklärt den geringen Einfluss der 7-Substitution auf die Absorptions- und Emissionsenergien, da der Substituent die elektronische

Struktur des Phenothiazin-Chromophors nur indirekt über den peripheren Phenylenlinker moduliert.

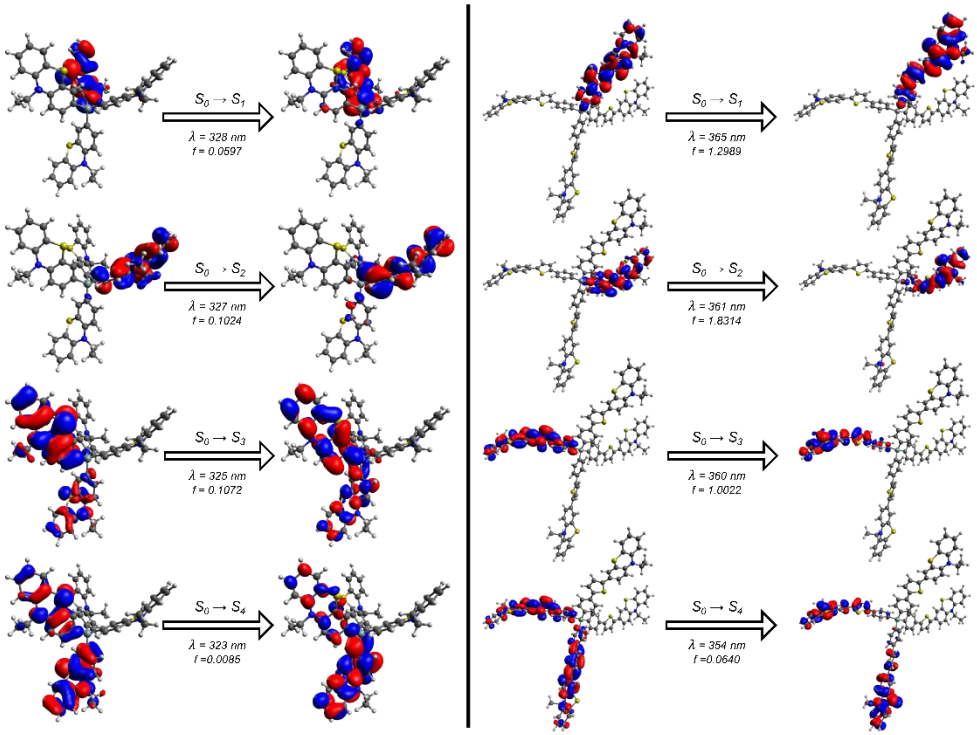


Abbildung 31: Natürliche Übergangsorbitale (NTOs) für die ersten vier Übergänge von **17a** (links) und **17c** (rechts). Wellenlänge und Oszillatorstärke sind für jeden Übergang angegeben (CAM-B3LYP/def2-SVP, SMD CH_2Cl_2, GD3BJ). NTOs wurden mit Multiwfn[178, 179] aus den Gaussian-16-Ausgabedaten erzeugt.

Die NTO-Analyse des C1-verknüpften Regioisomers **15r** erlaubt einen direkten Einblick in die Rolle der Verknüpfungstopologie. Im Gegensatz zu den C3-verknüpften Derivaten, bei denen sich das Hole-NTO vom Phenothiazin in den konjugierten Linker mit moderatem Interring-Torsionswinkel (32–33°) erstreckt, induziert die C1-Verknüpfung in **15r** einen wesentlich größeren Torsionswinkel zwischen Phenothiazin und Phenylenlinker (48–55°). Die Rechnungen bestätigen damit die bereits kristallographisch für **15a** beobachtete moderate Interring-Torsion der C3-verknüpften Derivate (vgl. Kapitel 3.3.3) und zeigen, dass die C1-Verknüpfung eine deutlich stärkere Verdrillung hervorruft. Die erhöhte Torsion bei C1-Verknüpfung verringert den Orbitalüberlapp zwischen den beiden π-Systemen, was mit dem experimentell beobachteten höheren Oxidationspotential (vgl. Kapitel 3.3.4) und der drastisch beschleunigten nicht-strahlenden Desaktivierung dieser Verbindung (vgl. Kapitel 3.3.5) konsistent ist.

Nach dem vertikalen Franck–Condon-Übergang in einen schwingungsangeregten S_1-Zustand erfolgt die Relaxation zum schwingungsrelaxierten S_1-Minimum unter Planarisierung einer der vier Phenothiazineinheiten, während die Faltungswinkel entlang der S–N-Achse der übrigen

drei Phenothiazine nahezu unverändert bleiben. Die Planarisierung in Richtung einer sp^2-Stickstoffgeometrie ist ein etabliertes Merkmal der Phenothiazin-Photophysik und weitgehend unabhängig vom Substitutionsmuster.[30] Die damit verbundene ausgeprägte Geometrieänderung gegenüber der Schmetterlingskonformation des Grundzustands (vgl. Kapitel 3.3.3) erklärt die großen Stokes-Verschiebungen von 7100–11300 cm^{-1}, die über die gesamte Serie beobachtet werden und charakteristisch für phenothiazinbasierte Chromophore sind (vgl. Kapitel 3.3.5).[30] Die Emission ist bei allen Verbindungen auf der planarisierten Phenothiazineinheit lokalisiert.

Die berechneten Oszillatorstärken der $S_1 \rightarrow S_0$-Emission steigen innerhalb der Linker-Serie monoton von 0.01 (**17a**) über 0.34 (**17b**) bis 1.19 (**17c**) und erstrecken sich damit über nahezu zwei Größenordnungen. Gemäß der Strickler–Berg-Beziehung ist die strahlende Ratenkonstante k_r direkt proportional zur Oszillatorstärke des emittierenden Übergangs.[180] Die extrem niedrige berechnete Oszillatorstärke des direkt verknüpften Tetramers **17a** ist somit vollständig konsistent mit der experimentell bestimmten niedrigen strahlenden Rate ($k_r = 2.24 \cdot 10^7\ s^{-1}$) und der entsprechend niedrigen Fluoreszenzquantenausbeute ($\Phi_F = 0.11$) (vgl. Kapitel 3.3.5). Umgekehrt zeigt Verbindung **17c**, die das ausgedehnteste π-System mit der höchsten berechneten Oszillatorstärke vereint, die höchste experimentelle strahlende Rate innerhalb der Serie ($k_r = 19.50 \cdot 10^7\ s^{-1}$). Diese quantitative Übereinstimmung zwischen den berechneten Oszillatorstärken und den experimentellen strahlenden Raten über die Linker-Serie validiert den (TD-)DFT-Ansatz und bestätigt, dass die Variation der Fluoreszenzeffizienz in der elektronischen Struktur des emittierenden Zustands begründet ist.

Die quantenchemischen Ergebnisse liefern eine physikalische Rationalisierung für die unterschiedliche Empfindlichkeit elektrochemischer und photophysikalischer Eigenschaften gegenüber der 7-Substitution. Während die Grundzustands-Oxidationspotentiale eine klare Hammett-Korrelation aufweisen ($R^2 = 0.985$, vgl. Kapitel 3.3.4), die die Empfänglichkeit der formal geladenen Spezies für elektronische Stabilisierung durch den peripheren Arylsubstituenten widerspiegelt, variieren die Übergangsenergien im angeregten Zustand nur schwach über die 7-substituierte Serie ($\lambda_{max,em}$ = 480–493 nm, vgl. Kapitel 3.3.5). Dieser Unterschied ist konsistent mit dem vorwiegend lokal angeregten Charakter der emittierenden Zustände, bei dem die Übergangsdichte weitgehend auf den Phenothiazinkern beschränkt ist und sich nur begrenzt in die peripheren 7-Substituenten erstreckt. Daraus folgt, dass die 7-Substitution primär als Werkzeug zur elektronischen Feinabstimmung der Redoxpotentiale dient, während das Linker-Engineering den dominanten strukturellen Hebel zur Modulation der optischen Lücke darstellt ($\lambda_{max,em}$ = 441–533 nm, vgl. Kapitel 3.3.5). Diese weitgehend unabhängige Modulierbarkeit identifiziert das Tetrakis(phenothiazinyl)silan-Gerüst als

vielseitige Plattform für die Steuerung elektrochemischer und photophysikalischer Eigenschaften über komplementäre Strukturparameter.

3.3.8 Fazit

Mit der erfolgreichen Synthese von 22 Tetrakis(phenothiazinyl)silanen über die modulare Kombination dreier komplementärer Strategien (BLEBS-Sequenz, LiBS-Sequenz und nucleophile Substitution an Siliciumtetrachlorid) konnte eine strukturell vielseitige Verbindungsbibliothek aufgebaut werden, die eine systematische Variation über fünf unabhängige Strukturparameter ermöglicht: den *N*-Substituenten, den 7-Substituenten, den 2-Substituenten, das Linkermotiv und die Verknüpfungsposition am Phenothiazingerüst. Die durchweg moderaten bis sehr guten Ausbeuten (15–87 %) und die breite Substrattoleranz belegen die hohe Modularität und methodische Robustheit des Synthesekonzepts. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eines repräsentativen Vertreters (**15a**) bestätigt die unverzerrte tetraedrische Geometrie am Siliciumzentrum und die Abwesenheit signifikanter intermolekularer π-Stacking-Kontakte, wie die Hirshfeld-Oberflächenanalyse quantitativ belegt.

Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass die Oxidationspotentiale über einen Bereich von +0.17 bis +0.42 V systematisch abstimmbar sind, wobei alle Verbindungen ein durchweg reversibles Oxidationsverhalten mit einer einzelnen Oxidationswelle aufweisen, konsistent mit vier nahezu entarteten, phenothiazinzentrierten Einelektronenoxidationen und einer effektiven elektronischen Entkopplung durch das tetraedrische Siliciumzentrum. Die 7-Position erweist sich als besonders effektiver Stellhebel, der eine quantitative Korrelation mit Hammett-Substituentenkonstanten (σ_p) ermöglicht. Der Vergleich der Verknüpfungspositionen offenbart, dass die C3-Verknüpfung eine mit der patentliteraturbekannten *N*-Verknüpfung vergleichbare Donorstärke erreicht (Δ = 10 mV), während die C1-Verknüpfung zu einer signifikanten anodischen Verschiebung führt.

Photophysikalisch erstrecken sich die Emissionsmaxima über ein breites Spektralfenster von 441 bis 533 nm bei Fluoreszenzquantenausbeuten von Φ_F = 0.02 bis 0.90 in Lösung. Die Emissionsfarbe wird primär durch das Linkermotiv bestimmt, das eine Durchstimmung vom tiefblauen bis in den gelbgrünen Bereich ermöglicht. Die (TD-)DFT-Rechnungen bestätigen den lokal angeregten Charakter aller emittierenden Zustände, der die weitgehende Unabhängigkeit der Emissionsenergie von peripheren Substituenteneffekten erklärt, und rationalisieren die verminderte Fluoreszenzeffizienz der C1-Verknüpfung durch deutlich erhöhte Interring-Torsionswinkel sowie die Variation der strahlenden Raten über die Strickler–Berg-Beziehung. Die Verknüpfungsposition erweist sich als entscheidender Parameter für die Fluoreszenzeffizienz: Die C3-Verknüpfung übertrifft sowohl die C1- als auch die *N*-Verknüpfung um mehr als eine Größenordnung in der Quantenausbeute und vereint damit die Donorstärke der *N*-Verknüpfung mit einer überlegenen photophysikalischen Leistungsfähigkeit.

Die thermische Charakterisierung belegt eine hohe Materialstabilität mit einem Glasübergang bei T_g = 106 °C und einer Zersetzungstemperatur von T_d = 360 °C. Die ausgeprägte geometrische Reorganisation im angeregten Zustand manifestiert sich in einer reversiblen Thermochromie in der Glasmatrix des Lösungsmittels, die unmittelbar auf die temperaturabhängige Unterdrückung der S_1-Planarisierung zurückzuführen ist. Die Verbindungen lassen sich durch verschiedene Beschichtungsverfahren zu homogenen, pinhole-freien Filmen verarbeiten und zeigen eine reversible Acidochromie gegenüber Trifluoressigsäure mit für Phenothiazin-Radikalkationen charakteristischen Absorptionsbanden. Die intrinsische Leitfähigkeit der Filme liegt im für undotierte molekulare Festkörper typischen Bereich, wobei die reversible Oxidierbarkeit durch Ioddampf die grundsätzliche Zugänglichkeit des Radikalkationzustands im Dünnfilm bestätigt und eine Perspektive für die chemische Dotierung eröffnet.

Insgesamt etablieren die Ergebnisse das Tetrakis(phenothiazinyl)silan-Gerüst als vielseitige Plattform, in der das tetraedrische Siliciumzentrum als struktureller Knotenpunkt fungiert und die komplementäre Modulation elektrochemischer und photophysikalischer Eigenschaften über unabhängige Strukturparameter ermöglicht, wobei die C3-Verknüpfung als überlegene Alternative zur patentliteraturbekannten *N*-Verknüpfung hervorgeht.

3.4 Variation des Zentralatoms: Tetrakis(phenothiazinyl)substituierte Derivate der 4. Hauptgruppe

3.4.1 Literaturübersicht

Die Variation des Zentralatoms innerhalb der 4. Hauptgruppe stellt ein etabliertes Strukturprinzip dar, um geometrische, elektronische und materialspezifische Eigenschaften tetraedrisch aufgebauter funktioneller Moleküle systematisch zu modulieren. Kohlenstoff-, Silicium-, Germanium- und Zinnzentren erlauben bei vergleichbarer formaler Koordination eine schrittweise Veränderung von Atomradius, Polarisierbarkeit und Bindungseigenschaften, ohne die grundlegende tetraedrische Topologie aufzugeben. In der Organischen Material- und Molekülelektronik wurden entsprechende Zentralatomvariationen wiederholt genutzt, um Donor-Akzeptor-Kopplung, Konjugationsunterbrechung, Redoxfenster und morphologische Stabilität gezielt zu beeinflussen.[181-186]

Für Derivate mit vier organischen Donoreinheiten fungiert das Zentralatom in der Regel primär als geometrischer Knotenpunkt, während die elektronischen Eigenschaften maßgeblich durch die peripheren π-Systeme bestimmt werden. Dennoch zeigen Studien, dass der Austausch von Kohlenstoff gegen schwerere Elemente der 4. Hauptgruppe subtile, aber reproduzierbare Effekte auf Bindungslängen, Torsionswinkel und die effektive elektronische Kommunikation zwischen den Substituenten haben kann. Insbesondere der Übergang von C zu Si ist häufig mit einer stärkeren räumlichen Entkopplung der Donoreinheiten verbunden, was sich in leicht erhöhten Oxidationspotentialen, reduzierter intermolekularer Wechselwirkung und verbesserter Morphologiestabilität niederschlägt.[134, 137, 187]

Germanium- und zinnzentrierte Analoga sind in der Literatur deutlich seltener vertreten, liefern jedoch wichtige Vergleichspunkte entlang der Gruppe. Aufgrund der größeren Atomradien und der höheren Polarisierbarkeit werden bei Ge- und Sn-Zentralatomen häufig verlängerte Zentralatom-Kohlenstoff-Bindungen sowie eine weiter aufgefächerte dreidimensionale Anordnung der Substituenten beobachtet. In funktionellen Systemen mit redoxaktiven oder chromophoren Einheiten äußert sich dies in geringfügig veränderten Redoxpotentialen, leicht modifizierten Absorptionsprofilen sowie – abhängig vom Gesamtsystem – in einer erhöhten Spin-Bahn-Kopplung, ohne dass neue Emissionsmechanismen oder qualitative Änderungen der elektronischen Grundstruktur auftreten müssen. Die verfügbaren Daten deuten darauf hin, dass der Einfluss des Zentralatoms in solchen Tetrameren meist graduell ist und gegenüber dem Effekt der peripheren Substitution deutlich zurücktritt.[137, 142, 188, 189]

Unabhängig vom konkreten Donormotiv wird die Zentralatomvariation in tetrasubstituierten Systemen häufig als Designstrategie eingesetzt, um die Balance zwischen struktureller Starrheit, dreidimensionaler Abschirmung und prozessrelevanten Eigenschaften wie

Glasübergangstemperatur und Filmbildung zu justieren. Besonders Silicium nimmt hier eine Sonderstellung ein, da es synthetisch gut zugänglich ist, eine ausgeprägte tetraedrische Geometrie erzwingt und zugleich eine effektive elektronische Entkopplung ermöglicht. Die Erweiterung auf Kohlenstoff-, Germanium- und Zinnzentren erlaubt es jedoch, systematische Trends entlang der 4. Hauptgruppe zu erfassen und den Beitrag des Zentralatoms zur Gesamtfunktion solcher Multidonorsysteme differenziert zu bewerten.[34, 41, 135, 136]

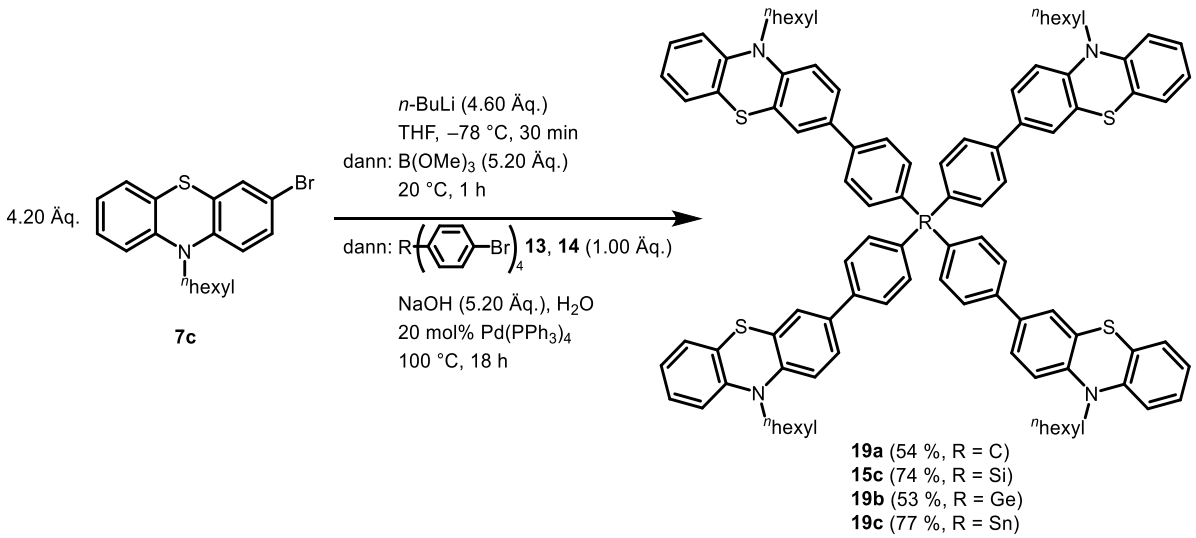
Vor diesem Hintergrund erscheint die Untersuchung tetrakis(phenothiazinyl)substituierter Derivate mit variierendem Zentralatom als konsequente Ergänzung zu siliciumbasierten Referenzsystemen. Die Literatur deutet darauf hin, dass primär graduelle Effekte zu erwarten sind, sodass der Vergleich von C-, Si-, Ge- und Sn-Zentralatomen eine präzisere Einordnung geometrischer und elektronischer Effekte innerhalb dieser Stoffklasse erlaubt. Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Ergebnisse liefern damit einen systematischen Beitrag zum Verständnis zentralatomabhängiger Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in tetraedrisch aufgebauten phenothiazinbasierten Multidonorsystemen.

3.4.2 Synthese

Der Aufbau tetrakis(phenothiazinyl)substituierter Derivate mit variierendem Zentralatom erfolgte in enger Anlehnung an die für die Tetrakis(phenothiazinyl)silane etablierte Synthesestrategie. Die dort eingesetzte BLEBS-Sequenz erwies sich für diese Substanzklasse als besonders robust und zielführend und wurde daher als methodische Grundlage auch für die Variation des Zentralatoms entlang der Elemente der 4. Hauptgruppe herangezogen. Ziel war es, bei identischem Syntheseweg ausschließlich den Einfluss des Zentralatoms zu variieren und so eine maximale Vergleichbarkeit der resultierenden Tetramere sicherzustellen.

Die Variation des Zentralatoms wurde durch den Austausch des zentralen vierfach bromierten Arylbausteins realisiert. Anstelle von Tetrakis(4-bromphenyl)silan (**13**) kamen die entsprechenden, literaturbekannten Tetrakis(4-bromphenyl)-Derivate der Elemente Kohlenstoff (**14a**), Germanium (**14b**) und Zinn (**14c**) zum Einsatz. Diese Vorstufen sind synthetisch gut zugänglich und erlauben eine direkte Übertragung der etablierten Reaktionslogik auf unterschiedliche Zentralatome, ohne Anpassungen der Reaktionsführung erforderlich zu machen.

Die Darstellung der tetrakis(phenothiazinyl)substituierten Tetramere **19** erfolgte anschließend unter identischen Bedingungen über die BLEBS-Sequenz (Schema 22). Dabei wird zunächst das in 3-Position bromierte Phenothiazin **7c** durch Brom-Lithium-Austausch mit *n*-Butyllithium metalliert. Die entstehende Aryllithium-Spezies wird *in situ* mit Trimethylborat boryliert und anschließend ohne Isolierung der Zwischenprodukte in einer palladiumkatalysierten Suzuki-Kupplung mit den zentral vierfach bromierten Arylbausteinen **14** umgesetzt. Alle vier Bindungsbildungsreaktionen laufen dabei simultan ab und führen direkt zum Aufbau des Multidonorsystems.



Schema 22: BLEBS-Sequenz zur Synthese von tetrakis(phenothiazinyl)substituierten Derivaten mit variierendem Zentralatom der 4. Hauptgruppe **19a** (C), **15c** (Si), **19b** (Ge), **19c** (Sn).

Über diese Vorgehensweise konnten tetrakis(phenothiazinyl)substituierte Derivate mit Kohlenstoff-, Silicium-, Germanium- und Zinnzentralatom erhalten werden. Die isolierten Gesamtausbeuten lagen dabei zwischen 53 % und 77 % und bewegten sich somit im Bereich mäßiger bis guter Ausbeuten. Unter Berücksichtigung der vier parallel ablaufenden Kupplungsschritte entspricht dies durchweg hohen Einzelumsätzen pro Bindungsbildungsreaktion. Unterschiede in den Gesamtausbeuten zwischen den einzelnen Zentralatomen wurden beobachtet, ohne dass sich daraus klare systematische Trends ableiten ließen.

Für die Variation des Zentralatoms wurden bewusst ausschließlich in 10-Position hexylsubstituierte Phenothiazine eingesetzt, wie sie bereits bei den Tetrakis(phenothiazinyl)silanen dieser Arbeit als Referenzsystem etabliert wurden. Durch die Beibehaltung eines konstanten Substitutionsmusters konnte der Einfluss des Zentralatoms auf die resultierenden Tetramere gezielt untersucht werden. Die gewählte Synthesestrategie ist prinzipiell auch auf unterschiedlich substituierte Phenothiazin-Derivate übertragbar, wurde im Rahmen dieses Kapitels jedoch auf dieses Referenzsystem beschränkt.

Die Strukturaufklärung der tetrakis(phenothiazinyl)substituierten Derivate erfolgt analog zu den in Kapitel 3.3.3 diskutierten Tetrakis(phenothiazinyl)silanen. Da das organische Gerüst in allen vier Verbindungen identisch ist und lediglich das Zentralatom variiert, wird auf eine separate Strukturaufklärungsdiskussion verzichtet.

3.4.3 Elektrochemische Eigenschaften

Zur Untersuchung des Einflusses des Zentralatoms auf die elektrochemischen Eigenschaften wurden cyclovoltammetrische Messungen an tetrakis(phenothiazinyl)substituierten Tetrameren mit Kohlenstoff-, Silicium-, Germanium- und Zinnzentralatom durchgeführt (Abbildung 32). Durch die Variation des Zentralatoms entlang der Elemente der 4. Hauptgruppe bei ansonsten identischem molekularem Aufbau sollte gezielt geprüft werden, inwieweit das Zentralatom zur Modulation der Oxidationspotentiale beiträgt oder ob das Redoxverhalten primär durch die peripheren Phenothiazineinheiten bestimmt wird.

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden unter identischen Bedingungen wie in Kapitel 3.3.4 durchgeführt. Für alle untersuchten Tetramere wird jeweils eine einzelne, klar ausgeprägte Oxidationswelle beobachtet, die vollständig reversibel ist. Zusätzliche Redoxprozesse oder Hinweise auf Folge- oder Zersetzungsreaktionen konnten im untersuchten Potentialfenster nicht festgestellt werden.

Die Beobachtung einer einzelnen Oxidationswelle ist konsistent mit der symmetrischen, tetraedrischen Struktur der Moleküle. Formal liegen vier äquivalente Phenothiazin-Donoreinheiten vor, deren Oxidationen aufgrund der strukturellen Symmetrie und der geringen elektronischen Kopplung energetisch nicht aufgelöst werden und daher als einzelne, überlagerte Welle erscheinen.

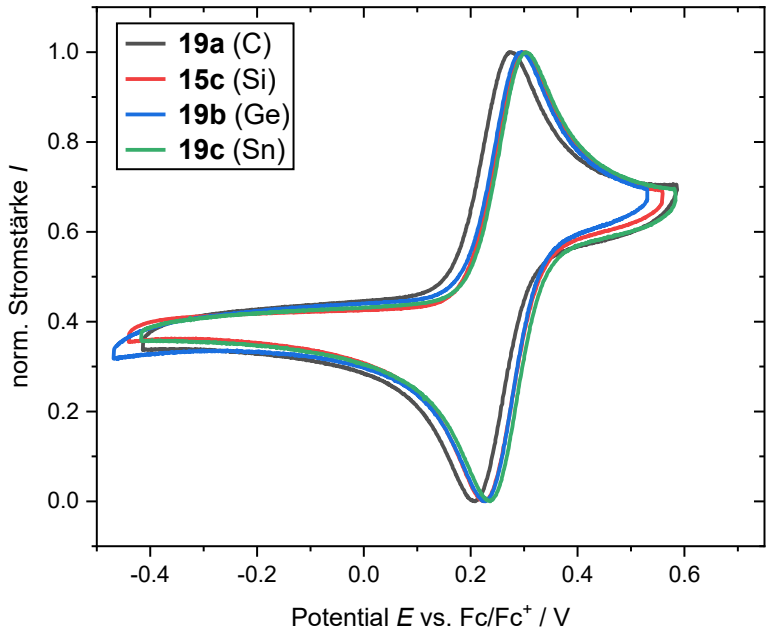


Abbildung 32: Cyclovoltammogramme der tetrakis(phenothiazinyl)substituierten Derivate mit variierendem Zentralatom **19a** (C), **15c** (Si), **19b** (Ge), **19c** (Sn) (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 293 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF$_6$], Pt-Arbeits-, Pt-Gegen- und Ag/AgCl-Referenzelektrode, ν = 100 mV s^{-1}; referenziert gegen Fc/Fc$^+$ = 0 V).

Die Oxidationspotentiale liegen für die untersuchten Tetramere im Bereich von +0.24 V bis +0.27 V (Tabelle 4). Dabei ergibt sich eine leichte, aber reproduzierbare Verschiebung zu anodischeren Potentialen entlang der Reihe Kohlenstoff < Silicium = Germanium < Zinn. Die cyclovoltammetrischen Daten zeigen, dass der Austausch des Zentralatoms innerhalb der 4. Hauptgruppe nur einen sehr geringen Einfluss auf die Oxidationspotentiale der tetrakis(phenothiazinyl)substituierten Tetramere ausübt. Die beobachteten Potentialverschiebungen betragen maximal etwa 30 mV und bleiben damit im Bereich moderater, fein abgestufter Effekte. Die nur geringfügigen, aber reproduzierbaren Verschiebungen der Oxidationspotentiale entlang der 4. Hauptgruppe lassen sich nicht auf einen einzelnen dominierenden Faktor zurückführen. Mit zunehmender Atomgröße verlängern sich die Zentralatom-Kohlenstoff-Bindungen, was zu einer moderaten Aufweitung der tetraedrischen Struktur und veränderten Donor-Donor-Abständen innerhalb der Tetramere führt. Insgesamt sprechen die experimentellen Daten für einen überwiegenden Einfluss geometrischer und solvatationsbedingter Faktoren auf die beobachteten, leicht anodischen Verschiebungen. Vor dem Hintergrund der sehr geringen Potentialunterschiede erscheint eine eindeutige Zuordnung zu spezifischen elektronischen Effekten nicht gerechtfertigt. Die Tatsache, dass für alle vier Zentralatome ausschließlich eine einzelne reversible Oxidationswelle beobachtet wird, unterstreicht die hohe strukturelle und elektronische Ähnlichkeit der Tetramere. Weder zusätzliche Redoxprozesse noch qualitative Änderungen des Oxidationsverhaltens treten beim Übergang von Kohlenstoff zu Zinn auf. Damit bestätigt die Zentralatomvariation die grundlegende Designannahme dieser Stoffklasse, wonach das tetraedrische Gerüst die Donoreinheiten räumlich organisiert, ohne deren intrinsische elektronische Eigenschaften maßgeblich zu verändern.

Tabelle 4: Oxidationspotentiale der tetrakis(phenothiazinyl)substituierten Tetramere **19a** (C), **15c** (Si), **19b** (Ge), **19c** (Sn).

Tetramer	Zentralatom	$E_0^{0/+4}$ / V [a]
19a	C	0.24
15c	Si	0.26
19b	Ge	0.26
19c	Sn	0.27

[a] Gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF_6], Pt-Arbeits-, Pt-Gegen- und Ag/AgCl-Referenzelektrode, ν = 100 mV s^{-1}, referenziert gegen Fc/Fc$^+$ = 0 V.

3.4.4 Photophysikalische Eigenschaften

Zur Untersuchung des Einflusses des Zentralatoms auf die photophysikalischen Eigenschaften wurden tetrakis(phenothiazinyl)substituierte Tetramere mit Kohlenstoff-, Silicium-, Germanium- und Zinnzentralatom mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie sowie zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen charakterisiert. Die Untersuchungen erfolgten in Lösung sowie ergänzend im Festkörper, um sowohl intrinsische elektronische Eigenschaften als auch mögliche Aggregations- und Packungseffekte zu erfassen. Analog zur elektrochemischen Charakterisierung zielte diese Studie darauf ab, bei ansonsten identischem molekularem Aufbau ausschließlich den Beitrag des Zentralatoms zur Modulation der optischen Eigenschaften zu evaluieren.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren aller vier Tetramere in Dichlormethan zeigen eine sehr hohe Übereinstimmung sowohl hinsichtlich der Bandenpositionen als auch der Bandenformen. Charakteristisch sind drei Absorptionsbanden im UV-Bereich, wobei die mittlere Bande die höchste Intensität aufweist und das längstwellige Maximum als klar ausgeprägte Schulter erscheint. Dieses längstwellige Absorptionsmaximum liegt für alle Zentralatome im engen Bereich zwischen 320 und 323 nm. Auch die molaren Absorptionskoeffizienten zeigen keine systematische Abhängigkeit vom Zentralatom; für das längstwellige Maximum liegen sie zwischen $5.1 \cdot 10^4$ und $8.2 \cdot 10^4$ L mol^{-1} cm^{-1}. Die Sn-Verbindung **19c** weist über alle drei Banden hinweg vergleichsweise höhere Absorptionskoeffizienten auf (längstwelliges Maximum $8.2 \cdot 10^4$ L mol^{-1} cm^{-1}). Dieser in Mehrfachmessungen reproduzierte Befund lässt sich im Rahmen des vorliegenden Datensatzes nicht auf einen spezifischen Effekt des Zinnzentralatoms zurückführen. Die nahezu identischen Absorptionsspektren belegen, dass die elektronischen Übergänge in dieser Molekülklasse eindeutig durch die peripheren Phenothiazineinheiten bestimmt werden und das Zentralatom keinen messbaren direkten Einfluss auf die elektronischen Grundzustände ausübt. Die überlagerten Absorptions- und Emissionsspektren in Lösung sind in Abbildung 33 dargestellt.

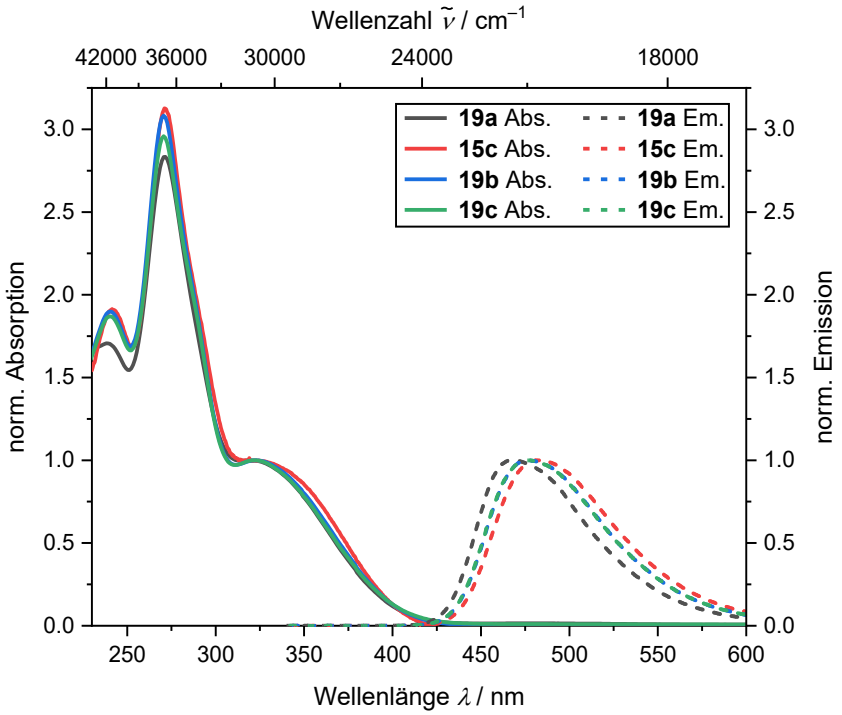


Abbildung 33: Normierte Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-5} M, durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-7} M, gestrichelte Linien) der Verbindungen **19a** (C), **15c** (Si), **19b** (Ge), **19c** (Sn).

Die Fluoreszenzspektren in Lösung zeigen für alle vier Tetramere ein einzelnes, klar definiertes Emissionsmaximum im Bereich von 469 bis 477 nm. Die Emissionsbanden unterscheiden sich weder in ihrer Form noch in ihrer spektralen Lage signifikant zwischen den verschiedenen Zentralatomen. Entsprechend ergeben sich nahezu identische Stokes-Verschiebungen von etwa 9900 bis 10100 cm^{-1}. Diese Beobachtungen unterstreichen, dass der angeregte Zustand in allen Fällen lokal auf den Phenothiazin-Donoreinheiten liegt und mit einer vergleichbaren geometrischen Relaxation einhergeht, während das Zentralatom an der Natur des angeregten Zustands nicht maßgeblich beteiligt ist. Die ausgeprägte Stokes-Verschiebung ist charakteristisch für phenothiazinbasierte Chromophore und auf die signifikante geometrische Reorganisation im angeregten Zustand zurückzuführen: Nach Absorption relaxiert das Phenothiazingerüst von der gefalteten Grundzustandsgeometrie in Richtung einer planarisierten Struktur im angeregten Singulettzustand, was mit einer erheblichen Energiedissipation verbunden ist.[30]

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der tetrakis(phenothiazinyl)substituierten Tetramere in Lösung liegen im Bereich von 0.35 bis 0.50 und zeigen keine ausgeprägte systematische Abhängigkeit vom Zentralatom. Auch die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern bewegen sich für alle vier Verbindungen in einem engen Bereich von etwa 5.1 bis 5.9 ns. Die Kombination aus vergleichbaren Lebensdauern und moderat variierenden Quantenausbeuten

deutet darauf hin, dass sich die strahlenden Übergangsraten nur geringfügig unterscheiden, während Unterschiede primär auf Variationen nicht-strahlender Desaktivierungsprozesse zurückzuführen sind.

Eine Auswertung der strahlenden und nicht-strahlenden Desaktivierungsraten ergibt für alle vier Verbindungen vergleichbare strahlende Raten im Bereich von $k_r = 6.9–8.5 \cdot 10^7\ s^{-1}$, während die nicht-strahlenden Raten mit $k_{nr} = 8.5–12.8 \cdot 10^7\ s^{-1}$ eine deutlich stärkere Variabilität aufweisen. Dies bestätigt, dass Unterschiede in den Quantenausbeuten vorwiegend auf eine Modulation nicht-strahlender Desaktivierungsprozesse zurückzuführen sind, während der strahlende Übergang selbst vom Zentralatom unbeeinflusst bleibt. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass trotz des Übergangs zu schwereren Elementen der 4. Hauptgruppe keine systematische Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeuten in Lösung beobachtet wird. Dies spricht dafür, dass ein potenzieller interner Schweratomeffekt bei germanium- oder zinnzentrierten Tetrameren aufgrund der effektiven elektronischen Entkopplung der Phenothiazin-Chromophore vom tetraedrischen Zentralatom keine dominante Rolle spielt. Die photophysikalischen Eigenschaften in Lösung werden somit weiterhin durch lokal begrenzte angeregte Zustände der Phenothiazineinheiten bestimmt.

Ergänzend wurden die Emissionseigenschaften im Festkörper untersucht. Auch hier zeigen alle Tetramere eine intensive, hellblaue Emission mit Emissionsmaxima zwischen 457 und 470 nm. Im Vergleich zur Lösung treten überwiegend hypsochrome Verschiebungen auf, deren Ausprägung jedoch nicht systematisch mit dem Zentralatom korreliert. Die Festkörper-Quantenausbeuten variieren stärker als in Lösung und reichen von 0.09 bis 0.47. Insbesondere für das siliciumzentrierte Tetramer wird eine vergleichsweise hohe Quantenausbeute im Festkörper beobachtet, während die germanium- und zinnhaltigen Analoga deutlich niedrigere Werte aufweisen. Diese Unterschiede lassen sich plausibel auf variationsbedingte Unterschiede in der molekularen Packung und der Effizienz nicht-strahlender Relaxationspfade im Festkörper zurückführen, ohne dass sich daraus ein direkter elektronischer Effekt des Zentralatoms ableiten lässt. Die entsprechenden Emissionsspektren im Festkörper sind in Abbildung 34 zusammengefasst.

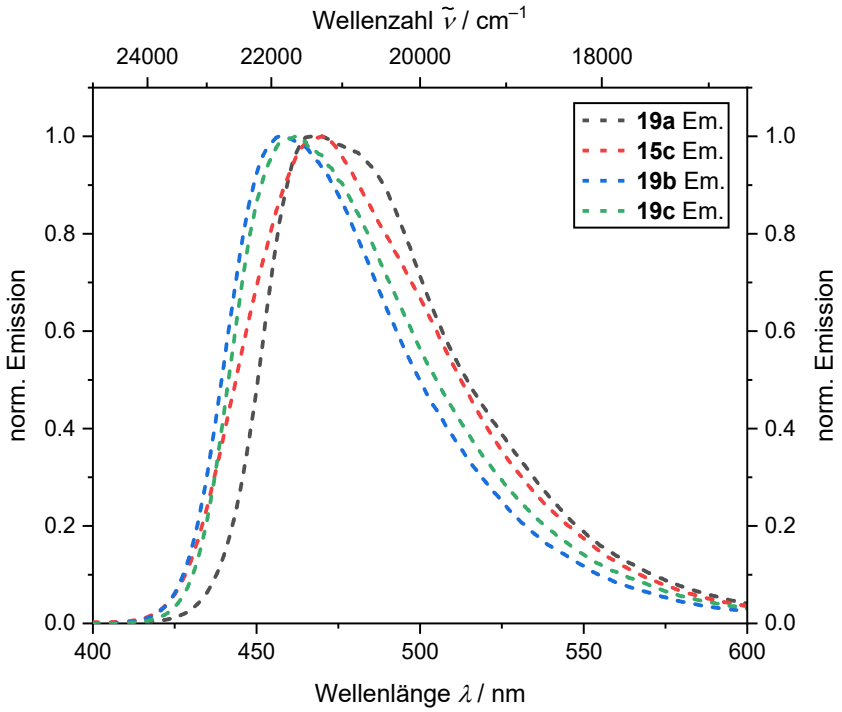


Abbildung 34: Normierte Emissionsspektren (aufgenommen im Festkörper, T = 293 K) der Verbindungen **19a** (C), **15c** (Si), **19b** (Ge), **19c** (Sn).

Eine Übersicht aller photophysikalischen Kenngrößen ist in Tabelle 5 dargestellt. Insgesamt zeigen die Daten, dass der Austausch des Zentralatoms innerhalb der 4. Hauptgruppe nur einen sehr geringen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der tetrakis(phenothiazinyl)substituierten Tetramere ausübt. Sowohl die Absorptions- als auch die Emissionseigenschaften werden eindeutig durch die Phenothiazin-Donoreinheiten dominiert, während das tetraedrische Gerüst primär eine strukturelle Funktion übernimmt. Die beobachteten Unterschiede in den Quantenausbeuten, insbesondere im Festkörper, sind konsistent mit subtilen geometrischen und supramolekularen Effekten und stehen im Einklang mit den zuvor diskutierten elektrochemischen Ergebnissen. Die Zentralatomvariation erlaubt damit eine feine Modulation sekundärer Eigenschaften, ohne die intrinsischen photophysikalischen Charakteristika der Phenothiazin-Chromophore grundlegend zu verändern.

Tabelle 5: Photophysikalische Kenngrößen der tetrakis(phenothiazinyl)substituierten Tetramere **19a** (C), **15c** (Si), **19b** (Ge), **19c** (Sn).

Tetramer	$\lambda_{max,abs}$ / nm (ε / L mol^{-1} cm^{-1}) [a]	$\lambda_{max,em}$ / nm (Φ_F) [b]	$\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1} [c]	τ_F / ns [b]	k_r / 10^7 s^{-1} [d]	k_{nr} / 10^7 s^{-1} [e]	$\lambda_{max,em}$ / nm (Φ_F) [f]
19a	239 (111100) 272 (185200) 320 (65000)	469 (0.35)	9900	5.10	6.86	12.75	470 (0.12)
15c	241 (117600) 272 (190300) 323 (50500)	476 (0.50)	10000	5.92	8.45	8.45	470 (0.47)
19b	240 (111000) 271 (179100) 323 (58500)	477 (0.42)	10000	5.74	7.32	10.10	457 (0.10)
19c	240 (152700) 271 (241400) 322 (81500)	477 (0.39)	10100	5.40	7.22	11.30	462 (0.09)

[a] Gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-5} M. [b] Gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-7} M. [c] $\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{max,\,abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,\,em}}$ (in Lösung). [d] $k_r = \frac{\Phi_F}{\tau_F}$. [e] $k_{nr} = \frac{1-\Phi_F}{\tau_F}$. [f] Gemessen im Festkörper, T = 293 K.

3.4.5 Fazit

Mit der erfolgreichen Synthese tetrakis(phenothiazinyl)substituierter Tetramere mit Kohlenstoff-, Silicium-, Germanium- und Zinnzentralatom konnte eine systematische Zentralatomvariation entlang der 4. Hauptgruppe bei identischem molekularem Aufbau realisiert werden. Die uneingeschränkte Übertragbarkeit der etablierten BLEBS-Sequenz auf alle vier Zentralatome belegt die hohe Modularität und methodische Robustheit des gewählten Synthesekonzepts.

Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass der Austausch des Zentralatoms lediglich zu sehr geringen, reproduzierbaren Verschiebungen der Oxidationspotentiale führt. Für alle Tetramere wird eine einzelne, vollständig reversible Oxidationswelle beobachtet, was die elektronische Äquivalenz der vier Phenothiazineinheiten sowie deren effektive Entkopplung durch das tetraedrische Gerüst bestätigt. Die maximal etwa 30 mV umfassenden Potentialunterschiede verdeutlichen, dass das Redoxverhalten nahezu ausschließlich durch die peripheren Donoreinheiten bestimmt wird, während das Zentralatom lediglich subtile geometrische und solvatationsbedingte Beiträge liefert.

Auch photophysikalisch zeigen sich in Lösung nahezu identische Absorptions- und Emissionsprofile für alle Zentralatome. Weder signifikante spektrale Verschiebungen noch qualitative Änderungen der angeregten Zustände treten beim Übergang von Kohlenstoff zu Zinn auf. Bemerkenswert ist insbesondere das Ausbleiben eines systematischen Schweratomeffekts, was die effektive elektronische Entkopplung der Phenothiazin-Chromophore vom Zentralatom konsistent bestätigt. Im Festkörper manifestieren sich Unterschiede primär in variationsbedingten Änderungen der Quantenausbeuten, die sich plausibel auf Unterschiede in der molekularen Packung und die damit verbundenen nicht-strahlenden Relaxationspfade zurückführen lassen.

Die Zentralatomvariation innerhalb der 4. Hauptgruppe erweist sich damit als Instrument zur gezielten Feinabstimmung: Sie moduliert Geometrie und supramolekulare Eigenschaften, ohne die intrinsischen elektronischen und photophysikalischen Charakteristika der Phenothiazin-Chromophore grundlegend zu verändern. Das tetraedrische Zentralatom definiert die dreidimensionale Architektur des Systems, ohne dessen elektronische Signatur maßgeblich zu prägen.

3.5 Variation der Molekülarchitektur: Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane

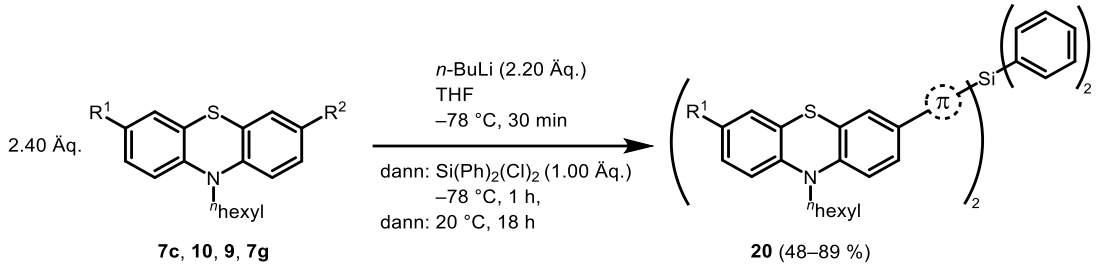
3.5.1 Synthese

Die Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane wurden als strukturell reduzierte Analoga der in Kapitel 3.3 beschriebenen Tetrakis(phenothiazinyl)silane konzipiert, um den Einfluss der Molekülarchitektur auf die elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften siliciumzentrierter Multidonorsysteme gezielt zu untersuchen. Während die symmetrisch aufgebauten Tetramere vier äquivalente Phenothiazinylarme tragen, weisen die hier vorgestellten Dimere eine intrinsisch unsymmetrische Substitution am Siliciumzentrum auf – zwei Phenothiazinylarme stehen zwei Phenylgruppen gegenüber. Durch diese Variation wird der Übergang von einer vierfachen zu einer zweifachen Donorsubstitution bei gleichzeitiger Beibehaltung des tetraedrischen Silangerüsts realisiert. Ergänzend wurde innerhalb der Dimer-Serie der Einfluss unterschiedlicher Linkereinheiten zwischen Silicium und Phenothiazin untersucht, indem neben der direkten Si–C(PTZ)-Bindung auch Ethinylen- und Thienylenlinker eingeführt wurden.

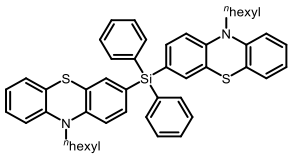
Die Darstellung aller vier Zielverbindungen **20** erfolgte einheitlich über eine Lithiierung der jeweiligen Phenothiazin-Vorstufe mit anschließender nucleophiler Substitution an Dichlor(diphenyl)silan als zentralem Elektrophil. Im Gegensatz zu den über eine mehrstufige BLEBS-Sequenz aufgebauten phenylverbrückten Tetrakis(phenothiazinyl)silanen konnte die Synthese der Dimere somit als einstufige Umsetzung realisiert werden. Je nach Substitutionsmuster der Phenothiazin-Vorstufe verläuft die Lithiierung dabei über drei mechanistisch unterschiedliche Aktivierungswege.

Für die Verbindungen **7c** und **7g**, die an der C3-Position eine Bromfunktion tragen, erfolgte die Aktivierung über einen Brom-Lithium-Austausch mit *n*-Butyllithium. Die resultierende Aryllithium-Spezies wurde anschließend durch nucleophile Substitution am Dichlor(diphenyl)silan abgefangen, um Verbindungen **20a** und **20d** zu erhalten. Für **10**, das eine terminale Ethinylgruppe in C3-Position aufweist, wurde die Lithiierung durch Deprotonierung des terminalen Alkins mit *n*-Butyllithium realisiert (Verbindung **20b**). Analog erfolgte die Aktivierung von **9** über eine regioselektive Deprotonierung der α-Position des Thiophensubstituenten, die durch deren erhöhte Acidität – die Stabilisierung des entstehenden α-Carbanions durch den benachbarten Schwefel – begünstigt wird, was schließlich die Herstellung von Verbindung **20c** ermöglichte.

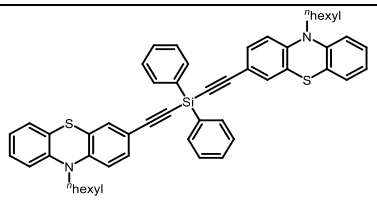
Die Synthesen der Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane **20** sind in Schema 23 zusammengefasst.



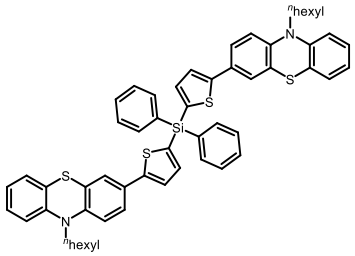
7c, **10**, **9**, **7g** → **20** (48–89 %)



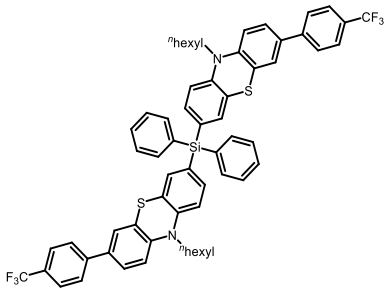
20a (79 %)



20b (51 %)



20c (48 %)



20d (89 %)

Schema 23: Synthese der Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane **20** durch Lithiierung und nucleophile Substitution an Dichlor(diphenyl)silan. Die Synthese und Charakterisierung von **20a** wurden der eigenen Masterarbeit entnommen.[87]

Alle vier Zielverbindungen konnten in moderaten bis sehr guten Ausbeuten (48–89 %) als farbloser Feststoff (**20a**) bzw. hellgelbe Feststoffe (**20b**–**d**) isoliert werden. Sämtliche Dimere zeigten eine gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln, vergleichbar mit den in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Tetrameren. Die Verbindungen mit direkter Si–C(PTZ)-Bindung (**20a**, 79 %; **20d**, 89 %) zeigten dabei durchweg höhere Ausbeuten als die linkerverbrückten Analoga (**20b**, 51 %; **20c**, 48 %), was auf die höhere Effizienz des Brom-Lithium-Austauschs gegenüber den entsprechenden Deprotonierungsreaktionen zurückgeführt werden kann.

Im Vergleich zu den entsprechenden Tetrameren fallen die Ausbeuten der Dimere durchgehend deutlich höher aus. Das linkerfreie Tetramer **17a** wurde in einer Ausbeute von lediglich 15 % erhalten, während das analoge Dimer **20a** in 79 % Ausbeute isoliert werden konnte. Ebenso stieg die Ausbeute des thienylenhaltigen Systems von 31 % (**17b**) auf 48 % (**20c**). Besonders bemerkenswert ist, dass das ethinylenverbrückte Dimer **20b** in 51 % Ausbeute zugänglich war, während das entsprechende Tetramer synthetisch nicht realisiert werden konnte. Diese systematische Ausbeutesteigerung ist auf die verringerte sterische

Beanspruchung am Siliciumzentrum zurückzuführen: Während beim Tetramer vier sterisch anspruchsvolle Phenothiazinylreste an einem Siliciumzentrum eingeführt werden müssen, erfordert die Dimer-Synthese lediglich die Substitution zweier Chloratome an dem bereits diphenylsubstituierten Siliciumelektrophil, was die sterische Zugänglichkeit des Reaktionszentrums erheblich verbessert.

Die durchweg gute synthetische Zugänglichkeit bestätigt, dass die direkte Lithiierung und nucleophile Substitution am Dichlor(diphenyl)silan eine effiziente und breit anwendbare Strategie zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Multidonorsilane darstellt. Die modulare Natur dieses Ansatzes – die freie Wählbarkeit der Phenothiazin-Vorstufe bei einheitlicher Reaktionsführung – unterstreicht das Potenzial dieser Methodik für den Zugang zu strukturell vielfältigen Dimer-Bibliotheken. Damit standen wohldefinierte Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane mit systematisch variiertem Linkermotiv zur Verfügung, deren Strukturaufklärung und vergleichende Charakterisierung in den folgenden Abschnitten diskutiert werden.

3.5.2 Strukturaufklärung

Die vollständige Strukturaufklärung der Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane **20** erfolgte mittels ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- und DEPT-135-Spektroskopie sowie zweidimensionaler NMR-Experimente (HSQC, HMBC, COSY). Ergänzend wurden die Verbindungen infrarotspektroskopisch, massenspektrometrisch (MALDI-TOF) und elementaranalytisch identifiziert. Im Folgenden wird die Strukturaufklärung für die Substanzklasse repräsentativ an Verbindung **20a** vorgenommen. Das Molekül besitzt eine C_2-Symmetrieachse durch das Siliciumzentrum, die die beiden Phenothiazinylarme sowie die beiden Si-Phenylgruppen jeweils paarweise äquivalent macht. Die Signale der entsprechenden Protonen innerhalb jedes Paares überlagern sich daher vollständig, sodass im ^{1}H-NMR-Spektrum lediglich 16 Signale zu erwarten sind – zehn im aromatischen und sechs im aliphatischen Bereich. Das Phenothiazin weist zwei chemisch unterschiedliche aromatische Ringe auf – Ring A (C3-substituiert) und Ring B (unsubstituiert) – deren Differenzierung eine zentrale Herausforderung der Zuordnung darstellt. Zusätzlich treten die Signale der monosubstituierten Si-Phenylgruppen als eigenständiges Signalmuster auf, der von den Phenothiazin-Signalen unterschieden werden muss. Die Zuordnung erfolgt entlang des Bindungspfads vom Siliciumzentrum über die Si-Phenylgruppen zum Phenothiazinmotiv und wird im Folgenden anhand der Labels H-1 bis H-16 diskutiert.

Die drei Protonensätze der monosubstituierten Si-Phenylgruppen werden über ihre charakteristische Kopplungskette im COSY-Spektrum identifiziert. Bei δ 7.52 erscheint ein Dublett (H-1, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, 4H), das den *ortho*-ständigen Protonen zugeordnet wird. Die COSY-Korrelation von H-1 zu δ 7.34 (H-2, t, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, 4H) belegt die vicinale Nachbarschaft zu den *meta*-Protonen. Die Triplettaufspaltung von H-2 resultiert aus der Kopplung zu den beiden benachbarten Protonen H-1 und H-3. Bei δ 7.36–7.42 erscheint ein Multiplett (H-3, 2H), das den *para*-Protonen zugeordnet wird. Die COSY-Korrelationen von H-3 sowohl zu H-2 (δ 7.34) als auch zu H-1 (δ 7.52) bestätigen die vollständige Kopplungskette *ortho* → *meta* → *para* des monosubstituierten Rings, wobei die Korrelation H-3 ↔ H-1 einer ^{4}J-Fernkopplung entspricht. Die Integration von 4H für H-1 und H-2 gegenüber 2H für H-3 ist konsistent mit der Symmetrie des monosubstituierten Rings (zwei *ortho*-H, zwei *meta*-H, ein *para*-H pro Ring, zwei äquivalente Ringe). Die Zuordnung von H-1 als *ortho*-ständig zum Silicium wird durch das HMBC-Spektrum bestätigt: H-1 zeigt eine ^{2}J-Fernkorrelation zum quartären Kohlenstoffkern C-1 bei δ 135.5 (C-*ipso* zu Si), H-2 eine ^{3}J-Korrelation zu demselben Kohlenstoffkern.

Die Zuordnung der Phenothiazin-Protonen erfordert die Differenzierung von Ring A und Ring B, die durch das COSY-Experiment gelingt. Ring A trägt drei aromatische Protonen (H-4, H-5, H-6), Ring B vier (H-7, H-8, H-9, H-10). Die Vierfach-Kopplungskette von Ring B stellt dabei

das diagnostische Alleinstellungsmerkmal dar, das keine andere Teilstruktur im Molekül zeigt. In Ring A erscheint H-5 bei δ 7.27–7.31 als Multiplett (2H). Die COSY-Korrelation von H-5 zu dem bei δ 6.94 überlagerten Signal bestätigt die vicinale Nachbarschaft zu H-4. Die Zuordnung von H-4 zur Position benachbart zur *N*-Ringverknüpfung C-5 wird durch die hochfeldverschobene Lage von δ 6.94 gestützt, die mit dem +M-Effekt des Stickstoffs konsistent ist. Eine weitere COSY-Korrelation von H-5 zu δ 7.21 (H-6, s, 2H) belegt die ^{4}J-Fernkopplung zwischen H-5 und dem isolierten Proton H-6. Die Singulettstruktur von H-6 ist diagnostisch für die C3-Substitution des Phenothiazins, da dieses Proton aufgrund seiner Lage zwischen den beiden quartären Kohlenstoffkernen C-8 (Verknüpfungsposition) und C-10 (*S*-Ringverknüpfung) keinen vicinalen Kopplungspartner besitzt. Die Verknüpfung des Phenothiazins mit dem Siliciumzentrum wird durch das HMBC-Spektrum bewiesen: H-5 (δ 7.27–7.31) und H-6 (δ 7.21) zeigen Fernkorrelationen zum quartären Kohlenstoffkern C-8 bei δ 128.2, was die Anbindung an die C3-Position belegt. Die Zuordnung der Ring-B-Protonen H-7 bis H-10 gelingt über die im COSY-Spektrum nachgewiesene durchgehende Vier-Protonen-Kopplungskette, die den unsubstituierten Charakter dieses Rings bestätigt. Das Signal bei δ 7.02 (H-7, dd, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.5 Hz, 2H) wird der Position benachbart zur *S*-Ringverknüpfung C-11 zugeordnet. Die COSY-Korrelation von H-7 zu δ 6.86 (H-8, t, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H) belegt die vicinale Nachbarschaft. Die Triplettaufspaltung von H-8 resultiert aus der Kopplung zu den beiden benachbarten Protonen H-7 und H-9 und identifiziert dieses Signal als zentrale Position im Ringsystem. Bei δ 7.11 erscheint H-9 als Triplett von Dubletts ($^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2H), dessen COSY-Korrelationen sowohl zu H-8 (δ 6.86) als auch zu dem bei δ 6.94 überlagerten Signal die Kettenfortsetzung zu H-10 bestätigen. Das Signal bei δ 6.94 (H-10, 2H) wird der Position benachbart zur *N*-Ringverknüpfung C-16 zugeordnet. Im Bereich von δ 6.94 überlagern sich die Signale von H-4 (Ring A, 2H) und H-10 (Ring B, 2H) zu einem gemeinsamen Signal mit einer Gesamtintegration von 4H. Die Entflechtung gelingt über das HSQC-Spektrum, das zwei getrennte Korrelationen zu den ^{13}C-Signalen bei δ 116.6 (H-4) und δ 116.0 (H-10) zeigt. Die Überlagerung beider Signale im ^{1}H-Spektrum ist auf die vergleichbare chemische Umgebung zurückzuführen, da beide Protonensätze in direkter Nachbarschaft zu einer *N*-Ringverknüpfung stehen und daher in ähnlichem Maße durch den +M-Effekt des Stickstoffs abgeschirmt werden.

Im aliphatischen Bereich erscheint bei δ 3.89 ein Triplett (H-11, $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Hz, 4H), das den *N*-ständigen Methylenprotonen der Hexylkette zugeordnet wird. Die charakteristische Tieffeldverschiebung im Vergleich zu den übrigen Methylengruppen ist auf den Elektronenzug des benachbarten Stickstoffs zurückzuführen. Die HMBC-Korrelationen von H-11 zu den quartären Kohlenstoffkernen C-5 bei δ 147.9 und C-16 bei δ 146.0 (beide *N*-Ringverknüpfungen) beweisen die *N*-Alkylierung und verknüpfen gleichzeitig die beiden Phenothiazinringe über das gemeinsame Stickstoffzentrum. Die COSY-Korrelation zu δ 1.79

(H-12, quint, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 4H) bestätigt die Kettenfortsetzung. Die weiteren Methylensignale bei δ 1.45 (H-13, quint, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 4H) und δ 1.26–1.35 (H-14/H-15, m, 8H) sowie das terminale Methylsignal bei δ 0.82–0.92 (H-16, m, 6H) vervollständigen die Hexylkette.

Im Vergleich zum Tetrakis(phenothiazinyl)silan (vgl. Kapitel 3.3.3) sind die Ring-B-Signale und die Hexylkette nahezu unverändert – alle Verschiebungen weichen weniger als 0.5 ppm ab. Ring A zeigt hingegen signifikante Unterschiede: Die Protonen H-5 und H-6, die direkte Nachbarn der Verknüpfungsposition C-8 sind, verschieben sich von δ 7.46/7.42 (Tetramer, Anbindung über Phenylenlinker) nach δ 7.27–7.31/7.21 (Dimer, direkte Si-Bindung). Der veränderte Substituenteneffekt am C-3 des Phenothiazins – aromatischer Phenylenlinker im Tetramer vs. direktes Siliciumzentrum im Dimer – wirkt sich somit lokal auf die benachbarten Positionen in Ring A aus, während der entfernte Ring B unbeeinflusst bleibt. Die vollständige ^{1}H-NMR-Zuordnung ist in Abbildung 35 zusammen mit der Strukturformel und dem zugehörigen Lokantensatz dargestellt.

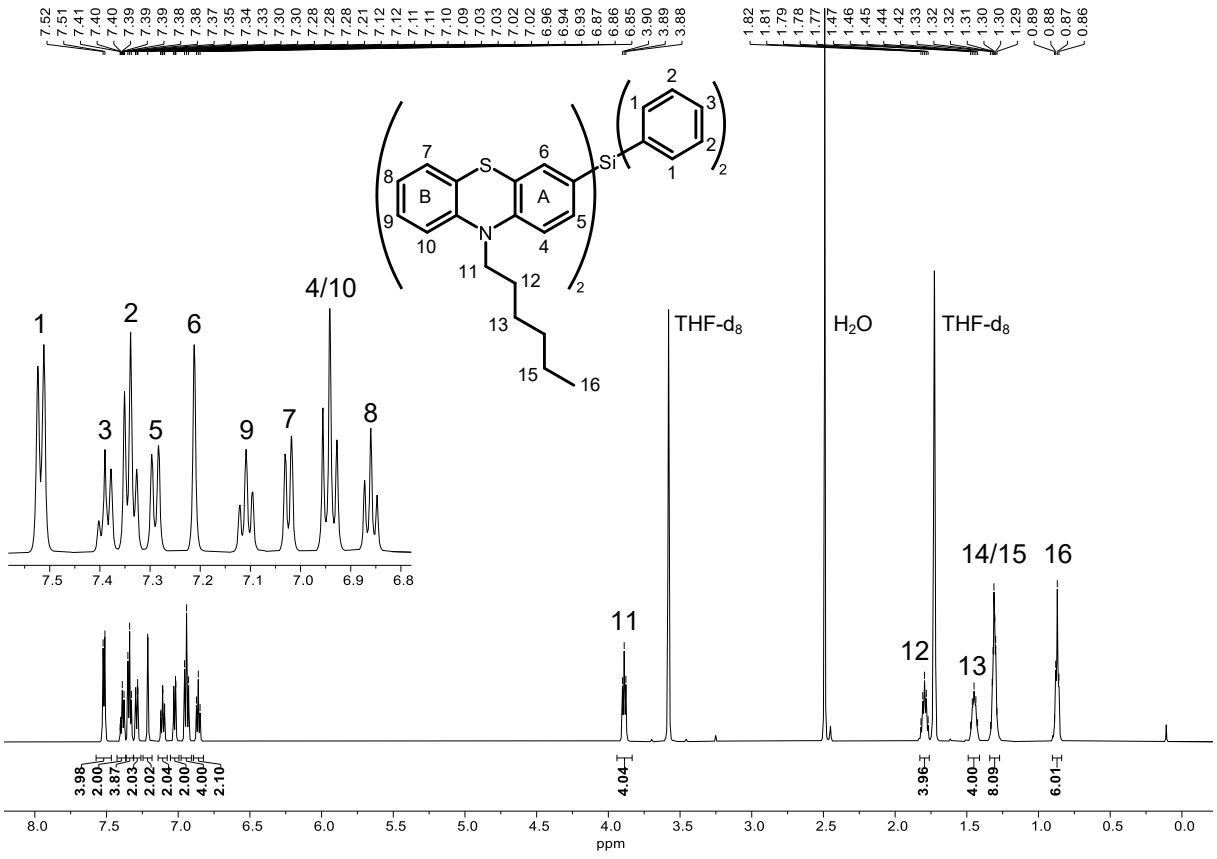


Abbildung 35: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, T = 298 K) von Verbindung **20a** mit Signalzuordnung gemäß Lokantensatz H-1 bis H-16.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum werden in Übereinstimmung mit der C_2-Symmetrie des Moleküls insgesamt 22 Signale beobachtet – 16 im aromatischen und sechs im aliphatischen Bereich – die gemäß dem Lokantensatz C-1 bis C-22 entlang des Bindungspfads vom Siliciumzentrum

über die Si-Phenylgruppen zum Phenothiazinmotiv zugeordnet werden. Das DEPT-135-Experiment differenziert dabei zehn aromatische CH-Signale mit positiver Phase, fünf CH_2-Signale mit negativer Phase und ein CH_3-Signal mit positiver Phase von sechs signallosen quartären Kohlenstoffkernen.

Das Signal bei δ 135.5 (C-1, C_{quart}) wird dem *ipso*-Kohlenstoffkern der Si-Phenylgruppen direkt am Siliciumzentrum zugeordnet. Im DEPT-135-Spektrum ist dieses Signal abwesend, was den quartären Charakter bestätigt. Die Zuordnung wird durch das HMBC-Spektrum gestützt, in dem eine Fernkorrelation von H-1 (δ 7.52, ^2J) sowie eine Korrelation von H-2 (δ 7.34, ^3J) zu diesem Kohlenstoffkern beobachtet wird. Bei δ 137.3 erscheint das Signal von C-2 (CH), das den *ortho*-ständigen Kohlenstoffkernen H-1 der Si-Phenylgruppen zugeordnet wird. Die HSQC-Korrelation zu H-1 bei δ 7.52 belegt die direkte Bindung. Die vergleichsweise hohe ^{13}C-Verschiebung ist charakteristisch für aromatische Kohlenstoffkerne in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem Siliciumzentrum. Das Signal bei δ 128.8 (C-3, CH) wird über die HSQC-Korrelation zu H-2 (δ 7.34) den *meta*-ständigen Kohlenstoffkernen zugeordnet. Das Signal bei δ 130.5 (C-4, CH) wird über die HSQC-Korrelation zu H-3 (δ 7.36–7.42) den *para*-ständigen Kohlenstoffkernen der Si-Phenylgruppen zugeordnet.

Die Zuordnung der Phenothiazin-Kohlenstoffkerne erfordert die systematische Differenzierung von Ring A (C3-substituiert) und Ring B (unsubstituiert), die durch die Kombination aus HSQC und HMBC gelingt. In Ring A wird das quartäre Signal bei δ 147.9 (C-5) der *N*-Ringverknüpfung in Ring A zugeordnet. Im HMBC-Spektrum zeigt dieses Signal Fernkorrelationen zu H-5/H-6 (δ 7.27–7.31/7.21, Ring-A-Protonen) sowie zu H-11 (δ 3.89, NCH_2, ^3J über Stickstoff), was die *N*-Alkylierung beweist. Das Signal bei δ 116.6 (C-6, CH) wird über die HSQC-Korrelation zu H-4 (δ 6.94) dem Kohlenstoffkern in direkter Nachbarschaft zur *N*-Ringverknüpfung C-5 zugeordnet. Die hochfeldverschobene Lage ist konsistent mit dem +M-Effekt des Stickstoffs. Das Signal bei δ 136.7 (C-7, CH) wird über die HSQC-Korrelation zu H-5 (δ 7.27–7.31) dem Kohlenstoffkern benachbart zur Verknüpfungsposition C-8 zugeordnet. Die ausgeprägte Tieffeldverschiebung dieses Signals ist auf die direkte Nachbarschaft zur Si-gebundenen Position C-8 zurückzuführen, da sich der entschirmende Einfluss des Siliciumzentrums über die Verknüpfungsposition auf die benachbarten Kohlenstoffkerne überträgt. Bei δ 128.2 erscheint das quartäre Signal C-8, das der Verknüpfungsposition des Phenothiazins direkt am Siliciumzentrum zugeordnet wird. Im HMBC-Spektrum zeigt dieses Signal Fernkorrelationen zu H-5 (δ 7.27–7.31, ^2J), H-6 (δ 7.21, ^2J) und H-4 (δ 6.94, ^3J) – ausschließlich Ring-A-Protonen, was die Lokalisierung in Ring A bestätigt. Die Anbindung des Phenothiazins an das Siliciumzentrum über die C3-Position wird damit durch das HMBC zweifelsfrei belegt. Bei δ 135.6 erscheint das Signal C-9 (CH), das über die HSQC-Korrelation zu H-6 (δ 7.21) dem isolierten Kohlenstoffkern zwischen der Verknüpfungsposition C-8 und der *S*-Ringverknüpfung

C-10 zugeordnet wird. Die Tieffeldverschiebung dieses Signals zeigt dieselbe Ursache wie bei C-7 – die Nachbarschaft zur Si-gebundenen Verknüpfungsposition C-8 überträgt den entschirmenden Einfluss des Siliciums auf beide benachbarten Kohlenstoffkerne.

Das quartäre Signal bei δ 125.5 (C-10) wird der *S*-Ringverknüpfung in Ring A zugeordnet. Im HMBC-Spektrum zeigt dieses Signal eine Fernkorrelation zu H-4 (δ 6.94, Ring A). Das quartäre Signal bei δ 125.8 (C-11) wird der *S*-Ringverknüpfung in Ring B zugeordnet. Die Unterscheidung beider *S*-Ringverknüpfungen gelingt über das HMBC-Korrelationsmuster: C-10 korreliert ausschließlich mit Ring-A-Protonen (H-4), während C-11 Korrelationen zu den Ring-B-Protonen H-10 (δ 6.94) und H-8 (δ 6.86) zeigt. Diese selektive Zuordnung zu den jeweiligen Ringprotonen belegt die korrekte Differenzierung beider *S*-verbrückter Ringverknüpfungen. In Ring B wird das Signal bei δ 128.2 (C-12, CH) über die HSQC-Korrelation zu H-7 (δ 7.02) dem Kohlenstoffkern benachbart zur *S*-Ringverknüpfung C-11 zugeordnet. Das Signal bei δ 123.4 (C-13, CH) wird über die HSQC-Korrelation zu H-8 (δ 6.86) zugeordnet. Das Signal bei δ 128.1 (C-14, CH) wird über die HSQC-Korrelation zu H-9 (δ 7.11) zugeordnet. Das Signal bei δ 116.0 (C-15, CH) wird über die HSQC-Korrelation zu H-10 (δ 6.94) dem Kohlenstoffkern in direkter Nachbarschaft zur *N*-Ringverknüpfung C-16 zugeordnet. Die hochfeldverschobene Lage zeigt eine auffällige Analogie zu C-6 in Ring A (δ 116.6), da beide Kohlenstoffkerne benachbart zum Stickstoff stehen und in vergleichbarem Maße durch dessen +M-Effekt abgeschirmt werden. Das quartäre Signal bei δ 146.0 (C-16) wird der *N*-Ringverknüpfung in Ring B zugeordnet. Die Differenzierung der beiden *N*-Ringverknüpfungen C-5 (δ 147.9) und C-16 (δ 146.0) gelingt über ihre HMBC-Korrelationsmuster: Beide Signale zeigen Fernkorrelationen zu H-11 (δ 3.89, NCH_2, ^3J über Stickstoff), was die *N*-Alkylierung beweist und beide Ringverknüpfungen über das gemeinsame Stickstoffzentrum verknüpft. Die Unterscheidung gelingt über die zusätzlichen Korrelationen: C-5 (δ 147.9) korreliert mit Ring-A-Protonen (H-5/H-6, δ 7.27–7.31/7.21), während C-16 (δ 146.0) Korrelationen zu Ring-B-Protonen (H-9/H-7, δ 7.11/7.02) zeigt.

Im aliphatischen Bereich werden sechs Signale beobachtet, die über HSQC-Korrelationen den Kohlenstoffkernen der *N*-Hexylkette zugeordnet werden: δ 48.1 (C-17, NCH_2), δ 27.9 (C-18, NCH_2CH_2), δ 27.6 (C-19, CH_2), δ 32.6 und 23.7 (C-20/C-21, CH_2) sowie δ 14.5 (C-22, CH_3). Die ausgeprägte Tieffeldverschiebung von C-17 gegenüber den übrigen Methylengruppen ist auf den Elektronenzug des benachbarten Stickstoffs zurückzuführen.

Zusammenfassend konnten alle 22 ^{13}C-Signale – zehn aromatische CH, sechs quartäre Kohlenstoffkerne, fünf CH_2 und ein CH_3 – durch die Kombination aus DEPT-135, HSQC und HMBC widerspruchsfrei zugeordnet werden. Insbesondere die HMBC-Fernkorrelationen von H-5 und H-6 zum quartären Kohlenstoffkern C-8 bei δ 128.2 belegen die Anbindung des Phenothiazins über die C3-Position direkt an das Siliciumzentrum. Die selektive Zuordnung

der Ring-A- und Ring-B-Korrelationen zu den jeweiligen *S*- und *N*-Ringverknüpfungen bestätigt die Konnektivität des Gesamtmoleküls. Im Vergleich zum Tetrakis(phenothiazinyl)silan zeigen die Ring-B-Signale und die Hexylkette nahezu identische chemische Verschiebungen – alle Werte weichen weniger als 0.5 ppm ab. Ring A weist hingegen signifikante Unterschiede auf: Die Kohlenstoffkerne C-7 und C-9, die direkte Nachbarn der Verknüpfungsposition C-8 sind, verschieben sich von δ 126.8/126.5 (Tetramer, Anbindung über Phenylenlinker) nach δ 136.7/135.6 (Dimer, direkte Si-Bindung) – eine Tieffeldverschiebung von jeweils ca. 10 ppm. Gleichzeitig verschiebt sich C-8 selbst von δ 136.1 (Tetramer) nach δ 128.2 (Dimer) um ca. 8 ppm ins Hochfeld. Diese gegenläufigen Verschiebungen reflektieren den fundamentalen Unterschied in der elektronischen Umgebung der Verknüpfungsposition: Im Tetramer ist C-8 an einen aromatischen Phenylenlinker gebunden, im Dimer direkt an das elektropositive Siliciumzentrum. Die *N*-Ringverknüpfung C-5 verschiebt sich ebenfalls von δ 146.1 auf 147.9 (+1.8 ppm), während die entfernte *N*-Ringverknüpfung C-16 mit δ 146.0 gegenüber 146.2 nahezu unverändert bleibt. Die strukturelle Modifikation am Siliciumzentrum wirkt sich somit lokal auf die benachbarten Positionen in Ring A aus, während Ring B und die Hexylkette davon unbeeinflusst bleiben. Die vollständige ^{13}C-NMR-Zuordnung ist in Abbildung 36 zusammen mit der Strukturformel und dem zugehörigen Lokantensatz dargestellt.

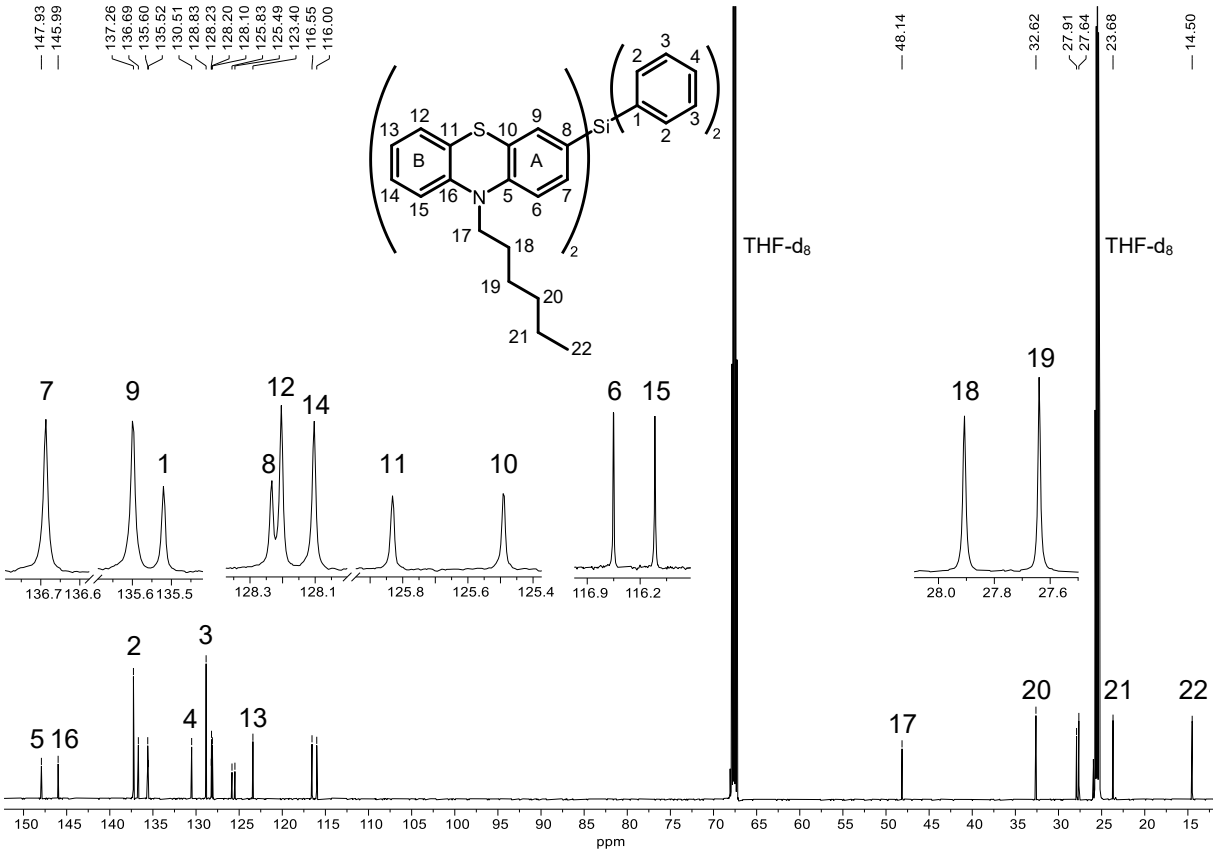


Abbildung 36: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von Verbindung **20a** mit Signalzuordnung gemäß Lokantensatz C-1 bis C-22.

3.5.3 Elektrochemische Eigenschaften

Zur Untersuchung des Einflusses der Molekülarchitektur sowie der Linkervariation auf das Oxidationsverhalten wurden cyclovoltammetrische Messungen an den Bis(phenothiazinyl)diphenylsilanen **20** durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter identischen experimentellen Bedingungen wie in den vorangegangenen Kapiteln und wurden gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar referenziert.

Für alle vier Dimere wird jeweils eine einzelne, klar ausgeprägte Oxidationswelle beobachtet, die vollständig reversibel ist. Diese ist als Überlagerung der formal zwei äquivalenten Oxidationsprozesse der symmetrisch angeordneten Phenothiazineinheiten zu interpretieren, die aufgrund der geringen elektronischen Kopplung über das tetraedrische Siliciumzentrum energetisch nicht getrennt aufgelöst werden können. Die zugehörigen Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 37 dargestellt.

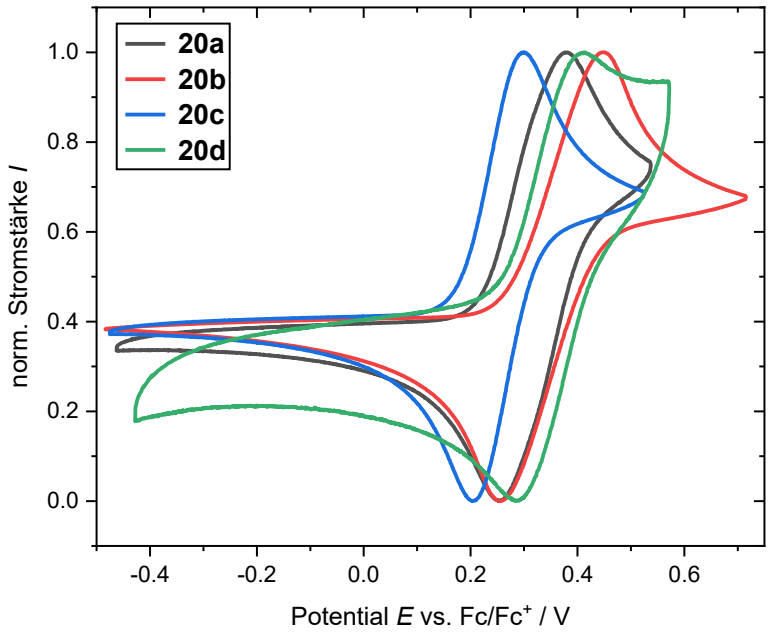


Abbildung 37: Cyclovoltammogramme der Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane **20** (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 293 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF_6], Pt-Arbeits-, Pt-Gegen- und Ag/AgCl-Referenzelektrode, ν = 100 mV s^{-1}; referenziert gegen Fc/Fc^+ = 0 V).

Die Oxidationspotentiale der untersuchten Dimere erstrecken sich über einen Bereich von +0.25 V bis +0.35 V (Tabelle 6). Das niedrigste Oxidationspotential innerhalb der Serie weist die thienylenhaltige Verbindung **20c** (+0.25 V) auf, was auf die erhöhte effektive Konjugationslänge durch den elektronenreichen Thienylenlinker zurückzuführen ist, der eine effizientere Delokalisierung der positiven Ladung im oxidierten Zustand ermöglicht. Die linkerfreie Verbindung **20a** (+0.32 V) dient als Referenzpunkt und zeigt ein um 70 mV höheres Oxidationspotential, konsistent mit der geringeren Konjugationslänge bei direkter Si–C(PTZ)-

Bindung. Verbindung **20d** (+0.35 V), die ebenfalls eine direkte Si–C(PTZ)-Bindung aufweist, wird bei einem um 30 mV höheren Potential als **20a** oxidiert. Diese anodische Verschiebung lässt sich auf den −I-Effekt der 4-(Trifluormethyl)phenylgruppe in 7-Position zurückführen, der die Elektronendichte am Phenothiazin-Donor herabsetzt und damit die Oxidation erschwert. Die ethinylenverbrückte Verbindung **20b** zeigt mit +0.35 V ein Oxidationspotential, das dem von **20d** entspricht und ebenfalls über dem der linkerfreien Referenzverbindung **20a** liegt. Obwohl der Ethinylenlinker das π-System erweitert (vgl. die bathochrome Absorptionsverschiebung in Kapitel 3.5.4), bleibt die für konjugationsverlängernde Linker zu erwartende kathodische Verschiebung aus. Ursächlich ist der −I-Effekt der sp-hybridisierten Kohlenstoffe, der das HOMO stabilisiert und, analog zur Trifluormethylphenylgruppe in **20d**, die Oxidation erschwert.

Tabelle 6: Oxidationspotentiale der Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane **20**.

Dimer	Linker	Substituent in 7-Position	$E_0^{0/+2}$ / V [a]
20a[b]	–	–	0.32
20b	Ethinylen	–	0.35
20c	Thienylen	–	0.25
20d	–	4-CF_3-Phenyl	0.35

[a] Gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF_6], Pt-Arbeits-, Pt-Gegen- und Ag/AgCl-Referenzelektrode, ν = 100 mV s^{-1}, referenziert gegen Fc/Fc$^+$ = 0 V. [b] Die Daten der Verbindung **20a** wurden der eigenen Masterarbeit entnommen.[87]

Zur Einordnung der Dimer-Daten wurden die Oxidationspotentiale den Werten der strukturell analogen Tetrakis(phenothiazinyl)silane gegenübergestellt, soweit entsprechende Tetramere verfügbar sind. Der Vergleich zeigt, dass der Wechsel von der tetraedrisch-symmetrischen Tetramer-Architektur zur unsymmetrischen Dimer-Struktur keinen einheitlichen Effekt auf die Oxidationspotentiale ausübt. Für die linkerfreie Verbindung **20a** wird mit +0.32 V ein identischer Wert wie für das entsprechende Tetramer erhalten, was darauf hindeutet, dass die Reduktion der Donoranzahl von vier auf zwei bei gleichzeitigem Austausch durch zwei Phenylgruppen keinen messbaren Einfluss auf das Einzeldonor-Oxidationspotential hat. Die thienylenverbrückte Verbindung **20c** weist mit +0.25 V ein um 30 mV kathodischeres Potential als das entsprechende Tetramer (+0.28 V) auf. Für die Verbindungen **20b** und **20d** stehen keine Tetramer-Vergleichswerte zur Verfügung – im Falle von **20b**, da das ethinylenverbrückte Tetramer synthetisch nicht realisiert werden konnte, und im Falle von **20d**, da kein Tetramer

mit identischem Substitutionsmuster dargestellt wurde. Die Dimere liefern somit für beide Verbindungen die ersten elektrochemischen Datenpunkte innerhalb der untersuchten Stoffklasse. Die beobachteten Differenzen zwischen Dimeren und Tetrameren bleiben insgesamt moderat und bestätigen, dass die Oxidationspotentiale dieser Stoffklasse primär durch die intrinsische Donorstärke der Phenothiazineinheiten sowie durch die elektronische Natur der Linker- und Substituentenmotive bestimmt werden, während die Molekülarchitektur – Dimer gegenüber Tetramer – eine untergeordnete Rolle spielt.

Insgesamt belegen die cyclovoltammetrischen Daten, dass alle untersuchten Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane ein vollständig reversibles Oxidationsverhalten zeigen. Die feine Abstufung der Oxidationspotentiale innerhalb der Serie spiegelt den kombinierten Einfluss von Linkermotiv und Substituenteneffekten wider und steht im Einklang mit den für die entsprechenden Tetramere beobachteten Trends.

3.5.4 Photophysikalische Eigenschaften

Zur Untersuchung des Einflusses der Molekülarchitektur sowie der Linkervariation auf die photophysikalischen Eigenschaften wurden die Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane **20** mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie, stationärer und zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert. Die Messungen erfolgten in Lösung sowie ergänzend im Festkörper, um sowohl intrinsische elektronische Eigenschaften als auch mögliche Aggregations- und Packungseffekte zu erfassen. Analog zur elektrochemischen Charakterisierung zielte die Untersuchung darauf ab, systematische Struktur-Eigenschafts-Beziehungen innerhalb der linkervariierenden Dimer-Serie herauszuarbeiten.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane in Dichlormethan zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Art der eingesetzten Linkereinheit. Alle vier Verbindungen weisen ein intensitätsstarkes Absorptionsmaximum im Bereich von 264–295 nm auf, das den $\pi\rightarrow\pi^*$-Übergängen des Phenothiazingerüsts zuzuordnen ist, sowie ein längstwelliges Absorptionsmaximum, das als Schulter im Bereich von 318–360 nm erscheint. Das längstwellige Absorptionsmaximum erscheint für die linkerfreie Verbindung **20a** bei 318 nm und verschiebt sich mit Einführung eines Ethinylenlinkers (**20b**, 346 nm) bzw. eines Thienylenlinkers (**20c**, 360 nm) sukzessive bathochrom. Diese Verschiebung ist konsistent mit einer zunehmenden effektiven Konjugationslänge entlang der Reihe direkte Bindung < Ethinylen < Thienylen. Verbindung **20d** (331 nm) weist trotz ebenfalls direkter Si–C(PTZ)-Bindung ein gegenüber **20a** (318 nm) bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum auf, was auf die konjugationserweiternde Wirkung der 4-(Trifluormethyl)phenylgruppe in 7-Position zurückzuführen ist. Verbindung **20c** zeigt als einziges Dimer ein zusätzliches kurzwelliges Absorptionsmaximum bei 245 nm, das dem Thiophen-lokalisierten $\pi\rightarrow\pi^*$-Übergang zugeordnet werden kann. Die molaren Absorptionskoeffizienten des intensitätsstärksten Maximums liegen für alle vier Dimere im Bereich von $5.5 \cdot 10^4$ bis $9.9 \cdot 10^4$ L mol^{-1} cm^{-1}.

Die Fluoreszenzspektren in Lösung zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit der Emissionslagen von der π-Erweiterung des Chromophors. Für die Verbindungen **20b**–**d** wird jeweils ein einzelnes, klar definiertes Emissionsmaximum beobachtet, das sich von 474 nm (**20b**) über 495 nm (**20d**) bis 498 nm (**20c**) bathochrom verschiebt. Verbindung **20a** zeigt hingegen eine vibronisch strukturierte Emission mit zwei nahezu gleich intensiven Maxima bei 444 und 465 nm, die dem 0–0- und 0–1-Übergang zugeordnet werden können. Die für **20a** beobachtete vibronische Feinstruktur spiegelt die lokalisierte Natur des emittierenden Zustands wider, dessen elektronische Übergänge an wohldefinierte Schwingungsmoden des nicht π-erweiterten Phenothiazingerüsts koppeln. Sie tritt ausschließlich bei der linkerfreien Verbindung auf, während die π-erweiterten Analoga **20b**–**d** strukturlose Emissionsbanden

zeigen. Die Stokes-Verschiebungen liegen im Bereich von 7700 bis 10000 cm^{-1} und sind damit charakteristisch für phenothiazinbasierte Chromophore, bei denen die signifikante geometrische Reorganisation von einer gefalteten Grundzustandsgeometrie in Richtung einer planarisierten Struktur im angeregten Singulettzustand eine erhebliche Energiedissipation bedingt.[30] Die überlagerten Absorptions- und Emissionsspektren in Lösung sind in Abbildung 38 dargestellt.

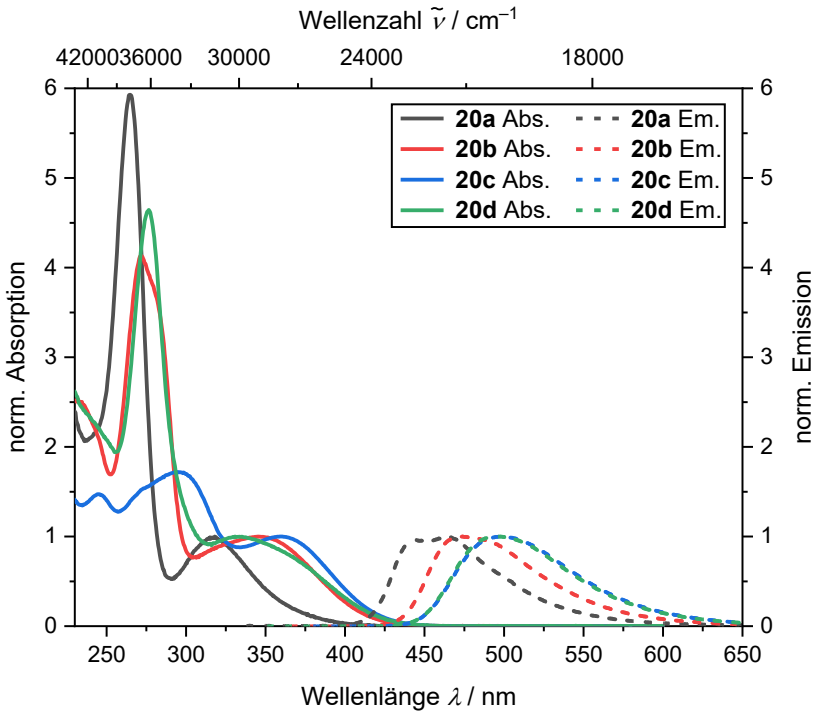


Abbildung 38: Normierte Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-5} M, durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-7} M, gestrichelte Linien) der Verbindungen **20**.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Dimere in Lösung erstrecken sich über einen bemerkenswert weiten Bereich von 0.12 (**20a**) bis 0.97 (**20d**). Die linkerfreie Verbindung **20a** zeigt mit 0.12 die mit Abstand niedrigste Quantenausbeute innerhalb der Serie, während die linkerverbrückten Verbindungen **20b** (0.67) und **20c** (0.76) deutlich höhere Werte aufweisen. Die höchste Quantenausbeute wird für **20d** (0.97) erreicht, obwohl diese Verbindung ebenfalls eine direkte Si–C(PTZ)-Bindung besitzt. Die Fluoreszenzlebensdauern bewegen sich für alle vier Verbindungen in einem Bereich von 4.97 bis 7.60 ns.

Eine quantitative Auswertung der strahlenden und nicht-strahlenden Desaktivierungsraten verdeutlicht die Ursachen dieser Variabilität. Die strahlenden Raten steigen entlang der Reihe **20a** (k_r = 2.41 · 10^7 s^{-1}) < **20b** (8.82 · 10^7 s^{-1}) < **20c** (12.79 · 10^7 s^{-1}) ≈ **20d** (12.97 · 10^7 s^{-1}), während die nicht-strahlenden Raten eine gegenläufige Tendenz zeigen: **20a** (k_{nr} = 17.71 · 10^7 s^{-1}) >> **20b** (4.34 · 10^7 s^{-1}) > **20c** (4.04 · 10^7 s^{-1}) >> **20d** (0.40 · 10^7 s^{-1}).

Die niedrige Quantenausbeute von **20a** ist somit primär auf eine stark erhöhte nicht-strahlende Desaktivierungsrate zurückzuführen, die die strahlende Rate um nahezu eine Größenordnung übersteigt. Dies steht im Einklang mit der fehlenden konjugationserweiternden Linkereinheit: Ohne π-Erweiterung des Phenothiazin-Chromophors bleibt im angeregten Zustand eine erhöhte konformative Flexibilität erhalten, die effiziente nicht-strahlende Relaxationspfade eröffnet. Die Einführung konjugationserweiternder Substituenten – sei es als Linker oder als Arylsubstituent in 7-Position – rigidisiert den emittierenden Zustand und unterdrückt diese Prozesse wirksam. Demgegenüber zeichnet sich **20d** durch eine nahezu vollständige Unterdrückung nicht-strahlender Prozesse aus ($k_{nr} = 0.40 \cdot 10^7\ s^{-1}$), was in Kombination mit einer hohen strahlenden Rate die außergewöhnliche Quantenausbeute von 0.97 erklärt. Die 4-(Trifluormethyl)phenylgruppe in 7-Position bewirkt eine effektive Erweiterung des π-Systems, die sowohl die strahlende Rate gegenüber **20a** erheblich steigert als auch die nicht-strahlende Desaktivierung effizient unterdrückt.

Ergänzend wurden die Emissionseigenschaften im Festkörper untersucht. Die Emissionsmaxima liegen im Bereich von 439 bis 513 nm. Die vibronische Feinstruktur von **20a** ist im Festkörper nicht mehr aufgelöst, und es wird ein einzelnes Emissionsmaximum bei 439 nm beobachtet, was auf eine eingeschränkte konformative Freiheit in der starren Festkörpermatrix zurückzuführen ist. Die Festkörper-Quantenausbeuten variieren zwischen 0.18 (**20a**) und 0.97 (**20d**). Besonders bemerkenswert ist, dass Verbindung **20d** im Festkörper eine identische Quantenausbeute wie in Lösung aufweist, was auf eine ungewöhnlich effiziente Unterdrückung nicht-strahlender Relaxationspfade auch im kondensierten Zustand hindeutet. Für **20a** wird im Festkörper mit 0.18 sogar eine leicht höhere Quantenausbeute als in Lösung (0.12) beobachtet, was konsistent mit der Einschränkung konformativer Freiheitsgrade und der damit verbundenen Reduktion nicht-strahlender Desaktivierung ist. Die entsprechenden Emissionsspektren im Festkörper sind in Abbildung 39 dargestellt.

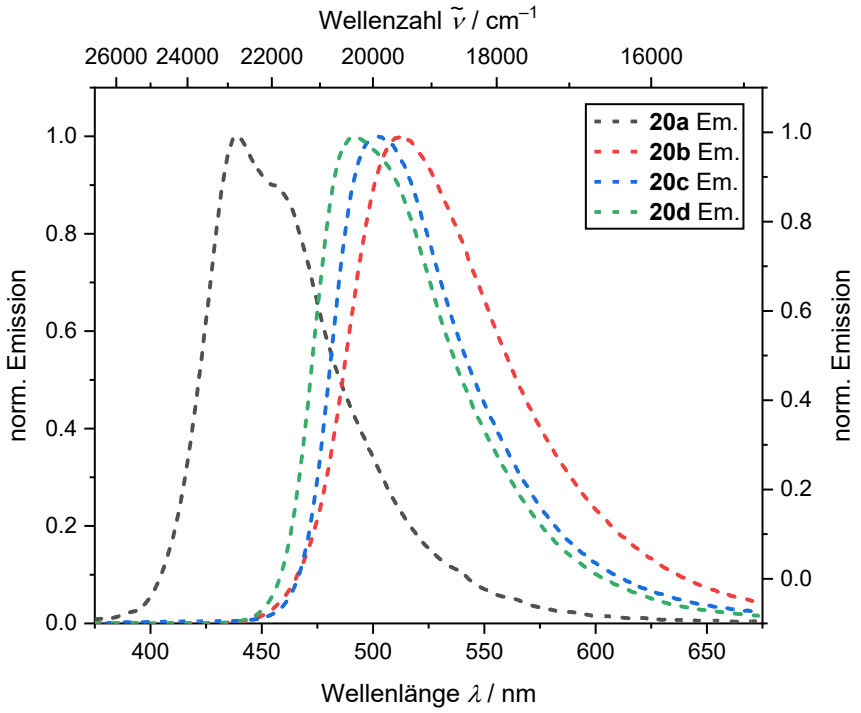


Abbildung 39: Normierte Emissionsspektren (aufgenommen im Festkörper, T = 293 K) der Verbindungen **20**.

Eine Übersicht aller photophysikalischen Kenngrößen ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Photophysikalische Kenngrößen der Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane **20**.

Dimer	$\lambda_{max,abs}$ / nm (ε / L mol^{-1} cm^{-1}) [a]	$\lambda_{max,em}$ / nm (Φ_F) [b]	$\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1} [c]	τ_F / ns [b]	k_r / 10^7 s^{-1} [d]	k_{nr} / 10^7 s^{-1} [e]	$\lambda_{max,em}$ / nm (Φ_F) [f]
20a[g]	264 (96300) 318 (16300)	444 (0.12)	8900	4.97	2.41	17.71	439 (0.18)
20b	272 (91600) 346 (22200)	474 (0.67)	7800	7.60	8.82	4.34	513 (0.65)
20c	245 (46900) 295 (54800) 360 (31900)	498 (0.76)	7700	5.94	12.79	4.04	502 (0.55)
20d	277 (98600) 331 (21200)	495 (0.97)	10000	7.48	12.97	0.40	492 (0.97)

[a] Gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-5} M. [b] Gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-7} M. [c] $\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{max,abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,em}}$ (in Lösung). [d] $k_r = \frac{\Phi_F}{\tau_F}$. [e] $k_{nr} = \frac{1-\Phi_F}{\tau_F}$. [f] Gemessen im Festkörper, T = 293 K. [g] Die Daten der Verbindung **20a** wurden der eigenen Masterarbeit entnommen.[87]

Zur Einordnung der photophysikalischen Eigenschaften wurden die Daten der Dimere den Werten der entsprechenden Tetrakis(phenothiazinyl)silane gegenübergestellt, soweit derartige Tetramere verfügbar sind. Die längstwelligen Absorptionsmaxima der Dimere **20a** (318 vs. 316 nm) und **20c** (360 vs. 366 nm) liegen in guter Übereinstimmung mit den Tetramerwerten, was die lokale Natur der elektronischen Übergänge auf den Phenothiazineinheiten bestätigt. Die molaren Absorptionskoeffizienten der intensitätsstärksten Absorptionsbanden betragen für diese Dimere erwartungsgemäß etwa die Hälfte der entsprechenden Tetramerwerte, was direkt die Reduktion der Chromophoranzahl von vier auf zwei widerspiegelt. Die Emissionsmaxima in Lösung sind ebenfalls nahezu deckungsgleich – **20a** (444 vs. 441 nm) und **20c** (498 vs. 507 nm) – und belegen, dass die Natur des emittierenden Zustands durch den Wechsel von der Tetramer- zur Dimer-Architektur nicht verändert wird. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Dimere sind mit denen der Tetramere vergleichbar bis leicht erhöht: **20a** (0.12 vs. 0.11) und **20c** (0.76 vs. 0.71). Die Fluoreszenzlebensdauern liegen für **20a** (4.97 vs. 4.91 ns) und **20c** (5.94 vs. 5.82 ns) in exzellenter Übereinstimmung mit den Tetramerwerten. Für die Verbindungen **20b** und **20d** stehen keine entsprechenden Tetramere zur Verfügung, sodass die Dimere die einzigen photophysikalischen Datenpunkte für das Ethinylenlinker-Motiv bzw. das CF_3-substituierte System innerhalb der untersuchten Stoffklasse darstellen. Die hohe Quantenausbeute von **20b** (0.67) bestätigt, dass der Ethinylenlinker ein funktionsfähiges Brückenmotiv für lumineszierende Phenothiazin-Silane darstellt, während die außergewöhnliche Quantenausbeute von **20d** (0.97) das Potenzial gezielter Substituenteneffekte in der Dimer-Architektur unterstreicht.

Insgesamt belegen die photophysikalischen Daten, dass die optischen Eigenschaften der Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane primär durch die peripheren Phenothiazin-Chromophore und deren Verknüpfungsmotiv bestimmt werden. Der Übergang von der Tetramer- zur Dimer-Architektur verändert die intrinsischen Emissionseigenschaften nicht grundlegend, ermöglicht jedoch über die Wahl des Linker- und Substituentenmotivs eine systematische Abstufung der Quantenausbeuten über einen außergewöhnlich weiten Bereich von 0.12 bis 0.97.

3.5.5 Fazit

Mit der erfolgreichen Synthese einer Serie von vier Bis(phenothiazinyl)diphenylsilanen konnte der Übergang von der symmetrischen Tetramer- zur unsymmetrischen Dimer-Architektur bei gleichzeitiger systematischer Variation des Linkermotivs realisiert werden. Die einheitliche Darstellung über Lithiierung und nucleophile Substitution an Dichlor(diphenyl)silan erwies sich als effiziente und modulare Strategie, die über drei mechanistisch unterschiedliche Aktivierungswege – Brom-Lithium-Austausch, terminale Alkindeprotonierung und α-Thiophendeprotonierung – Zugang zu strukturell vielfältigen Dimeren eröffnet. Die gegenüber den Tetrameren höheren Ausbeuten (48–89 % vs. 0–31 %) belegen die deutlich verbesserte sterische Zugänglichkeit des diphenylsubstituierten Siliciumelektrophils und etablieren die Dimer-Architektur als synthetisch besonders gut zugängliche Plattform.

Elektrochemisch zeigen alle vier Dimere ein vollständig reversibles Oxidationsverhalten mit einer einzelnen Oxidationswelle. Die Oxidationspotentiale erstrecken sich über einen engen Bereich von +0.25 bis +0.35 V und werden primär durch das Linkermotiv und die Substituenteneffekte moduliert – der Thienylenlinker senkt das Potential durch Konjugationserweiterung, der −I-Effekt der Trifluormethylphenylgruppe erhöht es. Der Vergleich mit den entsprechenden Tetrameren zeigt nur moderate Differenzen und bestätigt, dass die Molekülarchitektur – Dimer gegenüber Tetramer – das Einzeldonor-Oxidationspotential nicht grundlegend beeinflusst.

Photophysikalisch manifestiert sich der Einfluss des Linkermotivs in einer systematischen bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima mit zunehmender Konjugationslänge sowie in einer bemerkenswerten Spreizung der Fluoreszenzquantenausbeuten über einen Bereich von 0.12 bis 0.97. Die quantitative Analyse der strahlenden und nicht-strahlenden Desaktivierungsraten identifiziert die konformative Flexibilität des nicht π-erweiterten Phenothiazin-Chromophors als zentrale Ursache für die niedrige Quantenausbeute der linkerfreien Verbindung **20a**, während die nahezu vollständige Unterdrückung nicht-strahlender Prozesse bei **20d** die außergewöhnliche Quantenausbeute von 0.97 – identisch in Lösung und Festkörper – erklärt. Für die Dimere mit verfügbaren Tetramer-Analoga (**20a**, **20c**) stimmen Absorptions- und Emissionslagen nahezu überein, was die lokale Natur der elektronischen Übergänge auf den Phenothiazineinheiten bestätigt. Die Verbindungen **20b** und **20d**, für die keine entsprechenden Tetramere vorliegen, erweitern den zugänglichen Eigenschaftsraum der Stoffklasse und demonstrieren das Potenzial der Dimer-Plattform zur Erschließung neuartiger Struktur-Eigenschafts-Kombinationen.

Insgesamt belegen die Ergebnisse, dass die Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane die intrinsischen elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften der Phenothiazin-Chromophore weitgehend beibehalten, während die Dimer-Architektur über die Wahl des

Linker- und Substituentenmotivs eine gezielte Feinabstimmung der Emissionseigenschaften ermöglicht. Das tetraedrische Siliciumzentrum fungiert dabei konsequent als struktureller Knotenpunkt, dessen Einfluss auf die elektronische Signatur der Donoreinheiten weitgehend vernachlässigbar bleibt – unabhängig davon, ob zwei oder vier Phenothiazinylarme gebunden sind.

3.6 Variation des Donorsystems: Tetrakis(triarylamino)silane

3.6.1 Literaturübersicht

Triarylamine, insbesondere Triphenylamin-Derivate, gehören zu den etabliertesten Donormotiven der Organischen Elektronik.[33, 35] Charakteristisch sind ihre niedrigen Ionisationsenergien und eine meist gut reversible, einelektronische Oxidation zum persistenten Radikalkation, das aufgrund der Delokalisierung der positiven Ladung über das Triarylamingerüst eine hohe chemische Stabilität aufweist.[27] Diese Eigenschaften begründen den breiten Einsatz von Triarylaminen als Lochtransport-, Matrix- und Hostmaterialien in OLEDs, Organischen Solarzellen und verwandten Bauelementen, wobei sich die elektronische Struktur über Substituenten, π-Erweiterung und Verknüpfungsmuster gezielt modulieren lässt, ohne die grundlegende Donorcharakteristik zu beeinflussen.[33, 35]

Strukturell zeichnen sich Triarylamine durch eine propellerartige, nichtplanare Geometrie aus, die aus der sterischen Wechselwirkung der aromatischen Ringe resultiert. Diese Verdrillung reduziert die π-Überlappung zwischen den Arylfragmenten und begünstigt eine weitgehende elektronische Entkopplung, sodass Oxidationen in Mehrdonorsystemen häufig lokalisiert bleiben und sich in klar definierten, oft nur schwach aufgespaltenen Redoxereignissen äußern, deren energetische Lage primär durch Substitution bestimmt wird.[190] Zugleich wirkt die dreidimensionale Struktur der Aggregation und Kristallisation entgegen, was die Morphologiestabilität amorpher Filme begünstigt.[23]

Auf dieser Grundlage wurden sternförmige und dendritische Triarylaminarchitekturen entwickelt, die mehrere Donoreinheiten in einem Molekül vereinen und gegenüber linearen Analoga eine erhöhte thermische Stabilität, verbesserte Filmbildung und einstellbare optoelektronische Eigenschaften bieten.[27, 34, 35] Parallel dazu hat sich die Integration siliciumhaltiger Strukturmotive in triarylaminbasierte Materialien als komplementäre Strategie etabliert: Arylsilane und Siloxane verbinden die optoelektronische Funktionalität organischer Chromophore mit der strukturellen Vielseitigkeit und thermischen Robustheit der Organosiliciumchemie und finden als Host- und Ladungstransportmaterialien in OLEDs Anwendung.[136, 191] In diesem Zusammenhang wurden Triarylamin-Siloxan-Hybride über die Piers–Rubinsztajn-Reaktion dargestellt, darunter bei Raumtemperatur flüssige Triarylamine,[192] seitenständige Triarylamin-Silikon-Copolymere,[193] und elektrochemisch aktive vernetzte Filme für OLED-Anwendungen.[194] In diesen Siloxan- und Polymersystemen fungiert das Siliciumatom als flexibler, oligomerer oder polymerer Verknüpfungspunkt.

Das tetraedrische Tetraphenylsilangerüst wurde darüber hinaus bereits mit Triarylamin-Donoren zu diskreten Tetrakis(triarylamino)silanen kombiniert: Derivate mit direkter Verknüpfung bzw. Biphenylenbrücke und methoxysubstituierten Donoreinheiten wurden als

Lochtransportmaterialien für Perowskit-Solarzellen beschrieben und hinsichtlich ihrer elektrochemischen Stabilität, ihrer Grenzorbitallagen und ihrer Filmeigenschaften im Kontext der Bauelementanwendung charakterisiert.[43-45] Eine systematische Untersuchung des photophysikalischen Verhaltens dieser Verbindungsklasse sowie des Einflusses der Linkerarchitektur auf die optischen und elektrochemischen Eigenschaften, insbesondere die emissionsbestimmenden angeregten Zustände, steht jedoch bislang aus.

In Abbildung 40 sind repräsentative Triarylamin-Architekturen dargestellt, die von klassischen linearen Lochtransportmaterialien über sternförmig organisierte Mehrdonorsysteme bis hin zum diskreten, tetraedrischen Tetrakis(triarylamino)silan reichen und damit die zunehmende strukturelle Verdichtung und dreidimensionale Organisation der Donoreinheiten verdeutlichen.

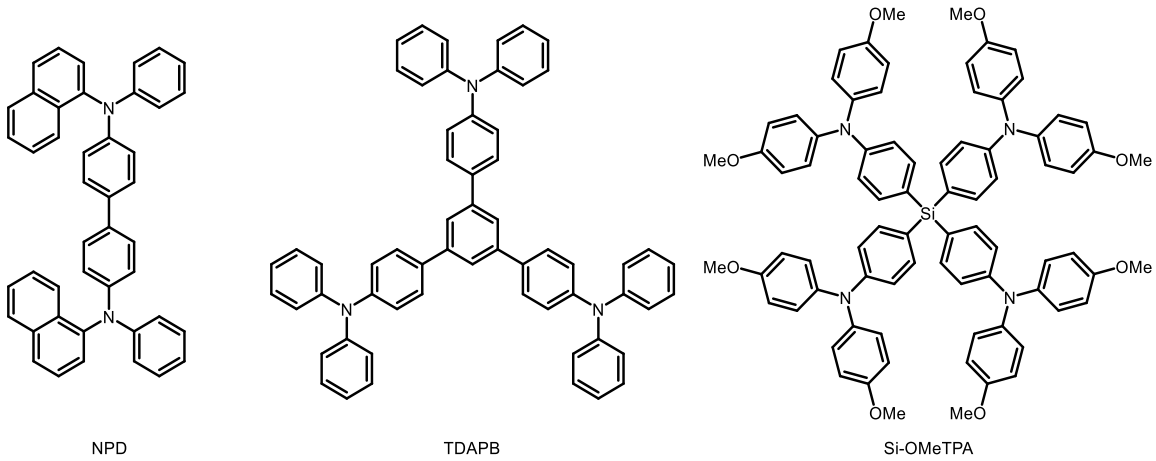


Abbildung 40: Strukturprinzipien triarylaminbasierter Materialien in der Organischen Elektronik. Links: Lineares Lochtransportmaterial NPD (*N*,*N*′-Di(1-naphthyl)-*N*,*N*′-diphenylbenzidin);[35] Mitte: Sternförmiges Mehrdonorsystem TDAPB (1,3,5-Tris(diphenylamino)benzol);[27] Rechts: Diskretes Tetrakis(triarylamino)silan (Si-OMeTPA) mit tetraedrischem Siliciumzentrum.[43]

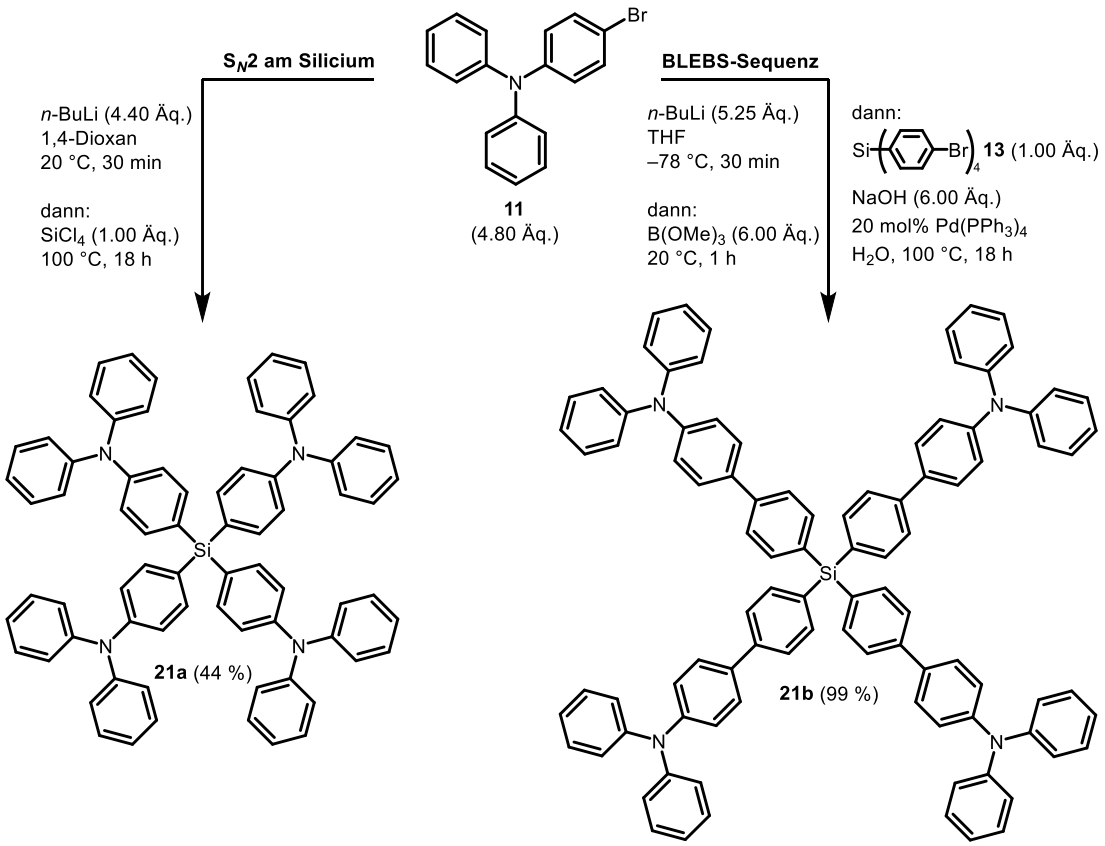
Vor diesem Hintergrund werden in der vorliegenden Arbeit vier Tetrakis(triarylamino)silane mit systematischer Linkervariation untersucht, die eine komplementäre Referenzplattform zu den phenothiazinbasierten Tetrameren (vgl. Kapitel 3.3) bilden und durch den direkten Vergleich zweier strukturell unterschiedlicher Donormotive auf identischem tetraedrischem Silangerüst eine systematische Einordnung des Redoxverhaltens, der photophysikalischen Eigenschaften und der molekularen Entkopplung ermöglichen.

3.6.2 Synthese

Die tetrakis(triarylamin)substituierten Silane wurden als strukturell klar definierte Referenzsysteme konzipiert, um den Einfluss unterschiedlich langer und elektronisch variierender Linkereinheiten auf die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften eines tetraedrisch aufgebauten Multidonorgerüsts systematisch zu untersuchen. In Analogie zu den phenothiazinbasierten Systemen dieser Arbeit fungiert das Siliciumzentrum dabei konsequent als geometrischer Knotenpunkt, während die peripheren Donoreinheiten ausschließlich über *para*-verknüpfte aromatische oder heteroaromatische Linker modifiziert wurden. Aufbauend auf den Erkenntnissen zu Tetrakis(phenothiazinyl)silanen lag der Fokus auch hier auf einer gezielten Variation des Linkersystems, um ein in sich geschlossenes Vergleichsset innerhalb der Triarylamin-Derivate zu etablieren. Ziel war es, für beide Donorplattformen ein möglichst analoges Eigenschaftsprofil zu erhalten und zugleich identische, bewährte Synthesestrategien auf strukturell verwandte Zielsysteme zu übertragen. Entsprechend erfolgte die Darstellung der Zielverbindungen – analog zu den Tetrakis(phenothiazinyl)silanen **15c**, **17** – über zwei komplementäre Syntheserouten, deren Auswahl sich nach dem jeweiligen Linkertyp und der verfügbaren Vorstufe richtete.

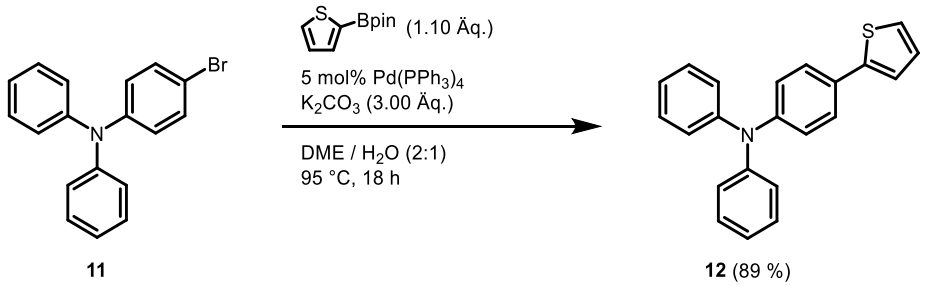
Ausgehend von 4-Brom-*N*,*N*-diphenylanilin (**11**) konnte mittels Brom-Lithium-Austausch und anschließender nucleophiler Substitution an Siliciumtetrachlorid das Tetramer **21a** dargestellt werden, das als Referenzverbindung ohne zusätzliche π-verbrückende Einheit dient. Die Reaktion verläuft über eine direkte Einführung der triarylaminsubstituierten Arylreste am Siliciumzentrum und führt zu einem symmetrisch aufgebauten, tetraedrischen Multidonorsystem (Schema 24).

Für das strukturell erweiterte System mit Phenylenlinker (**21b**) wurde eine sequenzielle Ein-Topf-Strategie angewandt, die der etablierten BLEBS-Sequenz entspricht. Dabei ermöglicht die Kombination aus metallorganischer Aktivierung und anschließender Kreuzkupplung den effizienten Aufbau eines verlängerten Donorsystems unter Erhalt der tetraedrischen Silangerüststruktur (Schema 24).



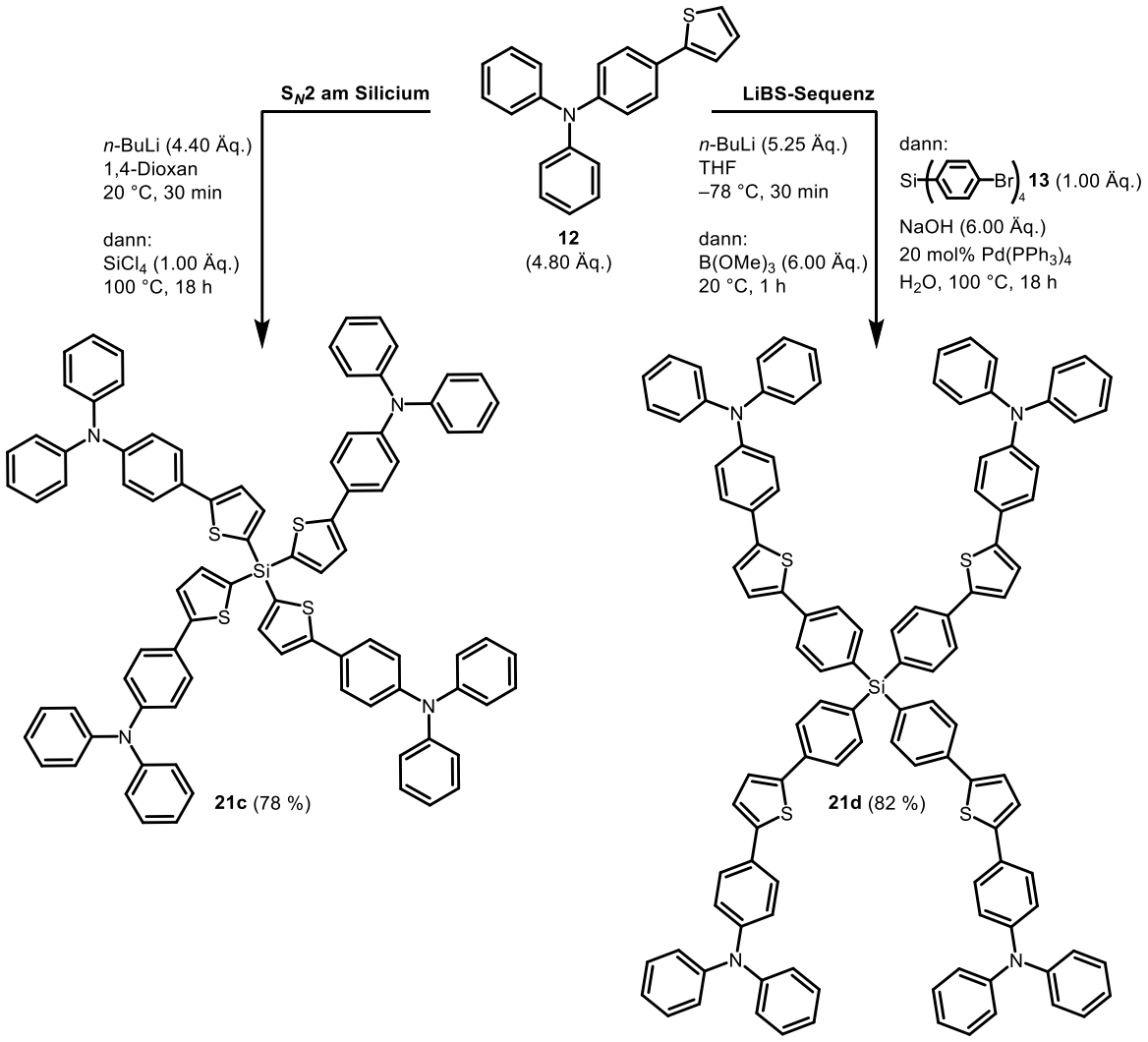
Schema 24: Synthese von Tetrakis(triarylamino)silanen ohne Linker **21a** via nucleophiler Substitution und mit Phenylenlinker **21b** via BLEBS-Sequenz.

Zur Synthese der thienylenhaltigen Zielverbindungen war zunächst die Modifikation der Triarylamin-Vorstufe erforderlich. Durch Suzuki-Kupplung ausgehend von 4-Brom-*N*,*N*-diphenylanilin (**11**) konnte *N*,*N*-Diphenyl-4-(thiophen-2-yl)anilin (**12**) in sehr guter Ausbeute erhalten werden (Schema 25).[195, 196] Diese Verbindung diente als zentrale Vorstufe für den weiteren Aufbau der Silangerüste mit Thienylenlinker.



Schema 25: Synthese von *N*,*N*-Diphenyl-4-(thiophen-2-yl)anilin (**12**) ausgehend von 4-Brom-*N*,*N*-diphenylanilin (**11**) mittels Suzuki-Kupplung.

Die α-Position des Thiophensubstituenten ist aufgrund ihrer erhöhten Acidität – der Stabilisierung des entstehenden α-Carbanions durch den benachbarten Schwefel – gegenüber *n*-Butyllithium für eine regioselektive Lithiierung zugänglich. Dadurch lassen sich für thiophenhaltige Vorstufen dieselben grundlegenden Reaktionsprinzipien anwenden wie bei bromsubstituierten Aromaten, sodass sowohl einfache nucleophile Substitutionen als auch sequenzielle Ein-Topf-Strategien ohne Anpassung der Reaktionslogik zugänglich sind. Auf dieser Basis konnte durch direkte nucleophile Substitution unter identischen Bedingungen die Verbindung **21c** mit eingebautem Thienylenlinker dargestellt werden (Schema 26). Für die strukturell komplexeste Verbindung **21d** mit kombiniertem Phenylen-Thienylen-Linker wurde ebenfalls eine sequenzielle Ein-Topf-Synthese eingesetzt, die formal einer LiBS-Sequenz entspricht und sich in ihrem praktischen Ablauf nicht von der für Verbindung **21b** verwendeten Strategie unterscheidet (Schema 26).[50]



Schema 26: Synthese von Tetrakis(triarylamino)silanen mit Thienylenlinker **21c** via nucleophiler Substitution und mit kombiniertem Phenylen-Thienylen-Linker **21d** via LiBS-Sequenz.

Die beschriebenen Syntheserouten erwiesen sich als robust und reproduzierbar. Weder ausgeprägte Löslichkeitsprobleme noch das vermehrte Auftreten von Nebenprodukten wurden beobachtet, und sämtliche Zielverbindungen konnten in mäßigen bis sehr guten, teilweise quantitativen Ausbeuten (44–99 %) isoliert werden. Im Vergleich zu den phenothiazinbasierten Analoga **15c**, **17** (15–74 %) zeigten die Triarylaminsysteme **21** damit sogar eine verbesserte synthetische Zugänglichkeit. Die bewusste Verwendung identischer Reaktionsbedingungen für beide Donorplattformen unterstreicht die allgemeine Anwendbarkeit der etablierten Syntheserouten und gewährleistet eine hohe Vergleichbarkeit der resultierenden Multidonorsysteme. Damit standen wohldefinierte tetrakis(triarylamin)substituierte Silane zur Verfügung, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Referenzsysteme für die elektrochemische und photophysikalische Charakterisierung herangezogen werden.

3.6.3 Strukturaufklärung

Die vollständige Strukturaufklärung der Tetrakis(triarylamino)silane **21** erfolgte mittels ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- und DEPT-135-Spektroskopie sowie zweidimensionaler NMR-Experimente (HSQC, HMBC, COSY). Ergänzend wurden die Verbindungen infrarotspektroskopisch, massenspektrometrisch (MALDI-TOF) und elementaranalytisch identifiziert. Im Folgenden wird die Strukturaufklärung für die Substanzklasse repräsentativ an Verbindung **21b** vorgenommen. Aufgrund der vierfachen Symmetrie des Moleküls um das tetraedrische Siliciumzentrum sind alle vier Arme chemisch äquivalent. Die Signale der jeweils entsprechenden Protonen überlagern sich daher vollständig, sodass im ^{1}H-NMR-Spektrum lediglich sieben Signale zu erwarten sind. Die Zuordnung erfolgt entlang des Bindungspfads vom Siliciumzentrum über den Biphenylenlinker zum Triarylaminmotiv und wird im Folgenden anhand der Labels H-1 bis H-7 diskutiert.

Im Tieffeldbereich des Spektrums erscheinen zwei Dubletts bei δ 7.70 (H-1, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, 8H) und δ 7.65 (H-2, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, 8H), die dem *para*-disubstituierten, direkt an das Siliciumzentrum gebundenen inneren Phenylring zugeordnet werden. Die identische Kopplungskonstante von 8.1 Hz belegt die gegenseitige vicinale Kopplung der beiden Protonensätze, was durch eine COSY-Korrelation zwischen beiden Signalen bestätigt wird. Die Unterscheidung von H-1 und H-2 gelingt über das HMBC-Spektrum: H-1 bei δ 7.70 zeigt eine Fernkorrelation zum quartären Kohlenstoffkern C-1 bei δ 133.7 (C-*ipso* zu Si), was die Zuordnung als *ortho*-ständig zum Siliciumzentrum belegt. Die ausgeprägte Tieffeldverschiebung von H-1 ist konsistent mit der schwach entschirmenden Wirkung des elektropositiven Siliciumzentrums. Bei δ 7.53–7.58 erscheint ein Multiplett (H-3, 8H), das den Protonen des äußeren Biphenylrings in *ortho*-Position zum inneren Ring zugeordnet wird. Die COSY-Korrelation von H-3 mit dem Signal bei δ 7.07–7.13 bestätigt die ringinterne Kopplung zum gegenüberliegenden Protonensatz H-4 desselben *para*-disubstituierten Rings. Die Verknüpfung der beiden Biphenylringe wird durch das HMBC-Spektrum belegt: Sowohl H-1 als auch H-3 zeigen Fernkorrelationen zum quartären Kohlenstoffkern C-4 bei δ 142.9 (Biphenyl-Verknüpfungsposition des inneren Rings), was die Biphenylkonnektivität zweifelsfrei beweist. Im Bereich von δ 7.07–7.13 überlagern sich zwei chemisch unterschiedliche Protonensätze zu einem gemeinsamen Multiplett mit einer Gesamtintegration von 24H. Die Entflechtung gelingt über das HSQC-Spektrum, das zwei getrennte Korrelationen zu den ^{13}C-Signalen bei δ 124.6 (8H) und δ 125.6 (16H) zeigt. Das Signal bei δ 124.6 wird H-4 zugeordnet (äußerer Biphenylring, H *ortho* zu Stickstoff, 8H), das Signal bei δ 125.6 H-5 (*N*-Phenyl, *ortho*-H, 16H). Die Überlagerung beider Signale im ^{1}H-Spektrum ist auf die vergleichbare chemische Umgebung zurückzuführen, da beide Protonensätze *ortho*-ständig zu einem Stickstoff stehen und daher in ähnlichem Maße durch dessen +M-Effekt abgeschirmt werden. Bei δ 7.21–7.27 erscheint ein Multiplett (H-6, 16H), das den *meta*-ständigen Protonen der *N*-Phenylgruppen

zugeordnet wird. Die COSY-Korrelation von H-6 sowohl mit dem Signal bei δ 7.07–7.13 (H-5) als auch mit dem Triplett bei δ 7.00 (H-7) bestätigt die erwartete Kopplungskette *ortho* → *meta* → *para* innerhalb des monosubstituierten *N*-Phenylrings. Die ^{13}C-Verschiebung von δ 130.3 ist charakteristisch für *meta*-Kohlenstoffkerne in Triarylaminsystemen, die vom +M-Effekt des Stickstoffs nicht direkt beeinflusst werden. Das Hochfeldsignal bei δ 7.00 (H-7, t, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, 8H) wird den *para*-ständigen Protonen der *N*-Phenylgruppen zugeordnet. Die Triplettaufspaltung resultiert aus der vicinalen Kopplung zu den beiden benachbarten *meta*-Protonen H-6. Die Integration von 8H entspricht exakt einem *para*-Proton pro *N*-Phenylring (zwei Ringe pro Arm, vier Arme).

Die vollständige ^{1}H-NMR-Zuordnung ist in Abbildung 41 zusammen mit der Strukturformel und dem zugehörigen Lokantensatz dargestellt.

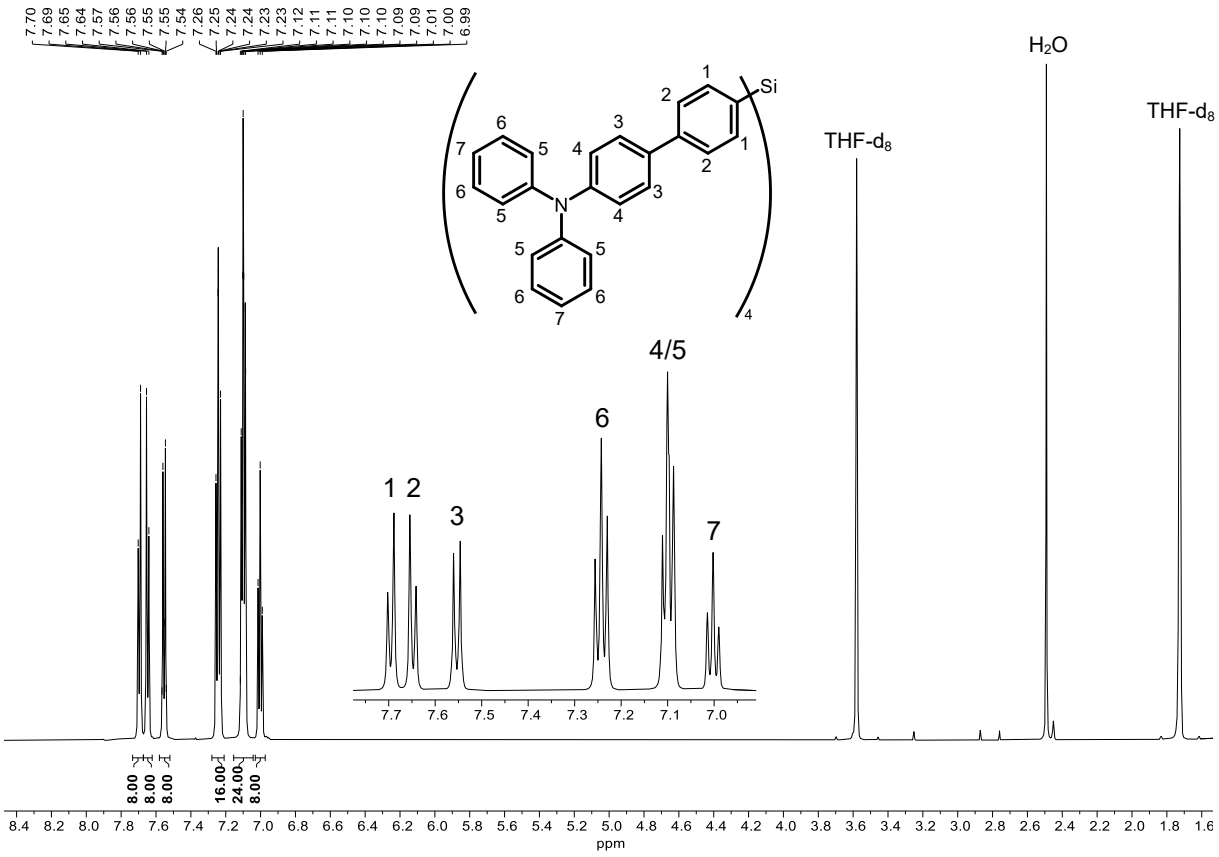


Abbildung 41: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von Verbindung **21b** mit Signalzuordnung gemäß Lokantensatz H-1 bis H-7.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum werden in Übereinstimmung mit der vierfachen Molekülsymmetrie gemäß der Erwartung insgesamt zwölf Signale beobachtet, die gemäß dem Lokantensatz C-1 bis C-12 entlang des Bindungspfads vom Siliciumzentrum nach außen zugeordnet werden. Das DEPT-135-Experiment differenziert dabei sieben CH-Signale mit positiver Phase von fünf signallosen quartären Kohlenstoffkernen. Obwohl die Peakintensitäten im protonentkoppelten

^{13}C-NMR-Spektrum durch unterschiedliche Relaxationszeiten und Kern-Overhauser-Effekte (NOE) beeinflusst werden und daher keine absoluten Quantifizierungen erlauben, ermöglicht der relative Vergleich strukturell analoger Kohlenstoffkerne mit vergleichbarem Relaxationsverhalten eine zuverlässige Differenzierung anhand ihrer Signalintensitäten.

Das Signal bei δ 133.7 (C-1) wird dem *ipso*-Kohlenstoffkern des inneren Biphenylrings direkt am Siliciumzentrum zugeordnet. Im DEPT-135-Spektrum ist dieses Signal abwesend, was den quartären Charakter bestätigt. Die Zuordnung wird durch das HMBC-Spektrum gestützt, in dem eine starke Fernkorrelation von H-2 (δ 7.65, ^{3}J) sowie eine schwächere Korrelation von H-1 (δ 7.70, ^{2}J) zu diesem Kohlenstoffkern beobachtet wird. Bei δ 137.9 erscheint das Signal von C-2 (CH), das den *ortho*-Positionen H-1 des siliciumgebundenen Rings zugeordnet wird. Die HSQC-Korrelation zu H-1 bei δ 7.70 belegt die direkte Bindung. Die vergleichsweise hohe ^{13}C-Verschiebung ist charakteristisch für aromatische Kohlenstoffkerne in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem Siliciumzentrum und steht in Einklang mit der im ^{1}H-Spektrum beobachteten Tieffeldverschiebung von H-1. Das Signal bei δ 127.0 (C-3, CH) wird über die HSQC-Korrelation zu H-2 (δ 7.65) den *meta*-ständigen Kohlenstoffkernen des inneren Rings zugeordnet. Bei δ 142.9 erscheint das quartäre Signal C-4, das der Biphenyl-Verknüpfungsposition des inneren Rings zugeordnet wird. Dieses Signal ist für die Strukturaufklärung besonders diagnostisch, da es im HMBC-Spektrum Fernkorrelationen sowohl zu H-1 (δ 7.70, ^{3}J) als auch zu H-3 (δ 7.53–7.58, ^{3}J) zeigt und damit die Biphenylkonnektivität zwischen innerem und äußerem Ring zweifelsfrei belegt. Eine zusätzliche, schwache Korrelation zu H-2 (δ 7.65, ^{2}J) wird ebenfalls beobachtet. Das quartäre Signal bei δ 135.8 (C-5) wird der Biphenyl-Verknüpfungsposition des äußeren Rings zugeordnet. Im HMBC-Spektrum zeigt dieses Signal eine Fernkorrelation zu H-4 (δ 7.07–7.13, ^{3}J). Bei δ 128.7 erscheint das Signal C-6 (CH), das über die HSQC-Korrelation zu H-3 (δ 7.53–7.58) den Kohlenstoffkernen des äußeren Biphenylrings in *ortho*-Position zum inneren Ring zugeordnet wird. Das Signal bei δ 124.6 (C-7, CH) wird den Kohlenstoffkernen des äußeren Biphenylrings in *ortho*-Position zum Stickstoff zugeordnet. Die HSQC-Korrelation verknüpft dieses Signal mit H-4 innerhalb des überlagerten Multipletts bei δ 7.07–7.13. Die zweifache relative Intensität des Signals entspricht der Erwartung für zwei äquivalente Kohlenstoffkerne pro Ring bei vier Armen und ermöglicht die Unterscheidung vom intensiveren Signal C-10 bei δ 125.6. Bei δ 148.7 erscheint das quartäre Signal C-8, das dem *ipso*-Kohlenstoffkern des äußeren Biphenylrings in direkter Bindung zum Stickstoff zugeordnet wird. Die Zuordnung gelingt über die relative Intensität im ^{13}C-Spektrum: Der Peak bei δ 148.7 weist eine einfache relative Intensität auf, was exakt einem C–N-Kohlenstoffkern pro Arm entspricht. Im HMBC-Spektrum werden Fernkorrelationen zu H-3 (δ 7.53–7.58) und H-6 (δ 7.21–7.27) beobachtet. Das quartäre Signal bei δ 148.9 (C-9) wird den *ipso*-Kohlenstoffkernen der *N*-Phenylgruppen in direkter Bindung zum Stickstoff zugeordnet. Die doppelte Intensität gegenüber C-8 ist

entscheidend für die Unterscheidung beider eng benachbarter Signale: Pro Arm sind zwei äquivalente *N*-Phenylringe vorhanden, sodass C-9 acht Kohlenstoffkerne umfasst, während C-8 mit nur einem äußeren Biphenylring pro Arm lediglich vier Kohlenstoffkerne beiträgt. Diese quantitative Argumentation ermöglicht die eindeutige Zuordnung trotz einer geringen Verschiebungsdifferenz. Bei δ 125.6 erscheint das Signal C-10 (CH), das den *ortho*-ständigen Kohlenstoffkernen der *N*-Phenylgruppen zugeordnet wird. Die HSQC-Korrelation verknüpft dieses Signal mit H-5 innerhalb des überlagerten Multipletts bei δ 7.07–7.13. Die doppelte relative Intensität dieses Signals gegenüber C-7 bestätigt die Zuordnung zu 16 äquivalenten Kohlenstoffkernen (zwei *ortho*-Positionen pro *N*-Phenylring, zwei Ringe pro Arm, vier Arme). Das Signal bei δ 130.3 (C-11, CH) wird über die HSQC-Korrelation zu H-6 (δ 7.21–7.27) den *meta*-ständigen Kohlenstoffkernen der *N*-Phenylgruppen zugeordnet. Die Verschiebung von δ 130.3 ist charakteristisch für *meta*-Kohlenstoffkerne in Triarylaminsystemen, die vom +M-Effekt des Stickstoffs nicht direkt beeinflusst werden und daher gegenüber den *ortho*- und *para*-Positionen deutlich entschirmt erscheinen. Das Signal bei δ 124.0 (C-12, CH) wird den *para*-ständigen Kohlenstoffkernen der *N*-Phenylgruppen zugeordnet. Die HSQC-Korrelation zu H-7 (δ 7.00) bestätigt die direkte Bindung. Die im Vergleich zu C-11 deutlich hochfeldverschobene Lage ist auf den +M-Effekt des Stickstoffs zurückzuführen, der die *para*-Position über das mesomere System direkt beeinflusst.

Zusammenfassend konnten die erwarteten zwölf ^{13}C-Signale – sieben CH und fünf quartäre Kohlenstoffkerne – durch die Kombination aus DEPT-135, HSQC, HMBC und quantitativer Intensitätsanalyse widerspruchsfrei zugeordnet werden. Insbesondere die HMBC-Korrelationen zum quartären Kohlenstoff C-4 bei δ 142.9 belegen die Biphenylverknüpfung zwischen innerem und äußerem Ring und bestätigen damit die Konnektivität des Gesamtmoleküls.

Die vollständige ^{13}C-NMR-Zuordnung ist in Abbildung 42 zusammen mit der Strukturformel und dem zugehörigen Lokantensatz dargestellt.

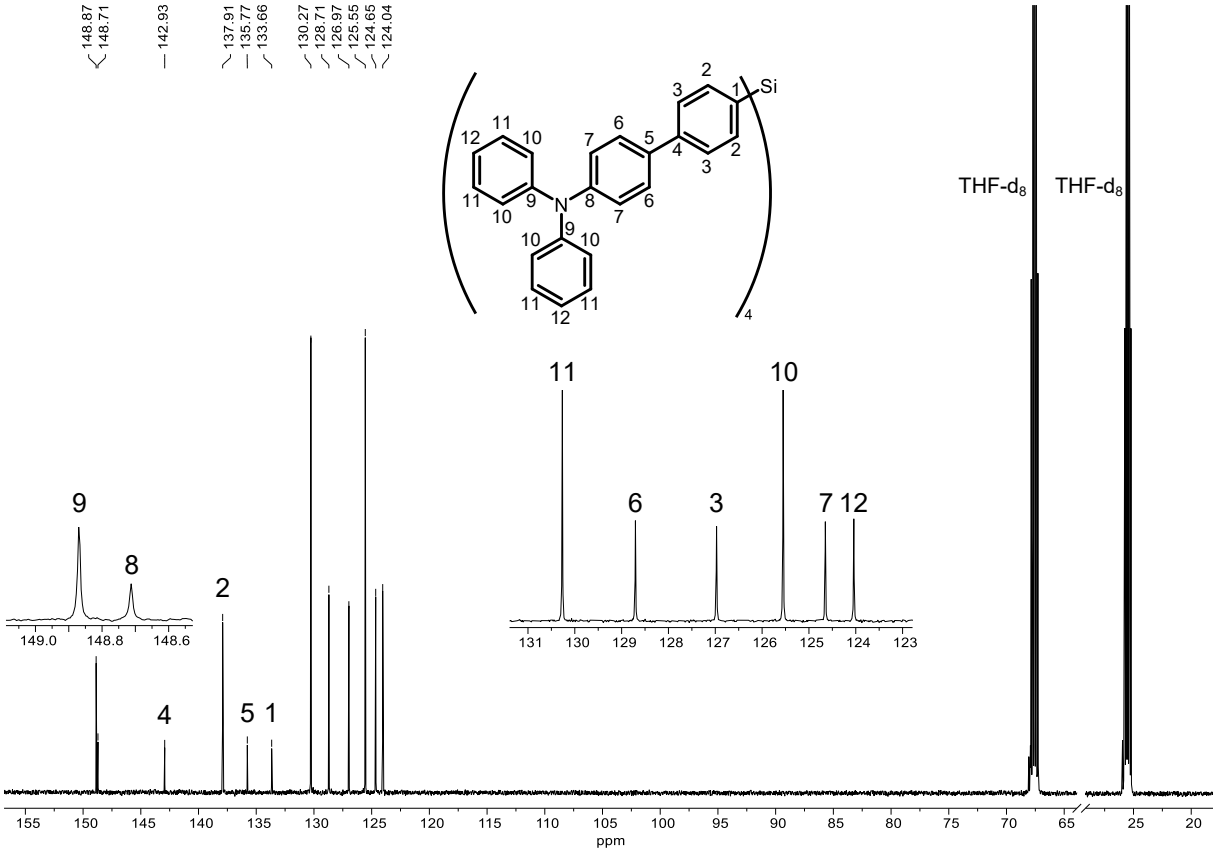


Abbildung 42: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, T = 298 K) von Verbindung **21b** mit Signalzuordnung gemäß Lokantensatz C-1 bis C-12.

3.6.4 Elektrochemische Eigenschaften

Zur elektrochemischen Charakterisierung der tetrakis(triarylamin)substituierten Silane wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen durchgeführt, um den Einfluss der Linkerstruktur auf das Oxidationsverhalten innerhalb dieser Stoffklasse zu analysieren und die Ergebnisse als Referenzrahmen für den Vergleich mit den phenothiazinbasierten Tetrameren heranzuziehen. Die Triarylaminsysteme eignen sich hierfür in besonderem Maße, da sie ein etabliertes Donormotiv mit klar definierter Ein-Elektronen-Oxidation darstellen und strukturelle Effekte gezielt isoliert untersucht werden können.[190] Alle Messungen wurden unter identischen experimentellen Bedingungen durchgeführt und gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar referenziert. Die zugehörigen Cyclovoltammogramme der Verbindungen **21** sind in Abbildung 43 dargestellt.

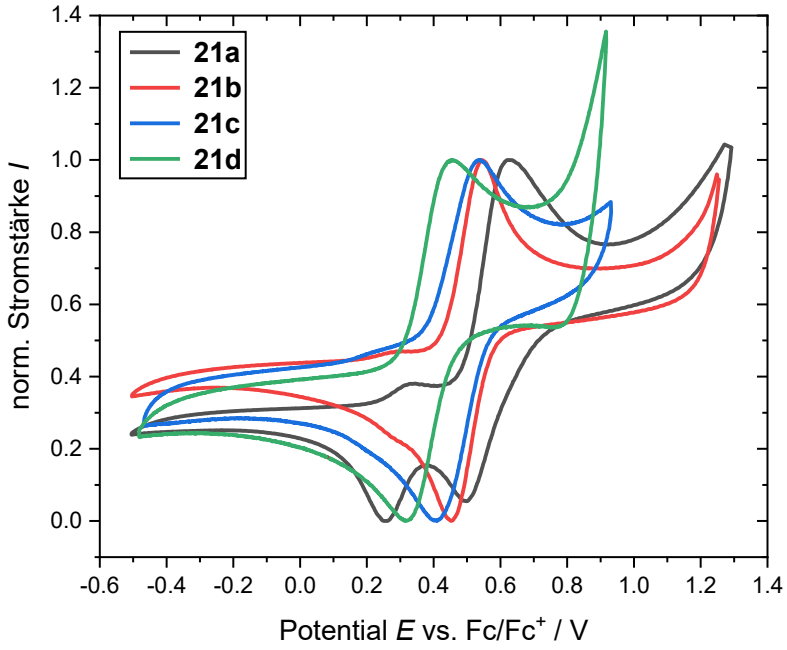


Abbildung 43: Cyclovoltammogramme der Tetrakis(triarylamino)silane **21** (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 293 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF_6], Pt-Arbeits-, Pt-Gegen- und Ag/AgCl-Referenzelektrode, ν = 100 mV s^{-1}; referenziert gegen Fc/Fc^+ = 0 V).

Für die Verbindungen **21b**–**d** wird jeweils eine einzelne, klar ausgeprägte und vollständig reversible Oxidationswelle beobachtet. Diese ist als Überlagerung formal vier äquivalenter Oxidationsprozesse der symmetrisch angeordneten Triarylamineinheiten zu interpretieren. Aufgrund der hohen strukturellen Symmetrie der Moleküle sowie der geringen energetischen Aufspaltung der Einzeloxidationen können diese im cyclovoltammetrischen Experiment nicht getrennt aufgelöst werden und erscheinen als eine gemeinsame Welle.

Innerhalb der untersuchten Molekülserie zeigt sich ein klarer und systematischer Zusammenhang zwischen der Art der Linkereinheit und dem Oxidationspotential. Die

Verbindung ohne zusätzliche π-verbrückende Einheit (**21a**) weist mit +0.56 V das höchste Oxidationspotential auf, was auf die begrenzte Delokalisierung der positiven Ladung im gebildeten Radikalkation zurückzuführen ist. Durch Einführung eines Phenylenlinkers (**21b**) verschiebt sich die Oxidation auf +0.50 V zu niedrigeren Potentialen, was auf eine effektivere Delokalisierung und Stabilisierung des oxidierten Zustands hinweist. Die weitere Absenkung des Oxidationspotentials bei Verwendung eines Thienylenlinkers (**21c**, +0.47 V) lässt sich durch den stärker elektronenschiebenden Charakter des Heteroaromaten erklären. Den niedrigsten Wert innerhalb der Serie zeigt die Verbindung mit kombiniertem Phenylen-Thienylen-Linker (**21d**, +0.38 V), bei der die erhöhte effektive Konjugationslänge eine besonders effiziente Ladungsdelokalisierung ermöglicht (Tabelle 8).

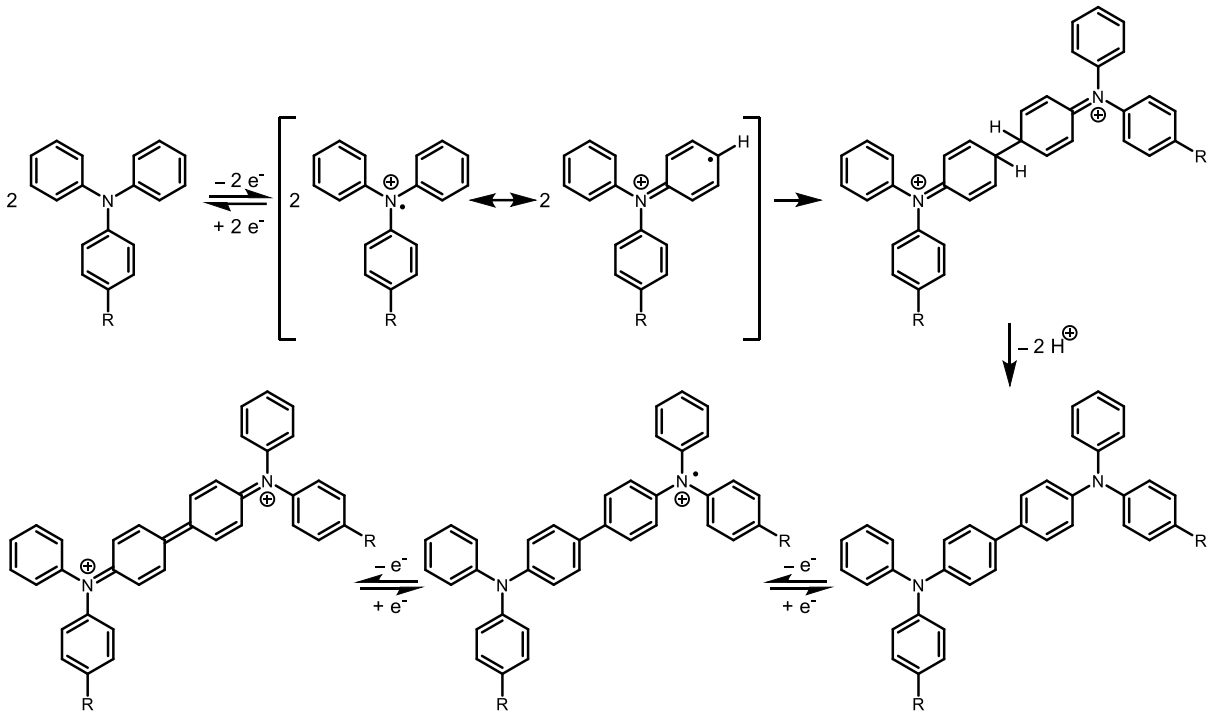
Tabelle 8: Oxidationspotentiale der Tetrakis(triarylamino)silane **21**.

Tetramer 21	Linker	$E_0^{0/+4}$ / V [a]	E_0 (Dimer) / V [a]
21a	-	0.56	0.30
21b	Phenylen	0.50	-
21c	Thienylen	0.47	-
21d	Phenylen-Thienylen	0.38	-

[a] Gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF$_6$], Pt-Arbeits-, Pt-Gegen- und Ag/AgCl-Referenzelektrode, ν = 100 mV s^{-1}, referenziert gegen Fc/Fc$^+$ = 0 V.

Eine Besonderheit stellt Verbindung **21a** dar, bei der zusätzlich zur dominanten Oxidationswelle bei +0.56 V eine deutlich schwächere, anodisch reversible Welle bei +0.30 V beobachtet wird. Die gegenüber einem reversiblen Einelektronenschritt veränderten Peakströme – ein auf dem Hinscan erhöhter anodischer Spitzenstrom der Welle bei +0.56 V sowie eine zusätzliche, kathodisch zur Hauptwelle gelegene reversible Welle bei +0.30 V – sind konsistent mit einem ECE-Mechanismus, bei dem das elektrochemisch gebildete Dimer unmittelbar bei dem anodischeren Potential der Monomerwelle weiteroxidiert wird. Dieses Verhalten unterscheidet sich klar von dem der übrigen Triarylamin-Tetramere und deutet auf eine Folgereaktion des primär gebildeten Radikalkations hin. In Analogie zum bekannten elektrochemischen Verhalten unsubstituierter Triphenylamine ist eine oxidative Dimerisierung unter Protonenabspaltung plausibel, die durch die hohe Spindichte in der *para*-Position des Radikalkations begünstigt wird und zu einem Dimer mit niedrigerem Oxidationspotential führt. Dabei wird zunächst die neutrale Verbindung zur radikalkationischen Spezies oxidiert; zwei dieser Radikalkationen dimerisieren anschließend unter Bildung eines Dikation-Intermediats. Nach Protonenabspaltung und Rearomatisierung entsteht ein stabiles, Benzidin-artiges Dimer.

Da das Dimer ein niedrigeres Oxidationspotential aufweist als die ursprüngliche Verbindung, wird es unmittelbar nach seiner Bildung stufenweise über das Dimerradikalkation zum Dimerdikation oxidiert. Die erste Oxidationsstufe des Dimers (Dimer → Dimerradikalkation) erscheint als eigenständige, reversible Welle bei +0.30 V. Die zweite Oxidationsstufe (Dimerradikalkation → Dimerdikation) überlagert sich mit der Monomeroxidationswelle bei +0.56 V und führt zu der beobachteten erhöhten Intensität auf dem Hinscan. Auf dem Rückscan wird das Dimerdikation stufenweise wieder zum neutralen Dimer reduziert, was die Reversibilität der Welle bei +0.30 V erklärt. Ein möglicher Reaktionspfad ist in Schema 27 dargestellt.[197] Für die Verbindungen **21b**–**d** werden derartige Effekte nicht beobachtet, was die stabilisierende Wirkung der π-verbrückenden Linkereinheiten unterstreicht.



Schema 27: Postuliertes Reaktionsschema der Dimerisierung als Folgereaktion innerhalb der cyclovoltammetrischen Messung für Verbindung **21a**.[197]

Zur Einordnung der elektrochemischen Eigenschaften wurden die Oxidationspotentiale der tetrakis(triarylamin)substituierten Silane **21** denjenigen der strukturell analogen tetrakis(phenothiazinyl)substituierten Silane **15c**, **17** gegenübergestellt (vgl. Kapitel 3.3.4). Die Phenothiazin-Tetramere werden dabei durchweg bei deutlich kathodischeren Potentialen oxidiert. Für vergleichbare Linkersysteme liegen die Oxidationspotentiale der Phenothiazine um etwa 0.2–0.25 V niedriger als die der entsprechenden Triarylamin-Derivate. Gleichzeitig wird für alle phenothiazinbasierten Tetramere eine vollständig reversible Oxidation ohne zusätzliche Wellen oder Asymmetrien beobachtet. Diese Befunde belegen, dass die Phenothiazin-Derivate im direkten Vergleich zu den Triarylamin-Derivaten als stärkere

Donormotive fungieren und stabilere oxidierte Zustände ausbilden. Während der Einfluss der Linkereinheiten auf das Oxidationspotential in beiden Stoffklassen qualitativ analog ist, unterscheidet sich die absolute energetische Lage der Oxidation signifikant. Darüber hinaus unterstreicht das Auftreten von Folgereaktionen bei Verbindung **21a** die höhere Reaktivität lokal gebildeter Triarylamin-Radikalkationen, während die Phenothiazinsysteme unter identischen Bedingungen ein ideales und elektrochemisch stabiles Verhalten zeigen.

Insgesamt zeigen die cyclovoltammetrischen Daten, dass die Oxidationspotentiale der tetrakis(triarylamin)substituierten Silane primär durch die elektronische Natur und Konjugationslänge der eingesetzten Linkereinheiten bestimmt werden, während das Siliciumzentrum überwiegend als struktureller Knotenpunkt fungiert. Der direkte Vergleich mit den phenothiazinbasierten Analoga verdeutlicht zugleich die höhere intrinsische Donorstärke und elektrochemische Stabilität der Phenothiazine und ordnet die Triarylamin-Tetramere klar als wohldefinierte, aber weniger stark donorische Referenzsysteme ein.

3.6.5 Photophysikalische Eigenschaften

Zur vergleichenden Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften wurden die tetrakis(triarylamin)substituierten Silane **21** mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie, stationärer und zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert. Die Messungen erfolgten in Lösung sowie ergänzend im Festkörper, um sowohl intrinsische elektronische Eigenschaften der Moleküle als auch mögliche Effekte durch Aggregation und Packung zu erfassen. Analog zur elektrochemischen Charakterisierung zielte die Untersuchung darauf ab, systematische Struktur-Eigenschafts-Beziehungen innerhalb der linkervariierenden Serie herauszuarbeiten und die Ergebnisse im Kontext der phenothiazinbasierten Systeme einzuordnen.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der tetrakis(triarylamin)substituierten Silane in Dichlormethan zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Art und Länge der eingesetzten Linkereinheiten. Während Verbindung **21a** ohne zusätzlichen π-verbrückenden Linker ein dominantes Absorptionsmaximum bei 313 nm aufweist, verschieben sich die längstwelligen Absorptionsbanden mit zunehmender Konjugationslänge systematisch zu höheren Wellenlängen. Für die phenylen- und heteroaromatisch verbrückten Systeme **21b**–**d** liegen die entsprechenden Maxima bei 345 nm, 366 nm bzw. 387 nm. Parallel hierzu nimmt auch die Intensität der Absorption deutlich zu, was sich in steigenden molaren Absorptionskoeffizienten widerspiegelt. Die beobachteten Trends sind konsistent mit einer sukzessiven Erweiterung des π-Systems entlang der Linkerreihe und belegen, dass die optischen Übergänge maßgeblich durch die peripheren Triarylamineinheiten und deren elektronische Kopplung über die jeweiligen Linker bestimmt werden. Das Siliciumzentrum fungiert dabei primär als struktureller Knotenpunkt und trägt nicht direkt zu den optisch aktiven elektronischen Übergängen bei. Die Absorptionsspektren in Lösung sind in Abbildung 44 dargestellt.

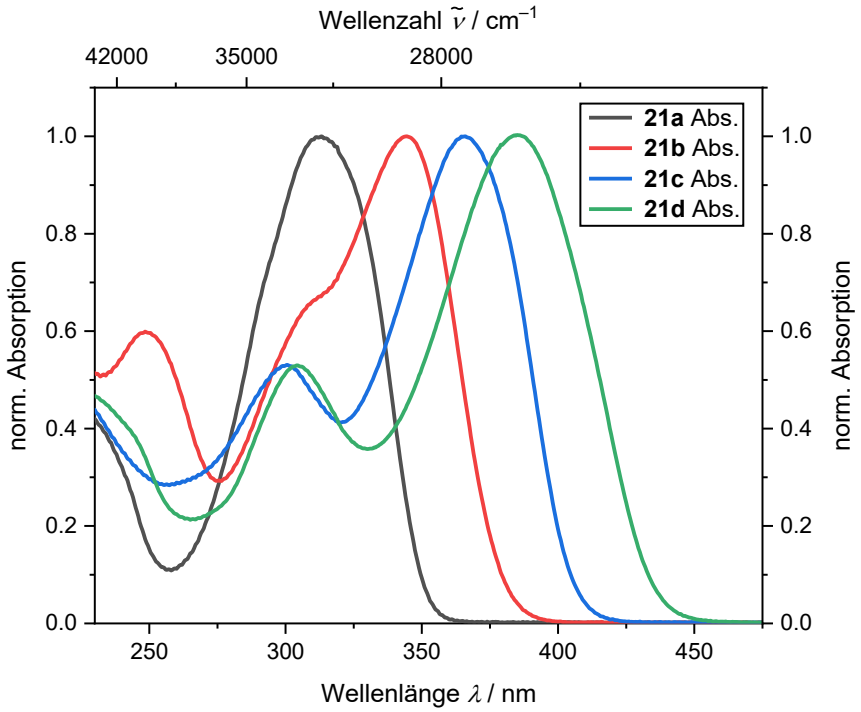


Abbildung 44: Normierte Absorptionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-5} M) der Verbindungen **21**.

Die Fluoreszenzspektren in Lösung zeigen eine ausgeprägte Linkerabhängigkeit. Für die Verbindungen **21b**–**d** wird jeweils ein einzelnes, gut definiertes Emissionsmaximum beobachtet, dessen Lage sich von 421 nm über 439 nm bis 472 nm mit zunehmender Konjugationslänge bathochrom verschiebt. Die Emissionsbanden sind schmal und weitgehend strukturlos, was auf lokal angeregte Zustände der Triarylamineinheiten hinweist. Entsprechend liegen die Stokes-Verschiebungen im moderaten Bereich von etwa 4500–5200 cm^{-1}. Diese Werte liegen damit deutlich unterhalb der für die phenothiazinbasierten Tetramere beobachteten Stokes-Verschiebungen von 7100–10000 cm^{-1} und spiegeln die geringere geometrische Reorganisation der Triarylamin-Chromophore im angeregten Zustand wider, die aufgrund ihrer propellerartigen Grundzustandsgeometrie keine vergleichbare Planarisierungsdynamik zeigen. Die Emissionsspektren in Lösung sind in Abbildung 45 dargestellt.

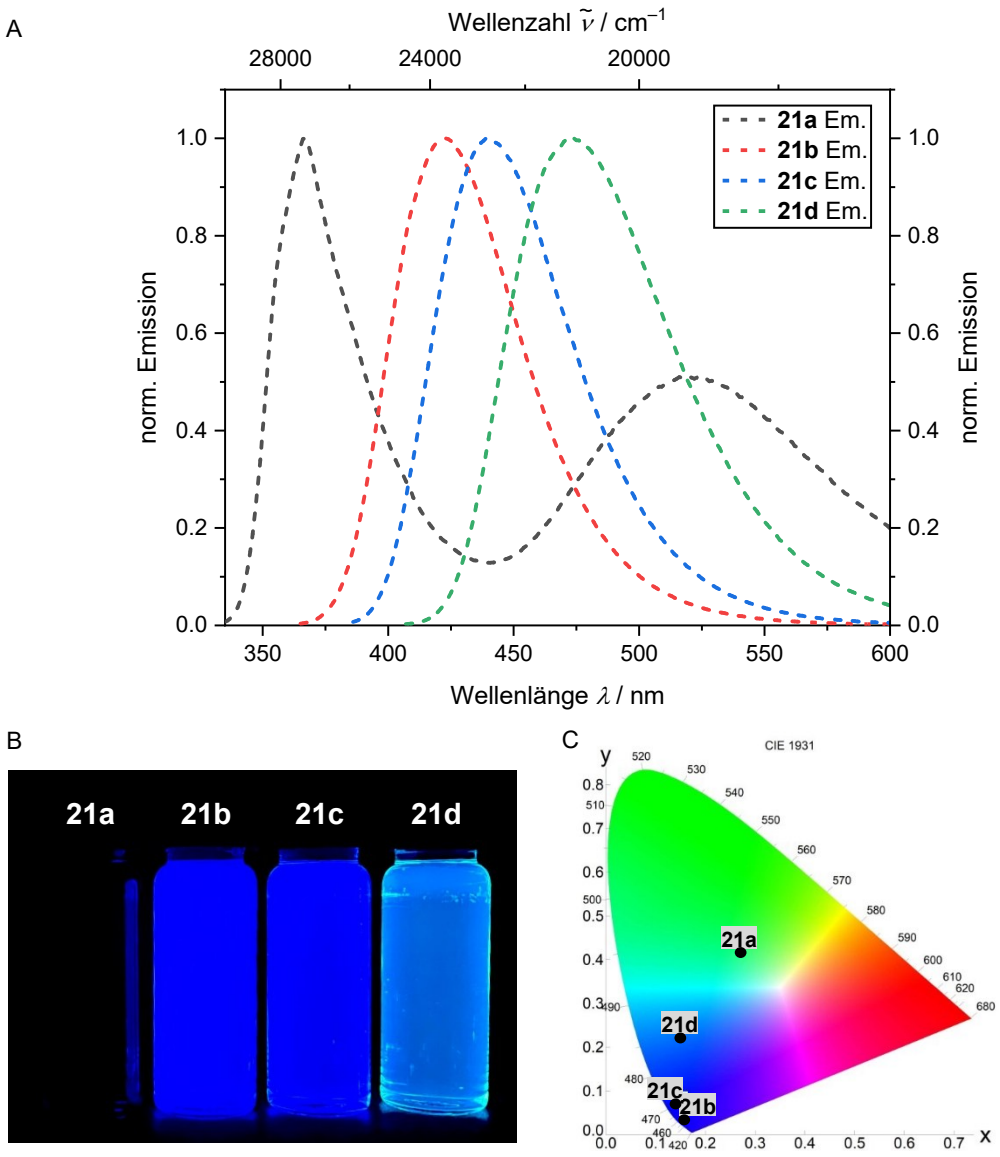


Abbildung 45: A: Normierte Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-7} M) der Verbindungen **21**. B: Fotografien der Verbindungen **21** in Lösung (CH_2Cl_2, c = 10^{-5} M) unter UV-Bestrahlung (λ_{exc} = 365 nm). C: Emissionsfarbkoordinaten der Verbindungen **21** in Lösung (CH_2Cl_2, c = 10^{-7} M) in der CIE-1931-Normfarbtafel.

Ein besonderes Verhalten zeigt hingegen Verbindung **21a**, bei der in Lösung eine duale Emission beobachtet wird. Neben einer kurzwelligen, schmalen Emission bei 367 nm tritt ein deutlich bathochrom verschobenes, breitbandiges Emissionsmaximum bei 520 nm auf. Die stark erhöhte Bandbreite und die energetische Lage dieser zweiten Emission sind charakteristisch für einen Excimerzustand.[198] Die zusätzliche langwellige Emission lässt sich konsistent als intramolekulare Excimeremission interpretieren. Aufgrund des fehlenden Linkers sind die Triarylamin-Arme in Verbindung **21a** räumlich näher zueinander angeordnet, sodass im angeregten Zustand eine faciale Überlappung zweier aromatischer Einheiten innerhalb desselben Moleküls möglich wird. Mehrere experimentelle Befunde stützen diese

Zuordnung: Die Position der Excimeremission ist unabhängig von der Konzentration im untersuchten Bereich (10^{-6}–10^{-8} M), was intermolekulare Aggregate oder bimolekulare Excimerbildung ausschließt. In diesem hochverdünnten Bereich ist das Auftreten intermolekularer Prozesse ohnehin aufgrund der Diffusionslimitierung ausgeschlossen, da die mittlere Begegnungszeit der Moleküle die Lebensdauer des Monomerzustands bei weitem übersteigt. Zusätzlich zeigen Anregungsspektren, die bei der Monomer- und der Excimeremission aufgenommen wurden, beinahe identische Profile, die dem Absorptionsspektrum des Monomers entsprechen. Dies belegt, dass das Excimer erst nach der photoinduzierten Anregung aus dem Monomerzustand gebildet wird und im Grundzustand keine ausgeprägte eigenständige Spezies existiert.[38] Darüber hinaus nimmt die Intensität der Excimerbande bei 293 K gegenüber 195 K zu, was mit einem thermisch aktivierten konformativen Reorganisationsprozess konsistent ist, der die faciale Annäherung zweier Triarylaminarme vor der strahlenden Desaktivierung des Monomers ermöglicht. Schließlich zerfällt die Emission bei der Excimerwellenlänge (520 nm) mit einer dominanten langlebigen Komponente (7.16 ns), die im monoexponentiellen Zerfall des Monomerbands (367 nm, 1.02 ns) nicht auftritt, was mit der Emission aus einem distinkten, längerlebigen angeregten Zustand konsistent ist. Die für **21a** angegebene Stokes-Verschiebung (4700 cm^{-1}) bezieht sich auf die monomere Emission bei 367 nm, da die Excimerbande einem distinkten elektronischen Zustand entstammt. Die Ausbildung eines solchen Excimers ist bei den linkerhaltigen Verbindungen **21b**–**d** geometrisch deutlich erschwert. Durch die Einbringung der π-verbrückenden Einheiten erhöht sich der mittlere Abstand der Chromophorzentren, während gleichzeitig die Entropiekosten für eine exakte faciale Orientierung der voluminösen Triarylaminarme steigen. Infolgedessen wird die für eine Excimerbildung notwendige Annäherung innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustands kinetisch unterdrückt.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der tetrakis(triarylamin)substituierten Silane in Lösung nehmen entlang der Linkerreihe deutlich zu und reichen von 0.12 für Verbindung **21a** bis zu 0.90 für Verbindung **21d**. Parallel dazu liegen die Fluoreszenzlebensdauern mit etwa 1.0–2.1 ns deutlich unter denen der phenothiazinbasierten Analoga **15c**, **17** (4.0–5.9 ns). Die Kombination aus kurzen Lebensdauern und hohen Quantenausbeuten bei den linkererweiterten Systemen deutet auf hohe strahlende Übergangsraten hin, während nicht-strahlende Desaktivierungsprozesse zunehmend unterdrückt werden. Eine quantitative Auswertung der Ratenkonstanten zeigt, dass die Zunahme der Quantenausbeute entlang der linkerhaltigen Serie **21b**–**d** sowohl durch eine Zunahme der strahlenden Rate k_r (von 3.32 auf 5.06 · 10^8 s^{-1}) als auch durch eine Abnahme der nicht-strahlenden Rate k_{nr} (von 1.49 auf 0.56 · 10^8 s^{-1}) getragen wird, was die erhöhte Oszillatorstärke des emittierenden Übergangs und die gleichzeitige Unterdrückung nicht-strahlender Desaktivierung mit zunehmender π-Konjugation widerspiegelt. Die direkt verknüpfte Verbindung **21a** fällt aus

dieser Einzelzustandsbetrachtung heraus: Da ihre Quantenausbeute sowohl Monomer- als auch Excimeremission umfasst, während sich die Lebensdauer von 1.02 ns ausschließlich auf den Monomerzerfall bezieht, sind die abgeleiteten Ratenkonstanten (k_r = 1.18, k_{nr} = 8.63 · 10^8 s^{-1}) apparente Werte, die nicht als strahlende und nicht-strahlende Einzelzustandsraten einer der beiden emittierenden Spezies interpretiert werden können. Das apparente k_{nr} umfasst somit den Excimerbildungskanal und stellt keinen reinen nicht-strahlenden Verlust dar.

Die verkürzten Lebensdauern lassen sich plausibel auf die stärker erlaubten π→π*-Übergänge der Triarylamin-Chromophore sowie auf eine geringere strukturelle Reorganisation im angeregten Zustand zurückführen. Die Abwesenheit einer systematischen Abnahme der Quantenausbeuten trotz zunehmender Konjugationslänge unterstreicht, dass nicht-strahlende Desaktivierungsprozesse – insbesondere interne Konversion gemäß dem Energy-Gap-Law – in Lösung für diese Molekülklasse keine dominante Rolle spielen.[199]

Im Festkörper zeigen alle tetrakis(triarylamin)substituierten Silane eine einzelne, schmale Emission im Bereich von 378 bis 490 nm. Die duale Emission von Verbindung **21a** verschwindet vollständig, was die Interpretation eines intramolekularen Excimerzustands weiter stützt. Im Festkörper ist die für die Excimerbildung erforderliche konformative Relaxation stark eingeschränkt, sodass die Annäherung zweier Donoreinheiten im angeregten Zustand kinetisch unterdrückt wird. Da die Excimerbildung ein dynamischer Prozess ist, der innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustands eine geeignete Geometrieänderung erfordert, verhindert die starre Festkörpermatrix effektiv die Ausbildung des Excimerzustands. Sowohl die für die Excimerbildung erforderliche konformative Relaxation als auch eine günstige faciale Orientierung der Chromophore werden durch intermolekulare Packungskräfte unterbunden. Festkörper-Quantenausbeuten liegen insgesamt deutlich unter den entsprechenden Werten in Lösung und variieren zwischen 0.02 und 0.14. Systematische Trends entlang der Linkerreihe sind im Festkörper weniger ausgeprägt, was die dominierende Rolle supramolekularer Effekte unterstreicht. Die entsprechenden Emissionsspektren sind in Abbildung 46 dargestellt.

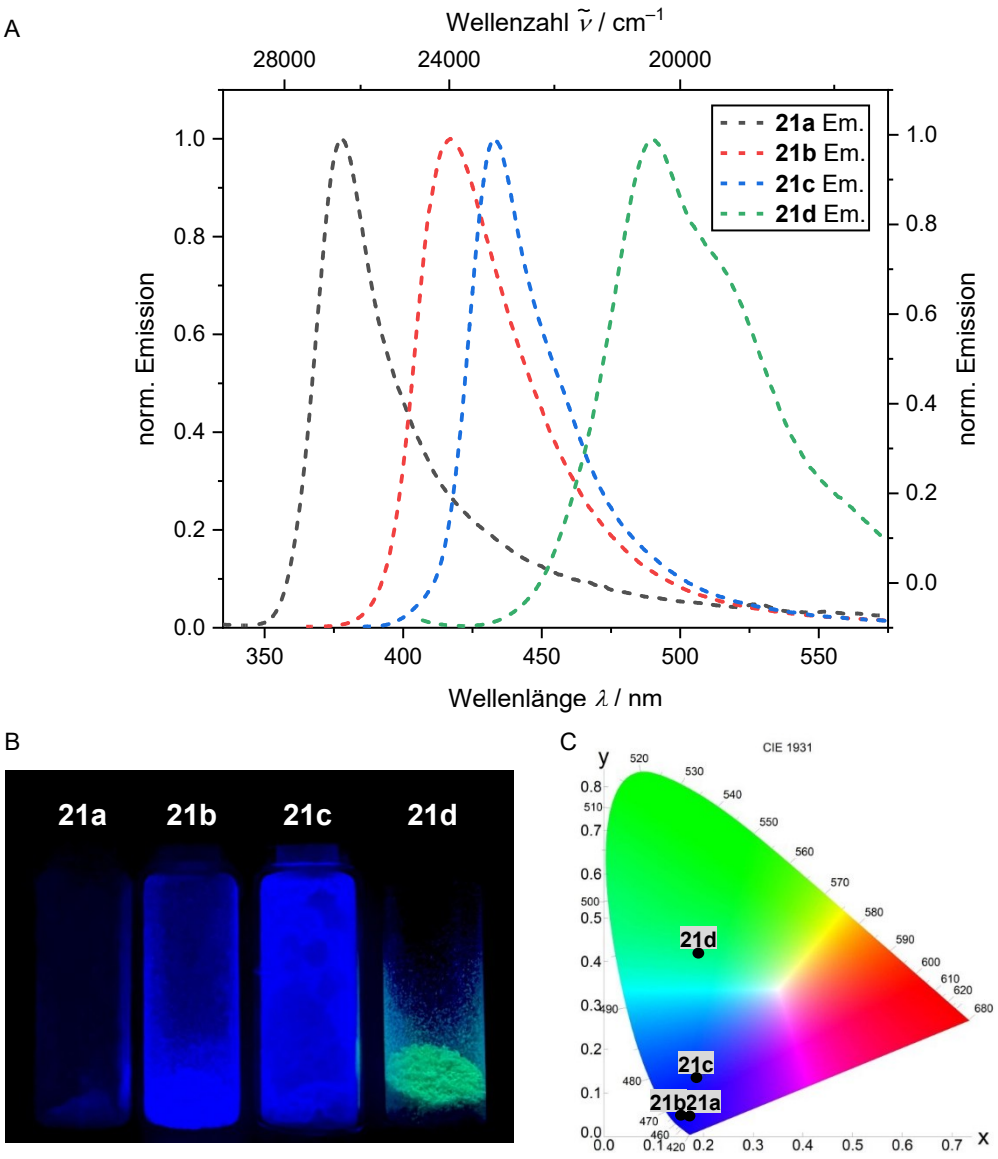


Abbildung 46: A: Normierte Emissionsspektren (aufgenommen im Festkörper, T = 293 K) der Verbindungen **21**. B: Fotografien der Verbindungen **21** im Festkörper unter UV-Bestrahlung (λ_{exc} = 365 nm). C: Emissionsfarbkoordinaten der Verbindungen **21** im Festkörper in der CIE-1931-Normfarbtafel.

Eine Übersicht aller photophysikalischen Kenngrößen der Verbindungen **21** ist in Tabelle 9 zusammengefasst. Insgesamt zeigt die Untersuchung, dass die photophysikalischen Eigenschaften der tetrakis(triarylamin)substituierten Silane stark durch die Art und Länge der eingesetzten Linker bestimmt werden. Im Vergleich zu den phenothiazinbasierten Tetrameren zeichnen sich die Triarylaminsysteme durch kürzere Lebensdauern, schmalere Emissionsbanden und eine ausgeprägtere Empfindlichkeit gegenüber linkerinduzierter Konjugation aus, während die Phenothiazin-Derivate größere Stokes-Verschiebungen, ein breiteres Emissionsfenster, längere Lebensdauern und eine geringere Neigung zu Excimerbildung zeigen. Die Zentralfunktion des Siliciumatoms bleibt dabei auf die räumliche

Organisation der Donoreinheiten beschränkt, während die optischen Eigenschaften maßgeblich durch die peripheren Chromophore und deren Verknüpfung bestimmt werden. Die Triarylamine etablieren sich damit als komplementäre Referenzsysteme, die eine klare Einordnung der phenothiazinbasierten Multidonorsysteme innerhalb der vorliegenden Arbeit ermöglichen.

Tabelle 9: Photophysikalische Kenngrößen der Tetrakis(triarylamino)silane **21**.

Tetramer	$\lambda_{max,abs}$ / nm (ε / L mol^{-1} cm^{-1}) [a]	$\lambda_{max,em}$ / nm (Φ_F) [b]	$\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1} [c]	τ_F / ns [b]	k_r / 10^8 s^{-1} [d]	k_{nr} / 10^8 s^{-1} [e]	$\lambda_{max,em}$ / nm (Φ_F) [f]
21a	313 (122100)	367, 520 (0.12)	4700	1.02 (367 nm) 7.16 (520 nm)	1.18[g]	8.63[g]	378 (0.02)
21b	249 (75800) 345 (127000)	421 (0.69)	5200	2.08	3.32	1.49	417 (0.14)
21c	301 (68200) 366 (128200)	439 (0.77)	4500	2.14	3.60	1.07	433 (0.11)
21d	304 (93300) 387 (175700)	472 (0.90)	4700	1.78	5.06	0.56	490 (0.05)

[a] Gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-5} M. [b] Gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-7} M. [c] $\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{max,\,abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,\,em}}$ (in Lösung). [d] $k_r = \frac{\Phi_F}{\tau_F}$. [e] $k_{nr} = \frac{1-\Phi_F}{\tau_F}$. [f] Gemessen im Festkörper, T = 293 K. [g] Für **21a** sind k_r und k_{nr} apparente Werte, berechnet aus der Gesamtquantenausbeute (Monomer + Excimer) und der Monomerlebensdauer (1.02 ns); sie sind daher nicht direkt mit den Einzelemissionswerten von **21b–d** vergleichbar. Bei 367 nm ist der Zerfall monoexponentiell (1.02 ns), während die 520 nm-Bande biexponentiell zerfällt und von einer langlebigen Komponente (7.16 ns, >90 % der Voramplitude) dominiert wird, die dem Excimer zugeordnet wird; die schwächere Komponente (1.26 ns) entspricht der Restmonomeremission im Detektionsfenster.

3.6.6 Quantenchemische Betrachtungen

Für ein vertieftes Verständnis der elektronischen Struktur wurden (TD-)DFT-Rechnungen an den Verbindungen **21a**–**d** mit Gaussian 16 durchgeführt.[173] Als Funktional wurde CAM-B3LYP[174] in Kombination mit dem Basissatz def2-SVP[175] eingesetzt. Dispersionseffekte wurden über Grimmes D3-Korrektur mit Becke–Johnson-Dämpfung (GD3BJ) berücksichtigt,[176] Lösungsmitteleffekte (Dichlormethan) über das SMD-Modell.[177] Frequenzanalysen bestätigten die optimierten Strukturen als Minima auf der Potentialenergiehyperfläche (keine imaginären Frequenzen). Vertikale Emissionsenergien wurden an der relaxierten S_1-Geometrie unter Verwendung einer Nichtgleichgewichts-Solvatationsbehandlung berechnet.

Die berechneten Anregungs- und Emissionsenergien stimmen insgesamt gut mit den experimentellen Daten überein und geben insbesondere den Trend der bathochromen Verschiebung über die Linker-Serie zuverlässig wieder (Tabelle 10). Sowohl die berechneten Absorptions- als auch die Emissionswellenlängen liegen dabei durchgängig etwas unterhalb der experimentellen Werte, was einer Überschätzung der Übergangsenergien entspricht. Für die Absorption steigt das berechnete längstwellige Maximum monoton von 293 nm (**21a**) über 310 nm (**21b**) und 330 nm (**21c**) bis 352 nm (**21d**) und folgt damit dem experimentell beobachteten Trend (313–387 nm). Die an der relaxierten S_1-Geometrie korrigierten Emissionsenergien liefern eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment als die unkorrigierten vertikalen Werte. Über die gesamte Serie zeigen alle Emissionsübergänge einen dominanten HOMO→LUMO-Beitrag zwischen 70 und 89 %.

Tabelle 10: (TD-)DFT-berechnete Absorptions- und Emissionsmaxima der Verbindungen **21** (CAM-B3LYP/def2-SVP, SMD CH_2Cl_2, GD3BJ).

Tetramer	$\lambda_{max,abs}$ / nm (ε / L mol^{-1} cm^{-1}) [a]	$\lambda_{max,calcd,comb}$ / nm	$\lambda_{max,calc}$ / nm (Oszillator-stärke)	$\lambda_{max,em}$ / nm [b]	$\lambda_{max,em,calcd}$ / nm (Oszillator-stärke)	Dominanter Beitrag
21a	313 (122100)	293	294 (0.86) 293 (0.80) 293 (0.83)	367	345 (0.60)	HOMO → LUMO (70 %)
21b	345 (127000)	310	311 (1.54) 310 (1.51) 310 (1.53)	421	400 (1.41)	HOMO → LUMO (89 %)
21c	366 (128200)	330	333 (1.03) 331 (1.85) 330 (1.65)	439	421 (1.32)	HOMO → LUMO (89 %)

21d	387 (175700)	352	353 (1.54) 352 (3.32) 352 (1.57)	472	463 (1.92)	HOMO → LUMO (89 %)

[a] Gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-5} M. [b] Gemessen in CH_2Cl_2, T = 293 K, c = 10^{-7} M.

Bei allen vier Verbindungen besteht die längstwellige Absorptionsbande aus drei eng beieinander liegenden elektronischen Übergängen mit erheblicher Oszillatorstärke. Deren gemeinsame Hüllkurve erklärt das experimentell beobachtete breite, charakterlose Absorptionsprofil. Ein vierter Übergang liegt jeweils bei höherer Energie und trägt eine deutlich geringere Oszillatorstärke als die drei dominierenden Übergänge.

Aufgrund der hohen Zahl beteiligter elektronischer Konfigurationen wurden zur Analyse der Übergänge natürliche Übergangsorbitale (Natural Transition Orbitals, NTOs) der drei intensitätstragenden Übergänge herangezogen. Die NTO-Analyse zeigt für alle Derivate, dass die Anregungen auf die Triarylamineinheiten lokalisiert sind und einen ausgeprägten lokal angeregten (LE) Charakter aufweisen, wobei innerhalb jedes Arms eine geringfügige Verlagerung der Elektronendichte vom elektronenreichen Diarylaminostickstoff in Richtung des zentralen, siliciumgebundenen Phenylrings auftritt. Mit zunehmender Größe des π-Systems verändert sich die räumliche Verteilung der Übergänge: Während im direkt verknüpften Tetramer **21a** einer der Übergänge über alle vier Triarylaminarme verteilt ist und zwei weitere auf jeweils zwei Arme entfallen, sind die Anregungen im Tetramer **21d** mit ausgedehntem Phenylen-Thienylen-Linker auf jeweils eine einzelne Triarylamineinheit lokalisiert (Abbildung 47). Dabei erstreckt sich die Elektronendichte jedes Übergangs über das gesamte π-System des betreffenden Arms einschließlich des jeweiligen Linkers. Derselbe größenabhängige Übergang von delokalisierten zu einzelarmlokalisierten Anregungen wird auch für die phenothiazinbasierten Tetramere beobachtet (vgl. Kapitel 3.3.7) und ist damit ein gemeinsames Merkmal beider Donorplattformen auf dem tetraedrischen Silangerüst.

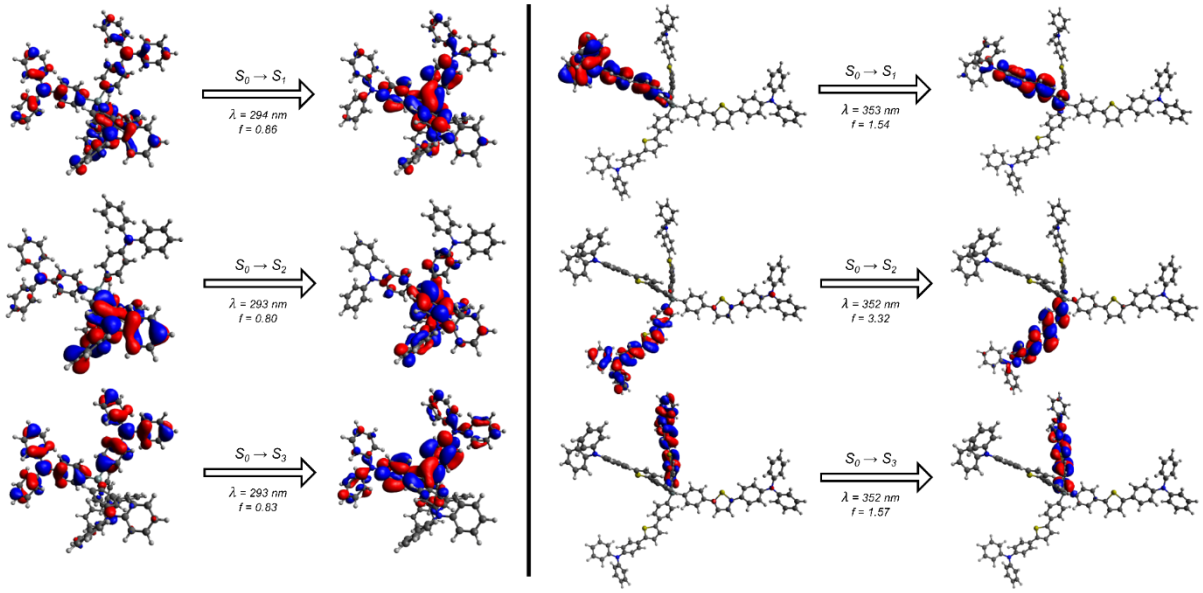


Abbildung 47: Natürliche Übergangsorbitale (NTOs) für die ersten drei Übergänge von **21a** (links) und **21d** (rechts). Wellenlänge und Oszillatorstärke sind für jeden Übergang angegeben (CAM-B3LYP/def2-SVP, SMD CH_2Cl_2, GD3BJ). NTOs wurden mit Multiwfn[178, 179] aus den Gaussian-16-Ausgabedaten erzeugt.

Die kleinen Stokes-Verschiebungen der Verbindungen **21** von 4500–5200 cm^{-1} (vgl. Kapitel 3.6.5) deuten auf eine nur geringe geometrische Reorganisation zwischen Grund- und angeregtem Zustand hin. Dies steht in Einklang mit der propellerartigen Geometrie der Triarylamineinheiten, die im Gegensatz zur Schmetterlingskonformation der Phenothiazine keine mit der Planarisierung vergleichbare konformative Reorganisation im angeregten Zustand nahelegen. Die deutlich kleineren Stokes-Verschiebungen der Triarylamin-Tetramere gegenüber den phenothiazinbasierten Analoga (7100–10000 cm^{-1}, vgl. Kapitel 3.3.7) lassen sich somit auf den grundlegenden Unterschied in der Konformationsdynamik der beiden Donormotive zurückführen.

Die berechneten Oszillatorstärken der $S_1 \rightarrow S_0$-Emission stehen in qualitativem Einklang mit den experimentell bestimmten strahlenden Ratenkonstanten. Gemäß der Strickler–Berg-Beziehung ist die strahlende Rate k_r direkt proportional zur Oszillatorstärke des emittierenden Übergangs.[180] Innerhalb der linkerhaltigen Serie **21b–d** weist das Tetramer **21d** mit dem ausgedehntesten π-System sowohl die höchste berechnete Oszillatorstärke (1.92) als auch die höchste experimentelle strahlende Rate ($k_r = 5.06 \cdot 10^8\ s^{-1}$) auf, während die kürzeren Linkersysteme **21b** und **21c** mit vergleichbaren Oszillatorstärken (1.41 bzw. 1.32) auch ähnliche strahlende Raten zeigen (k_r = 3.32 bzw. $3.60 \cdot 10^8\ s^{-1}$). Die berechneten Oszillatorstärken rationalisieren damit den generellen Anstieg der strahlenden Rate mit zunehmender Konjugationslänge, ohne die geringfügigen Unterschiede zwischen **21b** und **21c**

im Detail aufzulösen. Die direkt verknüpfte Verbindung **21a** bleibt von dieser Betrachtung ausgenommen, da ihre experimentelle strahlende Rate als apparenter Wert die gemischte Monomer- und Excimeremission widerspiegelt (vgl. Kapitel 3.6.5) und daher nicht unmittelbar mit der berechneten Oszillatorstärke des monomeren Emissionsübergangs vergleichbar ist. Bemerkenswerterweise ist der berechnete Emissionsübergang von **21a** mit einer Oszillatorstärke von 0.60 deutlich erlaubt, sodass die niedrige Fluoreszenzquantenausbeute dieser Verbindung nicht auf einen schwach erlaubten Übergang, sondern auf die konkurrierende Excimerbildung und nicht-strahlende Desaktivierung zurückzuführen ist.

Insgesamt liefern die quantenchemischen Rechnungen ein konsistentes Bild der elektronischen Struktur der Tetrakis(triarylamino)silane. Sie reproduzieren den experimentell beobachteten bathochromen Trend von Absorption und Emission über die Linker-Serie, identifizieren die optisch aktiven Übergänge als lokal angeregte, weitgehend auf die Triarylaminarme lokalisierte Anregungen und rationalisieren über die berechneten Oszillatorstärken den Anstieg der strahlenden Rate mit zunehmender Konjugationslänge. Der für **21a** experimentell nachgewiesene intramolekulare Excimerzustand war einer expliziten quantenchemischen Behandlung nicht zugänglich, sodass die Excimerbildung allein durch die experimentellen Befunde belegt bleibt (vgl. Kapitel 3.6.5). Damit bestätigen die Rechnungen, dass die optischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse maßgeblich durch die peripheren Triarylamineinheiten und deren linkervermittelte π-Konjugation bestimmt werden, während das Siliciumzentrum als elektronisch nicht beteiligter, struktureller Knotenpunkt fungiert.

3.6.7 Fazit

Mit der erfolgreichen Synthese einer linkervariierenden Serie tetrakis(triarylamin)substituierter Silane konnte der Einfluss der π-Konjugationslänge bei konstantem tetraedrischem Silangerüst systematisch erfasst werden. Die hohe Modularität der gewählten Synthesestrategien sowie deren direkte Vergleichbarkeit mit den phenothiazinbasierten Analoga sichern dabei eine konsistente strukturelle Basis für die Bewertung donorabhängiger Effekte.

Elektrochemisch zeigt sich ein klar linkerinduzierter Trend: Mit zunehmender Konjugationslänge sinken die Oxidationspotentiale kontinuierlich, was die effektivere Delokalisierung und Stabilisierung der Radikalkationen widerspiegeln. Während die linkerhaltigen Systeme vollständig reversibel oxidieren, weist die nicht-verbrückte Referenzverbindung eine Folgereaktion im Sinne einer oxidativen Dimerisierung auf. Dieses Verhalten verdeutlicht die erhöhte Reaktivität lokal gebildeter Triarylamin-Radikalkationen und unterstreicht zugleich die stabilisierende Wirkung konjugativer Erweiterung. Im direkten Vergleich bestätigen die Daten die geringere intrinsische Donorstärke der Triarylamine gegenüber Phenothiazinen bei vergleichbarer struktureller Entkopplung durch das Silangerüst.

Photophysikalisch manifestiert sich der Linkereinfluss in der systematischen bathochromen Verschiebung von Absorption und Emission sowie in deutlich steigenden Fluoreszenzquantenausbeuten entlang der Konjugationsreihe. Die intramolekulare Excimeremission der nicht-verbrückten Verbindung belegt die konformative Nähe der Donoreinheiten und hebt den strukturellen Steuerungseffekt des Linkers hervor. Die (TD-)DFT-Rechnungen bestätigen den lokal angeregten, weitgehend auf die Triarylaminarme lokalisierten Charakter der emittierenden Zustände und rationalisieren über die berechneten Oszillatorstärken den Anstieg der strahlenden Raten mit zunehmender Konjugationslänge. Die kurzen Fluoreszenzlebensdauern und hohen strahlenden Raten der linkererweiterten Systeme stehen damit im Einklang mit den stärker erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergängen der Triarylamin-Chromophore. Festkörpereffekte bleiben demgegenüber primär supramolekularer Natur.

Insgesamt zeigt die Variation des Donorsystems bei konstantem Zentralgerüst eine ausgeprägte elektronische Feinabstimmung über die Konjugationsarchitektur, während das Siliciumzentrum vorwiegend als struktureller Knotenpunkt fungiert. Die Wahl des Donormotivs definiert die absolute energetische Lage der Redox- und Emissionsprozesse, die Linkerstruktur bestimmt deren graduelle Modulation. Die Triarylaminsysteme etablieren sich damit als klar konturierte Referenzplattform zur Einordnung der phenothiazinbasierten Multidonorsysteme und schärfen das Verständnis donorabhängiger Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in tetraedrisch organisierten Multichromophorsystemen.

4. Ausblick

Die vorliegende Arbeit etabliert siliciumzentrierte Multidonorsysteme als modulare Plattform für die systematische Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in tetraedrisch aufgebauten Chromophoren. Durch die Variation des peripheren Donors (Phenothiazin, Triarylamin), des Linkermotivs (direkt, Phenylen, Thienylen, Phenylen-Thienylen), des Zentralatoms (C, Si, Ge, Sn) und der Molekülarchitektur (Tetramer, Dimer) wurde ein breiter Eigenschaftsraum erschlossen, der von tiefblauer bis gelbgrüner Emission, von moderaten bis nahezu quantitativen Fluoreszenzquantenausbeuten und von systematisch abstimmbaren Oxidationspotentialen reicht. Die primär eingesetzte BLEBS-Sequenz sowie die komplementären LiBS- und Lithiierungsstrategien erwiesen sich als breit anwendbare Synthesemethoden, die eine effiziente Übertragung der Reaktionslogik auf strukturell diverse Donormotive und Zentralatome ermöglichen.

Die bisherigen Ergebnisse legen mehrere vielversprechende Anknüpfungspunkte für weiterführende Untersuchungen nahe, die im Folgenden skizziert werden.

Die systematische Gegenüberstellung von Phenothiazin- und Triarylamin-Donoren auf einem identischen tetraedrischen Gerüst hat gezeigt, dass die Wahl des Donors die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der Tetramere grundlegend beeinflusst – von den Stokes-Verschiebungen und Fluoreszenzlebensdauern bis hin zur Excimerbildung. Eine konsequente Erweiterung dieser Studie auf weitere Donormotive würde es ermöglichen, den Einfluss der Donoridentität als eigenständige Designdimension noch umfassender zu kartieren.

In diesem Zusammenhang erscheinen insbesondere vier Donorsysteme als aussichtsreiche Kandidaten (Abbildung 48). Als nächstliegende strukturelle Modifikation des Phenothiazins bietet sich zunächst Phenoxazin an, bei dem der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt ist. Aufgrund des kleineren Atomradius von Sauerstoff ist die Schmetterlingsfaltung in Phenoxazinen schwächer ausgeprägt als in Phenothiazinen, während die Donorstärke vergleichbar bis leicht erhöht ist.[200] Tetrakis(phenoxazinyl)silane würden damit eine Brückenposition zwischen den in dieser Arbeit untersuchten Phenothiazin- und Triarylamin-Plattformen einnehmen und die Frage adressieren, ob die ausgeprägte Schmetterlingsrelaxation des Phenothiazins oder die moderate Faltung des Phenoxazins die Photophysik der Tetramere stärker beeinflusst.

In konsequenter Fortführung dieser Heteroatomvariation bietet sich Phenoselenazin an, das strukturelle Analogon des Phenothiazins mit Selen anstelle von Schwefel. Die höhere Polarisierbarkeit und die verstärkte Spin-Bahn-Kopplung des Selenatoms könnten zu einer

Beschleunigung des Intersystem-Crossings führen und damit erstmals eine gezielte Beeinflussung der Triplett-Photophysik innerhalb dieser Multidonorsysteme ermöglichen.[201, 202] Im Kontext der Ergebnisse aus Kapitel 3.4, in dem trotz des Übergangs zu schwereren Zentralatomen (Ge, Sn) kein ausgeprägter Schweratomeffekt beobachtet wurde, stellt sich die Frage, ob die Einführung eines kernladungsreicheren Schweratoms direkt im Donor, anstatt am entkoppelten Zentralatom, einen stärkeren Einfluss auf die Spin-Dynamik ausübt. phenoselenazinbasierte Tetramere könnten diese Frage beantworten.

Über die Heteroatomvariation am Phenothiazin-Grundgerüst hinaus bieten sich Dithieno[1,4]thiazine als deutlich stärkere Donoren innerhalb der Thiazin-Familie an, deren Synthese und Eigenschaften im Arbeitskreis Müller eingehend untersucht wurden.[203-205] Diese zeichnen sich durch eine nahezu planare Geometrie, signifikant niedrigere Oxidationspotentiale und eine ausgeprägte Delokalisierung der π-Elektronen aus. Tetrakis(dithienothiazinyl)silane würden die Reihe der systematischen Donorvariation innerhalb der Thiazin-Familie vervollständigen und den Zugang zu Tetrameren mit besonders niedrigen Oxidationspotentialen eröffnen.

Den größten konzeptionellen Sprung stellt schließlich Carbazol dar. Carbazol-Derivate zeichnen sich durch ein nahezu planares, rigides Grundgerüst aus, das sich sowohl von der Schmetterlingskonformation des Phenothiazins als auch von der Propellergeometrie des Triarylamins unterscheidet. Die hohe Triplett-Energie von Carbazolen macht sie darüber hinaus zu einem der am weitesten verbreiteten Donormotive in der TADF-Forschung.[206] Tetrakis(carbazolyl)silane könnten daher Aufschluss darüber geben, wie sich ein planarer, rigider Donor auf die Stokes-Verschiebungen, die Excimerbildung und die Fluoreszenzlebensdauern auswirkt.

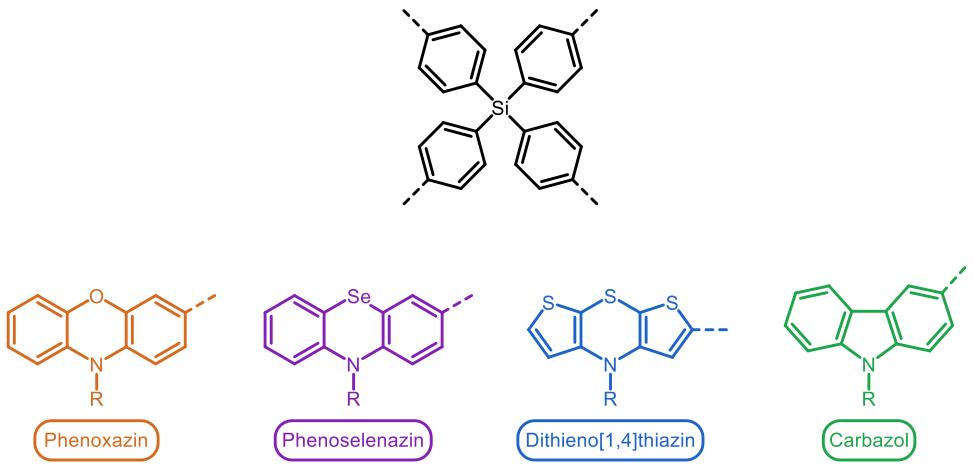
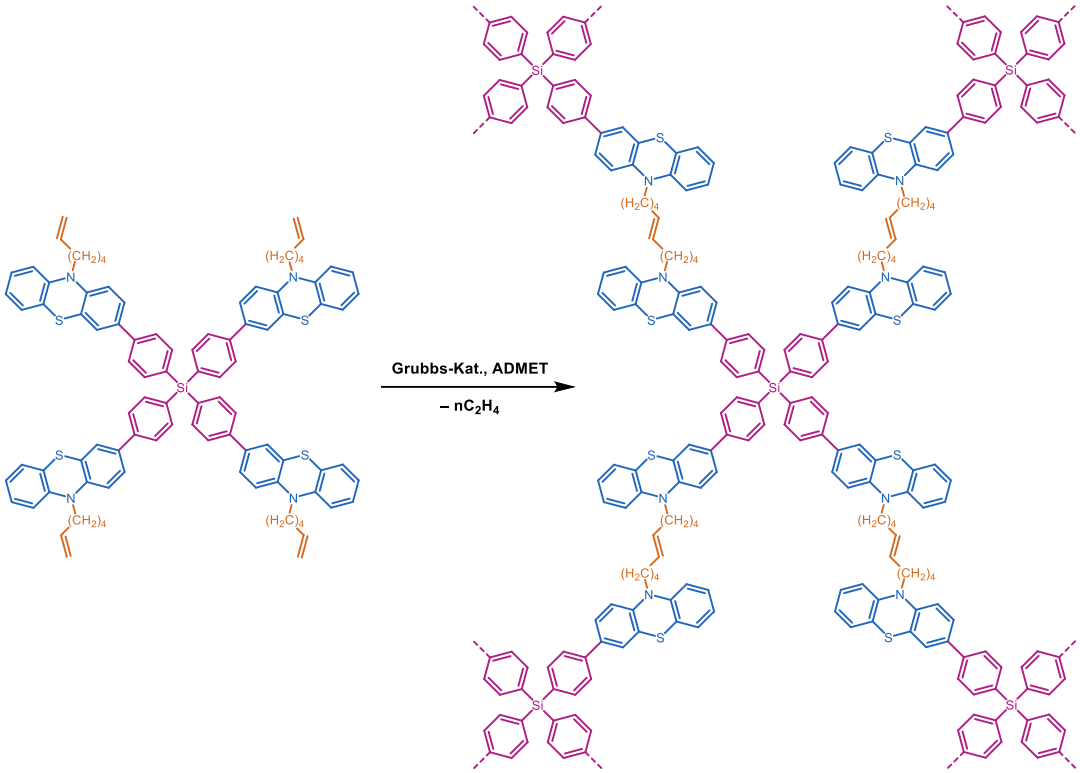


Abbildung 48: Vorgeschlagene Donormotive für die Erweiterung der siliciumzentrierten Multidonor-Plattform: Phenoxazin, Phenoselenazin, Dithieno[1,4]thiazin und Carbazol. Gestrichelte Bindungen kennzeichnen die jeweiligen Verknüpfungspositionen zum Linker.

Alle vier vorgeschlagenen Donormotive sind über die in dieser Arbeit etablierten Syntheseprotokolle prinzipiell zugänglich. Die modulare Natur der BLEBS- und LiBS-Sequenzen erlaubt eine direkte Übertragung der Reaktionslogik, sofern die entsprechenden bromierten Donorvorstufen verfügbar sind.

Die tetraedrische Geometrie der in dieser Arbeit dargestellten Tetramere prädestiniert sie als tetratopische Vernetzereinheiten für den Aufbau dreidimensionaler Netzwerkstrukturen. Tetraphenylsilan-Derivate werden in der Literatur bereits als Knotenpunkte für poröse organische Polymere eingesetzt.[139] Eine Übertragung dieses Konzepts auf die lumineszierenden Multidonor-Tetramere dieser Arbeit könnte den Zugang zu porösen, fluoreszierenden Netzwerkmaterialien eröffnen.

Als Vernetzungsstrategie bietet sich die acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET) mit Grubbs-Katalysatoren an.[207, 208] Hierzu wäre die Substitution der *N*-Hexylketten durch *N*-(Hex-5-en-1-yl)-Gruppen erforderlich, die terminale Olefinfunktionen tragen und als Substrate für die ADMET dienen (Schema 28). Die elektronische Entkopplung der polymerisierbaren Funktion vom Chromophor – die terminale Doppelbindung ist durch vier Methylengruppen vom Stickstoff separiert – stellt sicher, dass die Vernetzungsreaktion die konjugierten π-Systeme nicht beeinträchtigt.



Schema 28: Konzept zur Darstellung lumineszierender poröser Netzwerke durch ADMET-Polymerisation tetrafunktioneller Tetrakis(phenothiazinyl)silane mit terminalen Olefingruppen unter Freisetzung von Ethen mittels Grubbs-Katalyse.

Die resultierenden Netzwerke wären aufgrund der inhärenten Porosität und der erhaltenen Festkörperfluoreszenz potenzielle Kandidaten für Anwendungen in der chemischen Sensorik, bei der die Detektion von Analyten über Fluoreszenzlöschung in den Poren realisiert werden könnte. Darüber hinaus könnte die dreidimensionale Fixierung der Chromophore intermolekulare Wechselwirkungen und damit aggregationsbedingte Emissionslöschung weiter unterdrücken.

Die in dieser Arbeit erzielten photophysikalischen Kenngrößen unterstreichen das Anwendungspotenzial siliciumzentrierter Multidonorsysteme als Emitter- oder Hostmaterialien in Organischen Leuchtdioden. Besonders hervorzuheben sind die außergewöhnliche Fluoreszenzquantenausbeute des Bis(phenothiazinyl)diphenylsilans **20d** (Φ_F = 0.97 in Lösung und im Festkörper), die hohen Quantenausbeuten des Tetrakis(phenothiazinyl)silans **15g** (Φ_F = 0.90) und des Tetrakis(triarylamino)silans **21d** (Φ_F = 0.90) sowie die breit abstimmbare Emissionsfarbe über das Linkermotiv. Die tetraedrische Molekülgeometrie, die intermolekulares π-Stacking effektiv unterbindet und damit aggregationsbedingte Emissionslöschung minimiert, wie durch die Kristallstrukturanalyse und die Hirshfeld-Oberflächenanalyse bestätigt wurde, prädestiniert diese Verbindungsklasse für den Einsatz in Dünnschichtarchitekturen. Die Erprobung ausgewählter Verbindungen in OLED-Teststrukturen stellt daher einen naheliegenden nächsten Schritt dar, der die Übertragbarkeit der in Lösung und im Festkörper ermittelten Eigenschaften auf reale Bauteilkonfigurationen überprüfen würde.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Sofern nicht anders angegeben, erfolgten alle Reaktionen in Schlenkrohren oder Mehrhalskolben unter trockener Stickstoffatmosphäre und der Verwendung von Septen- und Spritzentechnik. Wasserfreie Lösungsmittel wurden einem MB SPS 800 Lösungsmittelaufbereitungssystem von MBraun entnommen und kamen ohne weitere Trocknung zum Einsatz. Handelsübliche Reagenzien wurden von ABCR, ACROS, Alfa Aesar, Fluorochem, Macherey-Nagel, Merck, Roth, Sigma-Aldrich und VWR bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Für Reaktionen bei Temperaturen abweichend von Raumtemperatur stellten entsprechende Kühl- oder Heizbäder eine konstante Temperaturführung sicher. Für 0 °C diente Eiswasser, für –10 °C Kaliumiodid in Wasser, für –78 °C Trockeneis in Aceton. Erhöhte Temperaturen wurden mit Silikonölbädern eingestellt. Dünnschichtchromatographie erfolgte auf Aluminiumplatten mit Kieselgel 60 F254 von Merck, die Visualisierung unter UV-Licht bei 254 nm und 365 nm. Flash-Säulenchromatographie erfolgte auf einem Büchi Pure C 810 FlashPrep System mit Büchi FlashPure EcoFlex Kieselgelkartuschen mit 50 µm unregelmäßiger Körnung; je nach Ansatz kamen Kartuschen mit 25 g bis 120 g zum Einsatz. Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck mittels Heidolph Laborota 4000 Rotationsverdampfer entfernt.

Schmelzpunkte wurden auf einem Büchi B 545 Gerät bestimmt und ohne Korrektur angegeben.

^{1}H-, ^{13}C-, ^{29}Si- sowie DEPT-135-NMR-Spektren wurden bei 298 K auf Bruker Avance III 300 (300 MHz), Bruker Avance III 600 (600 MHz) und Bruker Avance NEO Evo (600 MHz) aufgenommen. Verwendete deuterierte Lösungsmittel umfassten Aceton-d_6, $CDCl_3$, CD_2Cl_2, DMSO-d_6 und THF-d_8. Chemische Verschiebungen bezogen sich auf die Restprotonensignale der Lösungsmittel, welche als interne Standards genutzt wurden (Aceton-d_6: δ_H 2.05, δ_C 29.84, 206.26; $CDCl_3$: δ_H 7.26, δ_C 77.16; CD_2Cl_2: δ_H 5.32, δ_C 54.00; DMSO-d_6: δ_H 2.50, δ_C 39.52; THF-d_8: δ_H 1.73, 3.58, δ_C 25.37, 67.57). Die Spinmultiplizitäten wurden mit s für Singulett, d für Dublett, dd für Dublett von Dubletts, ddd für Dublett von Dubletts von Dubletts, dt für Dublett von Tripletts, t für Triplett, td für Triplett von Dubletts, quint für Quintett, sept für Septett und m für Multiplett abgekürzt. Kohlenstoffumgebungen wurden mithilfe der DEPT-135-Spektren klassifiziert: CH_3 primär, CH_2 sekundär, CH tertiär, quartäre Zentren ohne direkte Protonen. So zeigten CH_3 und CH positive, CH_2 negative Phasen, quartäre Kohlenstoffzentren traten im DEPT-135 nicht in Erscheinung und wurden aus den ^{13}C-Spektren identifiziert.

EI-Massenspektren wurden auf einem TSQ 7000 Triple-Quadrupol-Massenspektrometer von Finnigan MAT aufgenommen. Ausgewiesen wurden alle Signale mit Intensitäten über 10 % des Basispeaks sowie der Molekülionenpeak. ESI-Massenspektren wurden auf einem Finnigan LCQ Deca Ionenfallenmassenspektrometer von Thermo Quest gemessen. HR-ESI-Massenspektren wurden auf einem UHR QTOF maXis 4G und MALDI-TOF-Spektren auf einem UltrafleXtreme von Bruker Daltonics aufgenommen.

IR-Spektren wurden auf einem Shimadzu IRAffinity 1 mit ATR-Einheit mit Diamantkristall in Einzelreflexion im Bereich von 4000 bis 600 cm^{-1} aufgezeichnet. Bandintensitäten wurden entsprechend als s (stark), m (mittel) und w (schwach) gekennzeichnet.

Elementaranalysen erfolgten am Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf auf einem PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O Analysator.

Die Kristallstrukturanalysen einschließlich Messdurchführung, Datenauswertung und Ergebnisinterpretation wurden von Leonard Karl durchgeführt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt und mit NVH-Öl auf einer Glasschleife fixiert. Die Messungen erfolgten auf einem Rigaku XtaLAB Synergy S Diffraktometer mit HyPix 6000 Detektor und einer PhotonJet Röntgenquelle bei monochromatischer Cu-Kα-Strahlung mit λ = 1.54184 Å und Generatorbetrieb mit 50 kV und 1 mA. Datenerfassung und Datenreduktion erfolgten mit CrysAlisPro v43.98a von Rigaku. Die Strukturlösungen wurden mittels direkter Methoden und anschließender ΔF-Synthesen mit SHELXT[209] in Kombination mit OLEX2[210] erhalten. Die Verfeinerungen erfolgten als Vollmatrix-Kleinste-Quadrate gegen F^2 mit SHELXL[211] unter Verwendung von OLEX2[210]. Für alle Atome schwerer als Wasserstoff wurden anisotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Wasserstoffatome wurden im Riding-Modell behandelt, Bindungslängen und Winkel wurden idealisiert. Die isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome betrugen 120 % der äquivalent isotropen Temperaturfaktoren der jeweiligen Kohlenstoffatome, für CH_3-Gruppen 150 %. Die H-Atome der CH_3-Gruppen rotierten frei um die benachbarten C–C-Bindungen. Grafiken entstanden mit Mercury Version 2021.2.0 (CCDC).[159] Hirshfeld-Oberflächenanalysen wurden mit CrystalExplorer 21 auf Basis der erhaltenen Kristallstrukturdaten durchgeführt.[163-165]

Cyclovoltammetrische Messungen erfolgten bei 293 K mit einem Princeton Applied Research 263A Potentiostaten in einer Einkompartimentzelle mit 3.0 mL Lösungsmittelvolumen und Drei-Elektroden-Konfiguration. Als Arbeitselektrode diente eine Platinscheibe mit 2 mm Durchmesser, als Referenzelektrode Ag/AgCl in 3.0 M NaCl, und als Gegenelektrode ein Platindraht. Die Elektrolytlösung bestand aus mit Argon entgastem Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.1 M in wasserfreiem Dichlormethan, HPLC-Qualität). Decamethylferrocen (Fc*) fungierte als interner Standard.[212] Redoxpotentiale

wurden relativ zu Ferrocen (Fc) kalibriert mit einem Standardpotential von 450 mV gegen Ag/AgCl,[102, 213] und als *E* gegen Fc/Fc^+ unter Berücksichtigung des Potentialunterschieds von –0.54 V zwischen Fc^*/Fc^{*+} und Fc/Fc^+ gegeben.[214] Die Scanraten betrugen 100, 250, 500 und 1000 mV s^{-1}. Die Datenauswertung erfolgte mit der Gerätesoftware VersaStudio, bei uneindeutiger Peakzuordnung ergänzend durch Faltungs- und Entfaltungsanalysen mit der Software Condecon zur Präzisionssteigerung.

UV/Vis-Spektren wurden bei 293 K auf einem PerkinElmer Lambda 19 UV/Vis-NIR-Spektrometer aufgenommen. Sofern nicht anders angegeben, erfolgten sämtliche Messungen in Dichlormethan (HPLC-Qualität). Molare Absorptionskoeffizienten wurden aus linearen Fits der Absorption gegen *c* aus fünf Konzentrationsstufen im Bereich um $c = 10^{-5}$ M gemäß dem Lambert–Beer-Gesetz bestimmt. Fluoreszenzspektren wurden bei 293 K auf einem FS5 Spektrofluorometer von Edinburgh Instruments aufgenommen. Für Messungen in Lösung kam das SC-05 Modul bei $c = 10^{-7}$ M zum Einsatz, für Messungen im Festkörper das SC-10 Modul. Absolute Fluoreszenzquantenausbeuten wurden mit der Ulbrichtkugel SC-30 von Edinburgh Instruments bestimmt. Für Messungen in Lösung wurde *c* so eingestellt, dass die optische Dichte OD an der Anregungswellenlänge 0.10 betrug. Messungen erfolgten direkt sowie mit Blindwertkorrektur. Im Festkörper erfolgte die Bestimmung der Quantenausbeuten durch drei komplementäre Verfahren: direkte Messung, indirekte Auswertung und blindwertkorrigierte Analyse.

Zeitaufgelöste Fluoreszenz wurde auf einem FLS 920 von Edinburgh Instruments mit gepulster EPLED-Lichtquelle bei $\lambda_{exc} = 375 \pm 10$ nm erfasst und mit einem Multikanalplatten-Photomultiplier detektiert. Die Auswertung der Zerfallskurven erfolgte mittels Rekonvolution in der Software FAST. Die Instrumentenantwortfunktion wurde mit einer nicht emittierenden LUDOX-Suspension aus Siliciumdioxidpartikeln bestimmt und zur Berücksichtigung der zeitlichen Verbreiterung in die Analyse einbezogen. Die Zerfallskurven ließen sich mono- oder biexponentiell beschreiben; die reduzierten χ^2-Werte lagen zwischen 0.9 und 1.3.

Temperaturabhängige Emissionsmessungen wurden mit dem Kryostat-Modul SC-80 von Edinburgh Instruments durchgeführt, das einen Oxford Instruments OptistatDN Flüssigstickstoff-Kryostaten integriert und Messungen im Bereich von 77 bis 500 K ermöglicht. Die Proben wurden in NMR-Röhrchen vermessen. Die Evakuierung des Kryostaten erfolgte mit einer Edwards T-Station 85 Turbomolekularpumpstation.

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurde auf einem Mettler Toledo DSC 1 unter Stickstoffatmosphäre (30.0 mL min^{-1}) mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} im Bereich von –50 bis 230 °C durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Software STARe. Thermogravimetrische Analysen (TGA) wurden auf einem NETZSCH TG 209 F3

Thermoanalysator in einem Al_2O_3-Tiegel unter synthetischer Luft (N_2/O_2) bei einer Heizrate von 5 K min^{-1} im Bereich von 30 bis 1000 °C durchgeführt.

Photostabilitätsuntersuchungen wurden unter Argonatmosphäre in Dichlormethan-Lösung mit einer LED-Bestrahlungsapparatur von Sahlmann Photochemical Solutions (λ_{exc} = 365 nm) bei maximaler Lampenleistung durchgeführt.

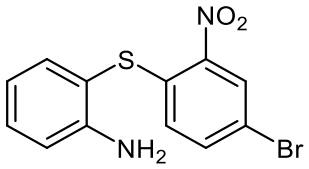
Dünnfilme wurden über drei Methoden hergestellt: durch Drop-Coating einer konzentrierten Dichlormethan-Lösung auf Glasträger mit anschließendem langsamem Verdampfen bei Raumtemperatur, durch Einbettung in Poly(methylmethacrylat) (PMMA, 1 Gew.-% oder 10 Gew.-% Substanzanteil) in Dichlormethan-Lösung mit Gießen in einen Fläschchendeckel und langsamem Verdampfen, sowie durch Spin-Coating einer konzentrierten Dichlormethan-Lösung auf einem Novocontrol SCR-100 Spin-Coater.

Impedanzspektroskopische Messungen wurden an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg auf einem Metrohm Autolab Potentiostaten bei 23 °C mit einer Gleichspannung von 0 V und einer Wechselspannungsamplitude von 35 mV durchgeführt. Die Filme wurden durch Drop-Casting aus THF-Lösung auf Goldelektroden (8 · 8 mm) aufgebracht. Die Schichtdickenbestimmung erfolgte mittels konfokaler Mikroskopie auf einem Thorlabs Veneto Konfokalmikroskop (Objektiv 40×, NA 0.75, Anregung 488 nm). Die Auswertung der Impedanzspektren erfolgte mit einem $[(R_1C_1)(R_2C_2)R_3]$-Ersatzschaltbildmodell.

Die quantenchemischen Berechnungen einschließlich Einrichtung der Rechenläufe, Datenauswertung und Ergebnisinterpretation führte Lysander Presser durch. Sämtliche Berechnungen wurden auf dem HPC-Cluster Ivybridge des Zentrums für Informations- und Medientechnologie ZIM der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit Gaussian 09[215] und Gaussian 16[173] ausgeführt. Es kamen Methoden der Dichtefunktionaltheorie zum Einsatz. Frequenzanalysen der optimierten Geometrien dienten der Identifikation des stationären Punkttyps. Minimumstrukturen wiesen keine imaginären Schwingungsfrequenzen auf, Übergangszustände genau eine. Die jeweils eingesetzten Methoden, Funktionale und Basissätze sind zusammen mit den zugehörigen Ergebnissen angegeben.

5.2 Synthese der Startmaterialien

5.2.1 2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenylamin (1)[216]



$C_{12}H_9BrN_2O_2S$

[325.18]

In einem ausgeheizten und sekurierten Zweihalskolben mit Magnetrührstab wurden unter Stickstoffatmosphäre 4.00 g (100 mmol, 1.00 Äq.) Natriumhydroxid und 1.23 g (3.80 mmol, 3.8 mol%) Tetrabutylammoniumbromid in 27.0 mL mit Stickstoff entgastem destilliertem Wasser gelöst. Daraufhin wurden 10.7 mL (100 mmol, 1.00 Äq.) 2-Aminothiophenol zugetropft. Zu der gelblichen Suspension wurde anschließend eine Lösung aus 28.1 g (100 mmol, 1.00 Äq.) 2,5-Dibromnitrobenzol in 134 mL mit Stickstoff entgastem wasserfreiem Toluol mithilfe eines Tropftrichters innerhalb von 30 min zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wurde bei 20 °C 16 h lang gerührt. Schließlich wurden 50.0 mL Dichlormethan zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 50.0 mL Dichlormethan extrahiert und die organischen Phasen vereint, welche anschließend mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet wurden. Dann wurde das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten 31.6 g (97.2 mmol, 97 %) von **1** in Form eines orangenen Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 133–135 °C (Lit.: 134.5 °C).

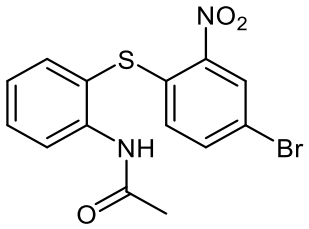
$\mathbf{R_f}$ (Petrolether/Aceton 5:1) = 0.29.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 5.58 (s, 2H), 6.64 (td, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1H), 6.69 (d, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, 1H), 6.82 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1H), 7.26 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1H), 7.34 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1H), 7.77 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1H), 8.39 (d, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 108.8 (C_{quart}), 115.2 (CH), 116.7 (CH), 116.9 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 132.3 (CH), 136.6 (C_{quart}), 136.6 (CH), 137.3 (CH), 145.6 (C_{quart}), 150.8 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 326 ([$M^{81}Br$]$^+$, 28), 324 ([$M^{79}Br$]$^+$, 26), 218 (11), 216 (11), 199, (14), 197 (21), 181 (41), 180 (12), 171 (26), 167 (14), 155 (13), 154 ([$C_6H_3{}^{79}Br$]$^+$, 100), 139 (13), 128 (11), 127 (16), 108 ([C_6H_4S]$^+$, 82), 80 (34), 64 (14), 63 (10).

5.2.2 *N*-(2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenyl)acetamid (2)[216]



$C_{14}H_{11}BrN_2O_3S$

[367.22]

In einem ausgeheizten und sekurierten Zweihalskolben mit Magnetrührstab wurden unter Stickstoffatmosphäre 30.9 g (95.0 mmol, 1.00 Äq.) 2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenylamin (**1**) in 254 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 25.6 mL (271 mmol, 2.85 Äq.) Essigsäureanhydrid und 25.6 mL (184 mmol, 1.94 Äq.) wasserfreies Triethylamin zugegeben. Dann wurde bei 20 °C 72 h lang gerührt. Schließlich wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und eine Lösung aus 12.2 g (305 mmol, 3.21 Äq.) Natriumhydroxid in 150 mL destilliertem Wasser zugegeben. Daraufhin wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 150 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten 34.1 g (92.8 mmol, 98 %) von **2** in Form eines gelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 152–154 °C (Lit.: 153–154 °C).

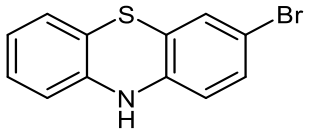
R_f (Petrolether/Aceton 5:1) = 0.24.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 1.88 (s, 3H), 6.62 (d, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, 1H), 7.30 (td, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, 1H), 7.55 (td, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1H), 7.62 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1H), 7.74 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1H), 7.82 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1H), 8.39 (d, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1H), 9.45 (s, 1H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 23.2 (CH_3), 117.6 (C_{quart}), 122.6 (C_{quart}), 125.9 (CH), 126.3 (CH), 128.0 (CH), 129.7 (CH), 131.3 (CH), 136.2 (C_{quart}), 136.7 (CH), 136.8 (CH), 140.7 (C_{quart}), 145.8 (C_{quart}), 168.8 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 368 ([M^{81}Br]$^+$, 17), 366 ([M^{79}Br]$^+$, 17), 262 (15), 261 (11), 260 (17), 259 (10), 199 (16), 198 (23), 197 (17), 196 (13), 182 (19), 181 (100), 180 (15), 171 (24), 155 (14), 154 ([$C_6H_3{}^{79}$Br]$^+$, 100), 139 (13), 134 ([C_8H_8NO]$^+$, 96), 128 (10), 127 (17), 108 ([C_6H_4S]$^+$, 52), 80 (19).

5.2.3 3-Brom-10*H*-phenothiazin (3a)[216]



$C_{12}H_8BrNS$

[278.17]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurden unter Stickstoffatmosphäre 33.1 g (90.0 mmol, 1.00 Äq.) *N*-(2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenyl)acetamid (**2**) in 162 mL wasserfreiem Aceton gelöst. Hierzu wurde eine Lösung aus 3.60 g (90.0 mmol, 1.00 Äq.) Natriumhydroxid in 47.0 mL Ethanol langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei 85 °C 2 h lang gerührt, bevor erneut eine Lösung aus 3.60 g (90.0 mmol, 1.00 Äq.) Natriumhydroxid in 47.0 mL Ethanol langsam zugetropft wurde. Dann wurde ebenfalls bei 85 °C 2 h lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 20 °C gekühlt und 500 mL Eiswasser zugegeben. Der hellbraune Niederschlag wurde abfiltriert. Es konnten 18.5 g (66.5 mmol, 74 %) von **3a** in Form eines beigen Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 179–181 °C (Lit.: 181.5 °C).

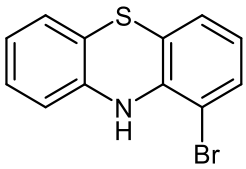
R_f (Petrolether/Aceton 10:1) = 0.23.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 6.60 (d, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, 1H), 6.66 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1H), 6.76 (td, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1H), 6.91 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1H), 7.00 (td, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1H), 7.07–7.18 (m, 2H), 8.71 (s, 1H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 112.3 (C_{quart}), 114.6 (CH), 115.6 (C_{quart}), 115.8 (CH), 119.0 (C_{quart}), 122.1 (CH), 126.3 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 130.1 (CH), 141.5 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 279 ([$M^{81}Br$]$^+$, 62), 277 ([$M^{79}Br$]$^+$, 62), 199 (14), 198 ([$C_{12}H_8NS$]$^+$, 100), 197 (18), 196 (12), 171 ([$C_{11}H_7S$]$^+$, 24), 154 ([$C_6H_3{}^{79}Br$]$^+$, 33), 153 (10), 99 (12).

5.2.4 1-Brom-10*H*-phenothiazin (3b)[151]



$C_{12}H_8BrNS$

[278.17]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurden unter Stickstoffatmosphäre 2.39 g (12.0 mmol, 1.00 Äq.) 10*H*-Phenothiazin in 120 mL wasserfreiem THF gelöst. Anschließend wurden bei 20 °C langsam 18.8 mL (30.0 mmol, 2.50 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wurde bei 20 °C 24 h lang gerührt. Daraufhin wurden langsam 1.24 mL (14.4 mmol, 1.20 Äq.) 1,2-Dibromethan zugetropft und das Reaktionsgemisch bei 20 °C 30 min lang gerührt. Anschließend wurden 120 mL Eiswasser zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 50.0 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 2.78 g (9.99 mmol, 83 %) von **3b** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 103–105 °C (Lit.: 105–107 °C).

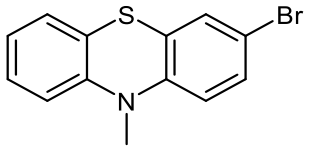
$\mathbf{R_f}$ (Petrolether) = 0.28.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 6.73 (td, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1H), 6.85 (dt, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, 1H), 6.99 (dt, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2H), 7.05 (dt, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, 1H), 7.12 (dt, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, 1H), 7.32 (dt, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, 1H), 7.80 (s, 1H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 108.5 (C_{quart}), 116.4 (CH), 117.2 (C_{quart}), 119.4 (C_{quart}), 123.1 (CH), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 127.7 (CH), 131.2 (CH), 139.2 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}); ein CH-Signal ist nicht aufgelöst (Signalüberlagerung).

MS (EI) *m*/*z* (%): 279 ([$M^{81}Br$]$^+$, 53), 277 ([$M^{79}Br$]$^+$, 54), 198 ([$C_{12}H_8NS$]$^+$, 100), 171 ([$C_{11}H_7S$]$^+$, 22), 154 ([$C_6H_3{}^{79}Br$]$^+$, 30), 99 (15).

5.2.5 3-Brom-10-methyl-10*H*-phenothiazin (7a)[155]



$C_{13}H_{10}BrNS$

[292.19]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurden unter Stickstoffatmosphäre 1.27 g (11.3 mmol, 1.05 Äq.) Kalium-*tert*-butanolat in 20.0 mL wasserfreiem THF gelöst und die Lösung auf –78 °C gekühlt. Gleichzeitig wurden in einem ausgeheizten und sekurierten Zweihalskolben unter Stickstoffatmosphäre 3.00 g (10.8 mmol, 1.00 Äq.) 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**3a**) in 31.0 mL wasserfreiem THF gelöst. Diese Lösung wurde anschließend langsam zur Kalium-*tert*-butanolat-Lösung getropft und bei –78 °C 4 h lang gerührt. Daraufhin wurden langsam 0.70 mL (11.3 mmol, 1.05 Äq.) Iodmethan zugetropft, das Kühlbad entfernt und das Reaktionsgemisch bei 20 °C 18 h lang gerührt. Schließlich wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und zum Rohprodukt 50.0 mL Diethylether und 50.0 mL destilliertes Wasser zugegeben. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 50.0 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt. Es konnten 2.34 g (8.01 mmol, 74 %) von **7a** in Form eines beigen Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 120–121 °C (Lit.: 120–121 °C).

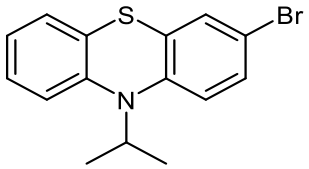
$\mathbf{R_f}$ (Petrolether) = 0.31.

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 3.32 (s, 3H), 6.77 (d, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 1H), 6.83–6.96 (m, 2H), 7.08 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1H), 7.11–7.20 (m, 1H), 7.20–7.31 (m, 2H).

^{13}C-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 35.7 (CH_3), 115.2 (CH), 115.3 (C_{quart}), 116.5 (CH), 123.6 (CH), 123.6 (C_{quart}), 126.9 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.6 (CH), 129.9 (CH), 131.0 (CH), 146.4 (C_{quart}), 146.6 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 294 (14), 293 ($[M^{81}Br]^+$, 94), 292 (17), 291 ($[M^{79}Br]^+$, 100), 279 (13), 278 ($[C_{12}H_7{}^{81}BrNS]^+$, 97), 277 (13), 276 ($[C_{12}H_7{}^{79}BrNS]^+$, 97), 213 (16), 212 ($[C_{13}H_{10}NS]^+$, 10), 210 (12), 198 (10), 197 ($[C_{12}H_7NS]^+$, 60), 196 (39), 153 (25), 152 (11), 146 (14), 106 (21), 105 ($[C_7H_7N]^+$, 17).

5.2.6 3-Brom-10-isopropyl-10*H*-phenothiazin (7b)[156]



$C_{15}H_{14}BrNS$
[320.25]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurden unter Stickstoffatmosphäre 1.39 g (5.00 mmol, 1.00 Äq.) 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**3a**) in 55.0 mL wasserfreiem DMF gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 400 mg (10.0 mmol, 2.00 Äq., 60 % in Mineralöl) Natriumhydrid zugegeben, das Kühlbad entfernt und das Reaktionsgemisch bei 20 °C 30 min lang gerührt. Daraufhin wurden 0.88 mL (8.75 mmol, 1.75 Äq.) 2-Iodpropan zugetropft und das Schlenkrohr in Aluminiumfolie zur Abdunklung eingewickelt, bevor bei 70 °C 3 h lang gerührt wurde. Schließlich wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 1.33 g (4.12 mmol, 82 %) von **7b** in Form eines hellgelben Harzes erhalten werden.

$\mathbf{R_f}$ (Petrolether) = 0.36.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.59 (d, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 6H), 4.24 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 1H), 6.88–6.99 (m, 2H), 7.04–7.11 (m, 2H), 7.12–7.19 (m, 1H), 7.20–7.26 (m, 2H).

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 22.3 (CH_3), 53.8 (CH), 115.0 (C_{quart}), 118.6 (CH), 119.6 (CH), 123.3 (CH), 126.3 (C_{quart}), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 129.6 (C_{quart}), 129.7 (CH), 130.0 (CH), 144.9 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 322 (15), 321 ($[M^{81}Br]^+$, 80), 320 (19), 319 ($[M^{79}Br]^+$, 78), 279 (21), 278 ($[C_{12}H_7{}^{81}BrNS]^+$, 100), 277 (28), 276 ($[C_{12}H_7{}^{79}BrNS]^+$, 97), 275 (12), 198 (12), 197 ($[C_{12}H_7NS]^+$, 23), 196 (16).

5.2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV1 der *N*-Alkylierung zur Synthese der *N*-alkylierten Phenothiazine 4a–c, 7c, 7e, 7o, 7r

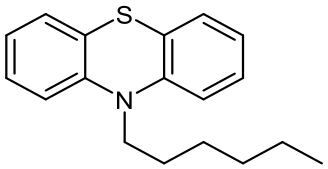
In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr oder Zweihalskolben mit Magnetrührstab wurden ein Phenothiazin (1.00 Äq.) und Kalium-*tert*-butanolat (1.10 Äq.) in wasserfreiem THF (4.00 mL/mmol) gelöst. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 20 °C 1 h lang gerührt und daraufhin ein Alkylbromid (1.10 Äq.) zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wurde bei 72 °C 18 h lang gerührt. Schließlich wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

In Tabelle 11 sind die experimentellen Details aufgeführt.

Tabelle 11: Übersicht der Einwaagen und Ausbeuten für die Synthese der *N*-alkylierten Phenothiazine **4a**–**c, 7c, 7e, 7o, 7r**.

Eintrag	Phenothiazin / g (mmol)	Alkylbromid / mL (mmol)	Ausbeute / g (%)
1	10*H*-Phenothiazin 49.8 (250)	1-Bromhexan 38.5 (275)	**4a** 66.3 (94)
2	2-Methoxy-10*H*-phenothiazin 1.15 (5.00)	1-Bromhexan 0.77 (5.50)	**4b** 1.38 (88)
3	2-(Methylthio)-10*H*-phenothiazin 1.72 (7.00)	1-Bromhexan 1.08 (7.70)	**4c** 2.14 (93)
4	**3a** 13.9 (50.0)	1-Bromhexan 7.69 (55.0)	**7c** 16.9 (93)
5	**3a** 1.39 (5.00)	Benzylbromid 0.653 (5.50)	**7e** 1.42 (77)
6	2-Methyl-10*H*-phenothiazin 2.92 (10.0)	1-Bromhexan 1.54 (11.0)	**7o** 3.24 (86)
7	**3b** 2.34 (8.42)	1-Bromhexan 1.30 (9.26)	**7r** 2.95 (97)

5.2.8 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin (4a)[148]



$C_{18}H_{21}NS$

[283.43]

Das Rohprodukt wurde nach **AV1** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 66.3 g (234 mmol, 94 %) von **4a** in Form eines gelben Öls erhalten werden.

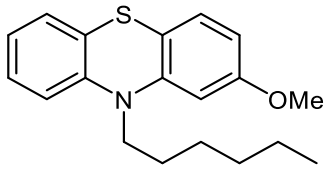
$\mathbf{R_f}$ (Petrolether) = 0.40.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 0.75–0.86 (m, 3H), 1.16–1.28 (m, 4H), 1.28–1.44 (m, 2H), 1.58–1.74 (m, 2H), 3.84 (t, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 2H), 6.92 (td, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 2H), 6.99 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 2H), 7.13 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 2H), 7.19 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 13.8 (CH_3), 22.0 (CH_2), 25.8 (CH_2), 26.2 (CH_2), 30.8 (CH_2), 46.4 (CH_2), 115.8 (CH), 122.4 (CH), 123.6 (C_{quart}), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 144.8 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 284 ([M, ^{13}C]$^+$, 13), 283 ([M]$^+$, 67), 213 ([$^{13}CC_{12}H_{10}NS]^+$, 14), 212 ([$C_{13}H_{10}NS]^+$, 100), 199 ([$^{13}CC_{11}H_8NS]^+$, 18), 198 ([$C_{12}H_8NS]^+$, 88), 180 ([$C_{13}H_{10}N]^+$, 44), 154 ([$C_{11}H_8N]^+$, 11).

5.2.9 10-Hexyl-2-methoxy-10*H*-phenothiazin (4b)



$C_{19}H_{23}NOS$

[313.46]

Das Rohprodukt wurde nach **AV1** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 1.38 g (4.40 mmol, 88 %) von **4b** in Form eines gelben Öls erhalten werden.

Verbindung **4b** ist literaturbekannt,[150] wurde hier jedoch nach einem alternativen Verfahren synthetisiert.

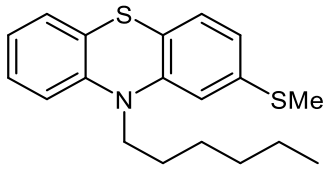
R_f (Petrolether) = 0.22.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 0.79–0.90 (m, 3H), 1.24–1.36 (m, 4H), 1.38–1.52 (m, 2H), 1.71–1.87 (m, 2H), 3.78 (s, 3H), 3.93 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H), 6.50–6.62 (m, 2H), 6.92 (td, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 7.01 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 2H), 7.08–7.24 (m, 2H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 14.3 (CH_3), 23.3 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.6 (CH_2), 32.3 (CH_2), 47.8 (CH_2), 55.7 (CH_3), 104.0 (CH), 108.2 (CH), 116.3 (CH), 116.8 (C_{quart}), 123.1 (CH), 126.3 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 146.1 (C_{quart}), 147.8 (C_{quart}), 161.0 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 314 ([M^{13}C]$^+$, 30), 313 ([M^{12}C]$^+$, 100), 243 ([$^{13}C_{14}H_{12}NOS]^+$, 10), 242 ([$^{12}C_{14}H_{12}NOS]^+$, 53), 229 ([$^{13}C_{13}H_{10}NOS]^+$, 20), 228 ([$^{12}C_{13}H_{10}NOS]^+$, 91), 210 (19), 185 (25).

5.2.10 10-Hexyl-2-(methylthio)-10*H*-phenothiazin (4c)



$C_{19}H_{23}NS_2$
[329.52]

Das Rohprodukt wurde nach **AV1** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Aceton 100:1) gereinigt. Es konnten 2.14 g (6.49 mmol, 93 %) von **4c** in Form eines gelben Öls erhalten werden.

Verbindung **4c** ist literaturbekannt,[150] wurde hier jedoch nach einem alternativen Verfahren synthetisiert.

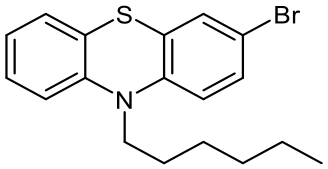
R_f (Petrolether/Aceton 100:1) = 0.21.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 0.81–0.89 (m, 3H), 1.24–1.34 (m, 4H), 1.45 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 2H), 1.74–1.82 (m, 2H), 2.48 (s, 3H), 3.95 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H), 6.86 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.9 Hz, 1H), 6.89 (d, $^4J_{HH}$ = 1.9 Hz, 1H), 6.93 (td, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 7.02 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1H), 7.06 (d, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, 1H), 7.13 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1H), 7.19 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 14.4 (CH_3), 16.0 (CH_3), 23.4 (CH_2), 27.3 (CH_2), 27.7 (CH_2), 32.3 (CH_2), 47.9 (CH_2), 115.1 (CH), 117.0 (CH), 121.4 (CH), 122.4 (C_{quart}), 123.5 (CH), 125.9 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 139.1 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 331 (13), 330 ([$M^{13}C$]$^+$, 27), 329 ([$M^{12}C$]$^+$, 100), 258 ([$C_{14}H_{12}NS_2$]$^+$, 38), 244 ([$C_{13}H_{10}NS_2$]$^+$, 42).

5.2.11 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (7c)[148]



$C_{18}H_{20}BrNS$

[362.33]

Das Rohprodukt wurde nach **AV1** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 16.9 g (46.6 mmol, 93 %) von **7c** in Form eines gelben Öls erhalten werden.

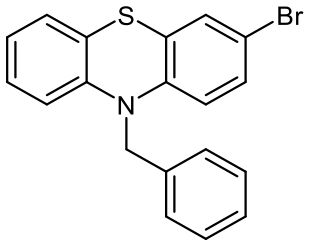
$\mathbf{R_f}$ (Petrolether) = 0.40.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 0.76–0.86 (m, 3H), 1.14–1.29 (m, 4H), 1.30–1.41 (m, 2H), 1.56–1.72 (m, 2H), 3.83 (t, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 2H), 6.90–6.99 (m, 2H), 7.02 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 7.14 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1H), 7.21 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1H), 7.30–7.39 (m, 2H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 13.8 (CH_3), 22.0 (CH_2), 25.7 (CH_2), 26.0 (CH_2), 30.8 (CH_2), 46.5 (CH_2), 113.6 (C_{quart}), 116.0 (CH), 117.4 (CH), 122.7 (C_{quart}), 122.9 (C_{quart}), 126.2 (CH), 127.2 (CH), 127.8 (CH), 128.9 (CH), 130.0 (CH), 144.2 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 364 (13), 363 ($[M^{81}Br]^+$, 75), 362 (14), 361 ($[M^{79}Br]^+$, 73), 292 ($[C_{13}H_9{}^{81}BrNS]^+$, 82), 290 ($[C_{13}H_9{}^{79}BrNS]^+$, 76), 279 (17), 278 ($[C_{12}H_7{}^{81}BrNS]^+$, 98), 277 (19), 276 ($[C_{12}H_7{}^{79}BrNS]^+$, 100), 260 (21), 258 (23), 211 ($[C_{13}H_9NS]^+$, 31), 210 (12), 205 (13), 198 (20), 197 ($[C_{12}H_7NS]^+$, 53), 196 (37), 179 (18), 167 (14), 153 (22), 137 (16), 135 (16), 85 ($[C_6H_{13}]^+$, 19), 69 (13), 58 (11), 57 ($[C_4H_9]^+$, 23), 55 (23).

5.2.12 10-Benzyl-3-brom-10*H*-phenothiazin (7e)



$C_{19}H_{14}BrNS$
[368.29]

Das Rohprodukt wurde nach **AV1** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 1.42 g (3.86 mmol, 77 %) von **7e** in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

Verbindung **7e** ist literaturbekannt,[157] wurde hier jedoch nach einem alternativen Verfahren synthetisiert.

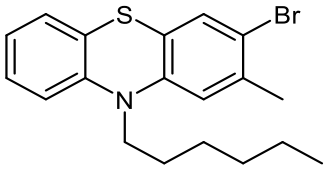
R_f (Petrolether/Aceton 100:1) = 0.37.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 5.17 (s, 2H), 6.71 (d, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, 1H), 6.82 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 6.93 (td, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 7.07 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1H), 7.13 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1H), 7.17 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1H), 7.21–7.30 (m, 2H), 7.30–7.40 (m, 4H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 52.7 (CH_2), 115.1 (C_{quart}), 117.0 (CH), 118.3 (CH), 123.6 (C_{quart}), 124.0 (CH), 127.0 (C_{quart}), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.7 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 130.9 (CH), 137.7 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 369 ([$M^{81}Br$]$^+$, 13), 367 ([$M^{79}Br$]$^+$, 12), 279 (18), 278 ([$C_{12}H_7{}^{81}BrNS$]$^+$, 100), 277 (19), 276 ([$C_{12}H_7{}^{79}BrNS$]$^+$, 69).

5.2.13 3-Brom-10-hexyl-2-methyl-10*H*-phenothiazin (7o)



$C_{19}H_{22}BrNS$

[376.36]

Das Rohprodukt wurde nach **AV1** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 3.24 g (8.61 mmol, 86 %) von **7o** in Form eines gelben Öls erhalten werden.

$\mathbf{R_f}$ (Petrolether) = 0.55.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 0.80–0.88 (m, 3H), 1.23–1.33 (m, 4H), 1.39–1.48 (m, 2H), 1.72–1.80 (m, 2H), 2.32 (s, 3H), 3.92 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H), 6.94 (td, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 6.98 (s, 1H), 7.02 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 7.13 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1H), 7.19 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1H), 7.26 (s, 1H).

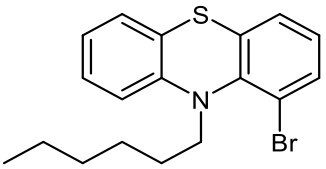
^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 14.4 (CH_3), 23.0 (CH_3), 23.4 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.6 (CH_2), 32.3 (CH_2), 47.9 (CH_2), 117.0 (CH), 117.3 (C_{quart}), 119.0 (CH), 123.6 (CH), 125.0 (C_{quart}), 125.2 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 130.5 (CH), 137.5 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 378 (23), 377 ([$M^{81}Br$]$^+$, 100), 376 (26), 375 ([$M^{79}Br$]$^+$, 99), 306 ([$C_{14}H_{11}{}^{81}BrNS$]$^+$, 35), 304 ([$C_{14}H_{11}{}^{79}BrNS$]$^+$, 34), 292 ([$C_{13}H_9{}^{81}BrNS$]$^+$, 49), 291 (14), 290 ([$C_{13}H_9{}^{79}BrNS$]$^+$, 47).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3061 (w), 2953 (w), 2924 (w), 2855 (w), 1589 (w), 1570 (w), 1485 (w), 1454 (s), 1393 (m), 1369 (m), 1312 (w), 1290 (w), 1271 (m), 1250 (m), 1240 (m), 1180 (w), 1161 (w), 1134 (w), 1107 (w), 1070 (w), 1040 (w), 1009 (w), 966 (w), 926 (w), 870 (m), 849 (w), 816 (w), 745 (s), 708 (w), 692 (m), 673 (w), 648 (w), 635 (w).

EA ber. für $C_{19}H_{22}BrNS$ [376.4]: C 60.64, H 5.89, N 3.72, S 8.52; gef.: C 60.77, H 5.84, N 3.85, S 8.58.

5.2.14 1-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (7r)



$C_{18}H_{20}BrNS$

[362.33]

Das Rohprodukt wurde nach **AV1** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 2.95 g (8.14 mmol, 97 %) von **7r** in Form eines hellgelben Öls erhalten werden.

$\mathbf{R_f}$ (Petrolether) = 0.57.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 0.75 (t, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 3H), 1.08–1.16 (m, 4H), 1.26 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 2H), 1.47 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 2H), 3.89 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 2H), 6.92–7.08 (m, 2H), 7.12–7.30 (m, 4H), 7.51 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, 1H).

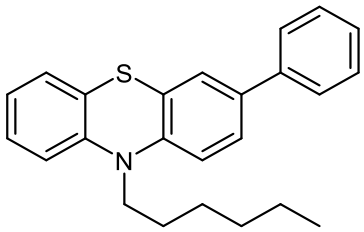
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 13.7 (CH_3), 21.9 (CH_2), 25.6 (CH_2), 28.4 (CH_2), 30.8 (CH_2), 54.6 (CH_2), 116.4 (C_{quart}), 122.1 (CH), 124.1 (CH), 125.6 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 127.7 (CH), 128.9 (C_{quart}), 132.7 (CH), 133.8 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 364 (11), 363 ($[M^{81}Br]^+$, 55), 361 ($[M^{79}Br]^+$, 54), 293 (11), 292 ($[C_{13}H_9{}^{81}BrNS]^+$, 91), 290 ($[C_{13}H_9{}^{79}BrNS]^+$, 79), 279 (22), 278 ($[C_{12}H_7{}^{81}BrNS]^+$, 100), 277 (22), 276 ($[C_{12}H_7{}^{79}BrNS]^+$, 94), 260 (16), 211 ($[C_{13}H_9NS]^+$, 27), 198 (32), 197 ($[C_{12}H_7NS]^+$, 33), 196 (25).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3061 (w), 2953 (w), 2926 (m), 2855 (w), 1587 (w), 1549 (w), 1474 (m), 1427 (s), 1377 (w), 1331 (w), 1258 (w), 1242 (m), 1196 (m), 1128 (w), 1101 (w), 1069 (m), 1034 (m), 932 (w), 908 (w), 889 (w), 748 (s), 714 (m), 683 (w), 623 (w).

EA ber. für $C_{18}H_{20}BrNS$ [362.3]: C 59.67, H 5.56, N 3.87, S 8.85; gef.: C 59.59, H 5.52, N 3.97, S 8.90.

5.2.15 10-Hexyl-3-phenyl-10*H*-phenothiazin (4d)



$C_{24}H_{25}NS$

[359.53]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurden unter Stickstoffatmosphäre 3.62 g (10.0 mmol, 1.00 Äq.) 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7c**) vorgelegt und 60.0 mL 1,2-Dimethoxyethan sowie 30.0 mL destilliertes Wasser zugegeben. Anschließend wurde die Suspension unter starkem Rühren 10 min lang mit Stickstoff entgast. Danach wurden 4.15 g (30.0 mmol, 3.00 Äq.) Kaliumcarbonat, 0.578 g (0.500 mmol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 1.34 g (11.0 mmol, 1.10 Äq.) Phenylboronsäure zugegeben. Es wurde auf 95 °C erhitzt und 18 h lang gerührt. Schließlich wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden eingeengt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 3.00 g (8.34 mmol, 83 %) von **4d** in Form eines hellgelben Öls erhalten werden.

Verbindung **4d** ist literaturbekannt,[217] wurde hier jedoch nach einem alternativen Verfahren synthetisiert.

$\mathbf{R_f}$ (Petrolether) = 0.16.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 0.82–0.90 (m, 3H), 1.25–1.35 (m, 4H), 1.43–1.51 (m, 2H), 1.81 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2H), 3.97 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 2H), 6.94 (td, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 7.03 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 7.08 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 1H), 7.15 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1H), 7.20 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1H), 7.28–7.34 (m, 1H), 7.39–7.45 (m, 3H), 7.48 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1H), 7.58–7.63 (m, 2H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 14.4 (CH_3), 23.4 (CH_2), 27.3 (CH_2), 27.7 (CH_2), 32.3 (CH_2), 48.0 (CH_2), 116.8 (CH), 117.0 (CH), 123.5 (CH), 125.3 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 126.2 (CH), 126.9 (CH), 127.3 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 129.8 (CH), 136.2 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 360 ([M^{13}C]$^+$, 31), 359 ([M^{12}C]$^+$, 100), 275 ([$^{13}C_{18}H_{12}NS]^+$, 15), 274 ([$^{12}C_{18}H_{12}NS]^+$, 59), 256 ([$C_{19}H_{14}N]^+$, 11).

5.2.16 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV2 der selektiven Bromierung zur Synthese der 3-bromierten Phenothiazine 7f, 7p, 7q

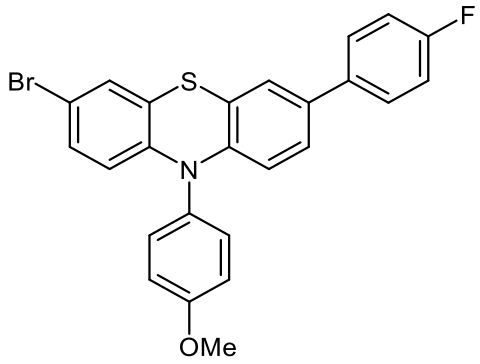
In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurde unter Stickstoffatmosphäre ein Phenothiazin (1.00 Äq.) in wasserfreiem THF (6.00 mL/mmol) gelöst. Anschließend wurde die Lösung 30 min lang durch Einleiten von Stickstoff via Kanüle entgast. Dann wurde *N*-Bromsuccinimid (1.00 Äq.) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 20 °C 18 h lang gerührt. Schließlich wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

In Tabelle 12 sind die experimentellen Details aufgeführt.

Tabelle 12: Übersicht der Einwaagen und Ausbeuten für die Synthese der 3-bromierten Phenothiazine **7f, 7p, 7q**.

Eintrag	Phenothiazin / g (mmol)	NBS / g (mmol)	Ausbeute **7** / g (%)
1	3-(4-Fluorphenyl)-10-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin 2.00 (5.00)	0.890 (5.00)	**7f** 2.33 (97)
2	**4b** 1.37 (4.36)	0.776 (4.36)	**7p** 1.35 (79)
3	**4c** 1.98 (6.00)	1.07 (6.00)	**7q** 2.40 (98)

5.2.17 3-Brom-7-(4-fluorphenyl)-10-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (7f)



$C_{25}H_{17}BrFNOS$
[478.38]

Das Rohprodukt wurde nach **AV2** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Aceton 100:1) gereinigt. Es konnten 2.33 g (4.87 mmol, 97 %) von **7f** in Form eines gelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 75–77 °C.

R_f (Petrolether/Aceton 100:1) = 0.23.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.92 (s, 3H), 6.12 (d, $^3J_{HH}$ = 8.8 Hz, 1H), 6.25 (d, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, 1H), 7.05 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1H), 7.10–7.32 (m, 7H), 7.33–7.42 (m, 2H), 7.54–7.66 (m, 2H).

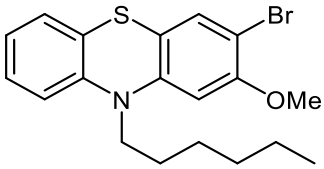
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 56.1 (CH_3), 114.8 (C_{quart}), 116.5 (d, $^2J_{CF}$ = 22.5 Hz, CH), 117.1 (CH), 117.2 (CH), 118.1 (C_{quart}), 120.2 (C_{quart}), 122.6 (C_{quart}), 125.5 (CH), 126.6 (CH), 129.0 (d, $^3J_{CF}$ = 7.5 Hz, CH), 129.3 (CH), 130.6 (CH), 132.9 (CH), 133.5 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 136.7 (d, $^4J_{CF}$ = 3.0 Hz, C_{quart}), 144.3 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}), 163.2 (d, $^1J_{CF}$ = 245 Hz, C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 480 ([$M^{13}C^{81}Br]^+$, 27), 479 ([$M^{12}C^{81}Br]^+$, 100), 478 ([$M^{13}C^{79}Br]^+$, 35), 477 ([$M^{12}C^{79}Br]^+$, 83), 476 (12), 399 ([$^{13}C_{25}H_{17}FNOS]^+$, 10), 398 ([$^{12}C_{25}H_{17}FNOS]^+$, 25).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2835 (w), 1603 (w), 1508 (m), 1487 (m), 1456 (s), 1420 (w), 1379 (w), 1290 (m), 1242 (s), 1229 (s), 1180 (w), 1157 (m), 1101 (w), 1074 (w), 1030 (m), 1013 (w), 868 (w), 835 (m), 800 (s), 766 (w), 746 (w), 723 (w), 679 (w), 662 (w), 642 (w), 610 (m).

EA ber. für $C_{25}H_{17}BrFNOS$ [478.4]: C 62.77, H 3.58, N 2.93, S 6.70; gef.: C 63.10, H 3.80, N 2.65, S 6.79.

5.2.18 3-Brom-10-hexyl-2-methoxy-10*H*-phenothiazin (7p)



$C_{19}H_{22}BrNOS$
[392.36]

Das Rohprodukt wurde nach **AV2** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 1.35 g (3.44 mmol, 79 %) von **7p** in Form eines gelben Öls erhalten werden.

Verbindung **7p** ist literaturbekannt,[150] wurde hier jedoch nach einem alternativen Verfahren synthetisiert.

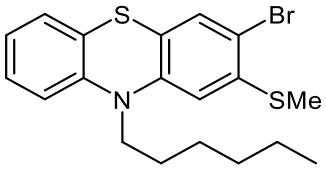
R_f (Petrolether) = 0.15.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 0.80–0.88 (m, 3H), 1.23–1.34 (m, 4H), 1.45 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H), 1.80 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.99 (t, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 2H), 6.75 (s, 1H), 6.95 (td, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 7.04 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 7.14 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1H), 7.20 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1H), 7.24 (s, 1H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 14.3 (CH_3), 23.3 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.7 (CH_2), 32.2 (CH_2), 48.1 (CH_2), 56.9 (CH_3), 102.4 (CH), 104.2 (C_{quart}), 117.1 (CH), 117.7 (C_{quart}), 123.7 (CH), 125.9 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 131.0 (CH), 146.0 (C_{quart}), 147.5 (C_{quart}), 156.8 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 394 ([$M^{13}C^{81}Br]^+$, 23), 393 ([$M^{12}C^{81}Br]^+$, 100), 392 ([$M^{13}C^{79}Br]^+$, 28), 391 ([$M^{12}C^{79}Br]^+$, 95), 322 ([$C_{14}H_{11}{}^{81}BrNOS]^+$, 21), 320 ([$C_{14}H_{11}{}^{79}BrNOS]^+$, 21), 309 ([$^{13}C_{13}H_9{}^{81}BrNOS]^+$, 11), 308 ([$^{12}C_{13}H_9{}^{81}BrNOS]^+$, 57), 307 ([$^{13}C_{13}H_9{}^{79}BrNOS]^+$, 18), 306 ([$^{12}C_{13}H_9{}^{79}BrNOS]^+$, 55).

5.2.19 3-Brom-10-hexyl-2-(methylthio)-10*H*-phenothiazin (7q)



$C_{19}H_{22}BrNS_2$

[408.42]

Das Rohprodukt wurde nach **AV2** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 2.40 g (5.88 mmol, 98 %) von **7q** in Form eines gelben Öls erhalten werden.

Verbindung **7q** ist literaturbekannt,[150] wurde hier jedoch nach einem alternativen Verfahren synthetisiert.

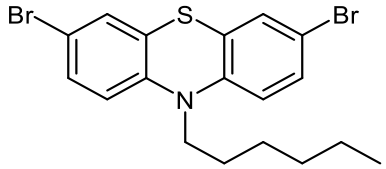
R_f (Petrolether/Aceton 100:1) = 0.29.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 0.82–0.89 (m, 3H), 1.26–1.33 (m, 4H), 1.42–1.50 (m, 2H), 1.75–1.84 (m, 2H), 2.53 (s, 3H), 3.99 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H), 6.82 (s, 1H), 6.96 (td, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 7.02–7.08 (m, 1H), 7.14 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1H), 7.21 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1H), 7.27 (s, 1H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 14.3 (CH_3), 15.9 (CH_3), 23.4 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.6 (CH_2), 32.3 (CH_2), 48.1 (CH_2), 114.0 (C_{quart}), 114.1 (CH), 117.2 (CH), 123.4 (C_{quart}), 123.8 (CH), 125.2 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 130.8 (CH), 139.7 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 146.6 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 411 (11), 410 ([$M^{13}C^{81}Br]^+$, 24), 409 ([$M^{12}C^{81}Br]^+$, 100), 408 ([$M^{13}C^{79}Br]^+$, 25), 407 ([$M^{12}C^{79}Br]^+$, 94), 338 ([$^{12}C_{14}H_{11}{}^{81}BrNS_2]^+$, 26), 336 ([$^{12}C_{14}H_{11}{}^{79}BrNS_2]^+$, 24), 324 ([$^{12}C_{13}H_9{}^{81}BrNS_2]^+$, 47), 323 ([$^{13}C_{13}H_9{}^{79}BrNS_2]^+$, 14), 322 ([$^{12}C_{13}H_9{}^{79}BrNS_2]^+$, 44), 228 (10).

5.2.20 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (5)



$C_{18}H_{19}Br_2NS$

[441.23]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurden unter Stickstoffatmosphäre 5.67 g (20.0 mmol, 1.00 Äq.) 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin (**4a**) in 100 mL wasserfreiem THF gelöst. Anschließend wurden 7.83 g (44.0 mmol, 2.20 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in zwei Portionen zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 20 °C 18 h lang gerührt. Schließlich wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 8.06 g (18.3 mmol, 91 %) von **5** in Form eines gelben Feststoffs erhalten werden.

Verbindung **5** ist literaturbekannt,[148] wurde hier jedoch nach einem alternativen Verfahren synthetisiert.

Smp.: 57–58 °C (Lit.: 58 °C).

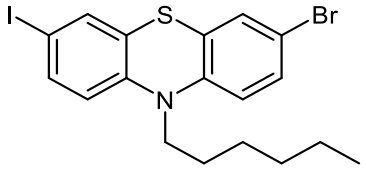
R_f (Petrolether) = 0.53.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 0.74–0.85 (m, 3H), 1.15–1.26 (m, 4H), 1.27–1.41 (m, 2H), 1.61 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 2H), 3.79 (t, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 2H), 6.88–6.97 (m, 2H), 7.28–7.39 (m, 4H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 13.8 (CH_3), 22.0 (CH_2), 25.7 (CH_2), 25.9 (CH_2), 30.7 (CH_2), 46.6 (CH_2), 114.0 (C_{quart}), 117.6 (CH), 125.5 (C_{quart}), 129.0 (CH), 130.3 (CH), 143.8 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 443 ($[M^{81}Br_2]^+$, 34), 442 (13), 441 ($[M^{79}Br^{81}Br]^+$, 68), 439 ($[M^{79}Br_2]^+$, 35), 372 (25), 370 (53), 368 (25), 358 ($[C_{12}H_6{}^{81}Br_2NS]^+$, 50), 356 ($[C_{12}H_6{}^{79}Br^{81}BrNS]^+$, 100), 354 ($[C_{12}H_6{}^{79}Br_2NS]^+$, 50), 291 (27), 290 (11), 289 (23), 278 (15), 277 (23), 276 (18), 275 (19), 197 (15), 196 ($[C_{12}H_6NS]^+$, 53).

5.2.21 3-Brom-10-hexyl-7-iod-10*H*-phenothiazin (6)[147]



$C_{18}H_{19}BrINS$

[488.23]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurden unter Stickstoffatmosphäre 4.59 g (10.4 mmol, 1.00 Äq.) 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**5**) in 57.0 mL wasserfreiem THF gelöst und auf –78 °C gekühlt. 6.50 mL (10.4 mmol, 1.00 Äq., 1.6 M in n-Hexan) *n*-Butyllithium wurden tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung bei –78 °C 30 min lang gerührt. Anschließend folgte eine tropfenweise Zugabe von 2.90 g (11.4 mmol, 1.10 Äq.) Iod, gelöst in 25.0 mL wasserfreiem THF. Es wurde bei –78 °C weitere 30 min lang gerührt und dann auf 20 °C erwärmt. Schließlich wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 4.12 g (8.44 mmol, 81 %) von **6** in Form eines gelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 60–61 °C (Lit.: 62–63 °C).

R_f (Petrolether) = 0.51.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 0.78–0.91 (m, 3H), 1.28 (m, 4H), 1.43 (m, 2H), 1.67–1.82 (m, 2H), 3.89 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H), 6.83 (d, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, 1H), 6.96 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.0 Hz, 1H), 7.27 (d, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1H), 7.33 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1H), 7.43 (d, $^4J_{HH}$ = 2.1 Hz, 1H), 7.51 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.1 Hz, 1H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 14.2 (CH_3), 23.2 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.2 (CH_2), 32.1 (CH_2), 47.9 (CH_2), 84.9 (C_{quart}), 115.1 (C_{quart}), 118.3 (CH), 118.8 (CH), 127.3 (C_{quart}), 127.3 (C_{quart}), 130.1 (CH), 131.2 (CH), 135.9 (CH), 137.3 (CH), 145.3 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}).

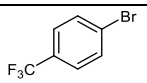
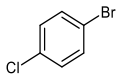
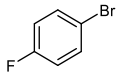
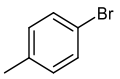
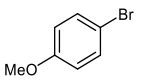
MS (EI) *m*/*z* (%): 489 ([$C_{18}H_{19}{}^{81}BrINS]^+$, 95), 487 ([$C_{18}H_{19}{}^{79}BrINS]^+$, 93), 418 ([$C_{13}H_8{}^{81}BrINS]^+$, 51), 416 ([$C_{13}H_8{}^{79}BrINS]^+$, 48), 408 ([$C_{18}H_{19}INS]^+$, 20), 403 ([$C_{12}H_5{}^{81}BrINS]^+$, 86), 401 ([$C_{12}H_5{}^{79}BrINS]^+$, 73), 361 ([$C_{18}H_{18}{}^{81}BrNS]^+$, 14), 359 ([$C_{18}H_{18}{}^{79}BrNS]^+$, 14), 337 ([$C_{13}H_8INS]^+$, 18), 324 ([$C_{12}H_7INS]^+$, 16), 291 ([$C_{13}H_8{}^{81}BrNS]^+$, 17), 289 ([$C_{13}H_8{}^{79}BrNS]^+$, 17), 277 ([$C_{12}H_6{}^{81}BrNS]^+$, 29), 275 ([$C_{12}H_6{}^{79}BrNS]^+$, 27), 196 ([$C_{12}H_6NS]^+$, 76).

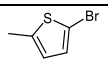
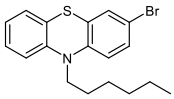
5.2.22 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV3 der BLEBS-Sequenz zur Synthese der (hetero)arylierten Phenothiazinbromide 7g–n

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurde unter Stickstoffatmosphäre ein Arylbromid (1.00 Äq.) in wasserfreiem THF (6.00 mL/mmol) gelöst und auf –78 °C gekühlt. *n*-Butyllithium (1.10 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) wurde tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung bei –78 °C 30 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (1.30 Äq.) zugegeben, das Kühlbad entfernt und bei 20 °C 1 h lang gerührt. Danach wurden 3-Brom-10-hexyl-7-iod-10*H*-phenothiazin (**6**) (1.20 Äq.), Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (5 mol%), Natriumhydroxid (1.30 Äq.) und destilliertes Wasser (2.00 mL/mmol) zugegeben. Es wurde auf 67 °C erhitzt und 18 h lang gerührt. Schließlich wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden eingeengt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

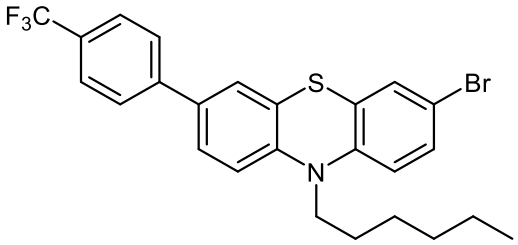
In Tabelle 13 sind die experimentellen Details aufgeführt.

Tabelle 13: Übersicht der Einwaagen und Ausbeuten für die Synthese der (hetero)arylierten Phenothiazinbromide **7g**–**n**.

Eintrag	Arylbromid / g (mmol)	3-Brom-10-hexyl-7-iod-10*H*-phenothiazin (**6**) / g (mmol)	Ausbeute **7g**–**n** / g (%)
1	 2.25 (10.0)	5.86 (12.0)	**7g** 3.76 (74)
2	 1.91 (10.0)	5.86 (12.0)	**7h** 3.59 (76)
3	 1.75 (10.0)	5.86 (12.0)	**7i** 3.86 (85)
4	 1.57 (10.0)	5.86 (12.0)	**7j** 3.62 (83)
5	 0.342 (2.00)	1.17 (2.40)	**7k** 0.719 (80)
6	 1.87 (10.0)	5.86 (12.0)	**7l** 4.11 (88)

7	 1.24 (7.00)	4.10 (8.40)	**7m** 2.42 (75)
8	 1.88 (5.20)	3.05 (6.24)	**7n** 2.74 (82)

5.2.23 3-Brom-10-hexyl-7-(4-(trifluormethyl)phenyl)-10*H*-phenothiazin (7g)



$C_{25}H_{23}BrF_3NS$

[506.43]

Das Rohprodukt wurde nach **AV3** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether → Petrolether/Aceton 100:1) gereinigt. Es konnten 3.76 g (7.42 mmol, 74 %) von **7g** in Form eines hellgelben Öls erhalten werden.

$\mathbf{R_f}$ (Petrolether) = 0.22.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 0.81–0.88 (m, 3H), 1.24–1.34 (m, 4H), 1.42–1.50 (m, 2H), 1.76–1.84 (m, 2H), 3.96 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 2H), 6.98 (d, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, 1H), 7.13 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 1H), 7.29 (d, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1H), 7.34 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1H), 7.50 (d, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1H), 7.58 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1H), 7.73–7.78 (m, 2H), 7.82–7.87 (m, 2H).

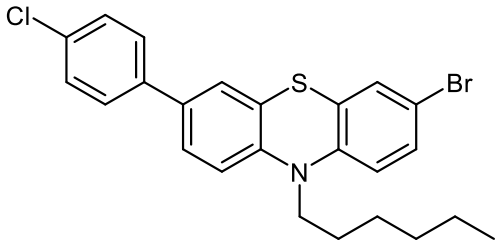
^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 14.4 (CH_3), 23.4 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.5 (CH_2), 32.3 (CH_2), 48.1 (CH_2), 115.2 (C_{quart}), 117.3 (CH), 118.4 (CH), 124.7 (C_{quart}), 125.5 (q, $^1J_{CF}$ = 270.9 Hz, C_{quart}), 126.5 (CH), 126.6 (q, $^3J_{CF}$ = 3.8 Hz, CH), 127.5 (CH), 127.5 (C_{quart}), 127.8 (CH), 129.3 (q, $^2J_{CF}$ = 32.2 Hz, C_{quart}), 130.2 (CH), 131.2 (CH), 134.7 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 508 ([$M^{13}C^{81}Br]^+$, 20), 507 ([$M^{12}C^{81}Br]^+$, 81), 506 ([$M^{13}C^{79}Br]^+$, 13), 505 ([$M^{12}C^{79}Br]^+$, 77), 436 ([$C_{20}H_{12}{}^{81}BrF_3NS]^+$, 43), 434 ([$C_{20}H_{12}{}^{79}BrF_3NS]^+$, 39), 423 ([$^{13}C_{19}H_{10}{}^{81}BrF_3NS]^+$, 20), 422 ([$^{12}C_{19}H_{10}{}^{81}BrF_3NS]^+$, 100), 421 ([$^{13}C_{19}H_{10}{}^{79}BrF_3NS]^+$, 17), 420 ([$^{12}C_{19}H_{10}{}^{79}BrF_3NS]^+$, 97), 404 ([$C_{20}H_{12}{}^{81}BrF_3N]^+$, 14), 402 ([$C_{20}H_{12}{}^{79}BrF_3N]^+$, 17), 355 (26), 342 (11), 341 (29), 340 (13), 323 ([$C_{20}H_{12}F_3N]^+$, 10), 272 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955 (w), 2928 (w), 2857 (w), 1616 (w), 1599 (w), 1491 (w), 1456 (s), 1420 (w), 1391 (w), 1321 (s), 1263 (m), 1252 (m), 1190 (w), 1161 (m), 1109 (s), 1070 (s), 1015 (m), 868 (w), 843 (m), 808 (m), 775 (w), 756 (w), 692 (w), 606 (w).

EA ber. für $C_{25}H_{23}BrF_3NS$ [506.4]: C 59.29, H 4.58, N 2.77, S 6.33; gef.: C 59.32, H 4.58, N 2.88, S 6.65.

5.2.24 3-Brom-7-(4-chlorphenyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (7h)



$C_{24}H_{23}BrClNS$
[472.87]

Das Rohprodukt wurde nach **AV3** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 3.59 g (7.59 mmol, 76 %) von **7h** in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (Petrolether) = 0.17.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 0.82–0.89 (m, 3H), 1.24–1.34 (m, 4H), 1.42–1.50 (m, 2H), 1.75–1.83 (m, 2H), 3.95 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H), 6.97 (d, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, 1H), 7.10 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 1H), 7.29 (d, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1H), 7.33 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1H), 7.40–7.47 (m, 3H), 7.50 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1H), 7.61–7.66 (m, 2H).

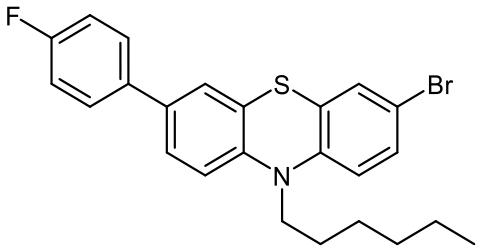
^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 14.4 (CH_3), 23.4 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.5 (CH_2), 32.3 (CH_2), 48.1 (CH_2), 115.0 (C_{quart}), 117.3 (CH), 118.3 (CH), 125.4 (C_{quart}), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 127.7 (C_{quart}), 128.9 (CH), 129.9 (CH), 130.2 (CH), 131.2 (CH), 133.6 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 139.4 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 475 (28), 474 ([$M^{13}C^{81}Br]^+$, 29), 473 ([$M^{12}C^{81}Br]^+$, 100), 472 ([$M^{13}C^{79}Br]^+$, 31), 471 ([$M^{12}C^{79}Br]^+$, 100), 402 ([$C_{19}H_{12}{}^{81}BrClNS]^+$, 32), 400 ([$C_{19}H_{12}{}^{79}BrClNS]^+$, 24), 390 (28), 389 ([$^{13}C_{18}H_{10}{}^{81}BrClNS]^+$, 23), 388 ([$^{12}C_{18}H_{10}{}^{81}BrClNS]^+$, 97), 387 ([$^{13}C_{18}H_{10}{}^{79}BrClNS]^+$, 20), 386 ([$^{12}C_{18}H_{10}{}^{79}BrClNS]^+$, 75), 321 (10), 307 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (w), 2928 (w), 2868 (w), 2851 (w), 1908 (w), 1840 (w), 1601 (w), 1460 (s), 1416 (w), 1389 (m), 1350 (m), 1269 (m), 1242 (m), 1144 (w), 1109 (m), 1094 (m), 1011 (w), 887 (w), 870 (w), 835 (m), 795 (s), 762 (m), 727 (w), 652 (w).

EA ber. für $C_{24}H_{23}BrClNS$ [472.9]: C 60.96, H 4.90, N 2.96, S 6.78; gef.: C 61.16, H 4.71, N 2.95, S 7.14.

5.2.25 3-Brom-7-(4-fluorphenyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (7i)



$C_{24}H_{23}BrFNS$

[456.42]

Das Rohprodukt wurde nach **AV3** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 3.86 g (8.46 mmol, 85 %) von **7i** in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (Petrolether) = 0.23.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 0.81–0.90 (m, 3H), 1.24–1.34 (m, 4H), 1.43–1.51 (m, 2H), 1.76–1.84 (m, 2H), 3.96 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H), 6.97 (d, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, 1H), 7.10 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 1H), 7.15–7.22 (m, 2H), 7.29 (d, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1H), 7.33 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1H), 7.40 (d, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1H), 7.47 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1H), 7.61–7.68 (m, 2H).

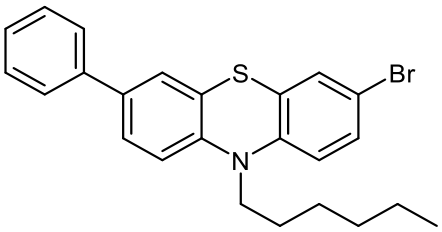
^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 14.4 (CH_3), 23.4 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.5 (CH_2), 32.3 (CH_2), 48.1 (CH_2), 115.0 (C_{quart}), 116.5 (d, $^2J_{CF}$ = 21.6 Hz, CH), 117.2 (CH), 118.3 (CH), 125.4 (C_{quart}), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 127.7 (C_{quart}), 129.2 (d, $^3J_{CF}$ = 7.8 Hz, CH), 130.2 (CH), 131.2 (CH), 135.6 (C_{quart}), 137.0 (d, $^4J_{CF}$ = 3.3 Hz, C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 163.3 (d, $^1J_{CF}$ = 244.4 Hz, C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 458 ([$M^{13}C^{81}Br]^+$, 24), 457 ([$M^{12}C^{81}Br]^+$, 79), 456 ([$M^{13}C^{79}Br]^+$, 32), 455 ([$M^{12}C^{79}Br]^+$, 100), 386 ([$C_{19}H_{12}{}^{81}BrFNS]^+$, 26), 384 ([$C_{19}H_{12}{}^{79}BrFNS]^+$, 25), 373 ([$^{13}C_{18}H_{10}{}^{81}BrFNS]^+$, 18), 372 ([$^{12}C_{18}H_{10}{}^{81}BrFNS]^+$, 75), 371 ([$^{13}C_{18}H_{10}{}^{79}BrFNS]^+$, 20), 370 ([$^{12}C_{18}H_{10}{}^{79}BrFNS]^+$, 74), 305 (11), 291 (15), 290 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (w), 2926 (w), 2853 (w), 1599 (w), 1516 (w), 1489 (m), 1456 (s), 1420 (w), 1393 (m), 1331 (m), 1300 (w), 1250 (m), 1223 (s), 1194 (m), 1157 (m), 1107 (m), 1013 (w), 868 (w), 837 (m), 806 (s), 758 (m), 727 (w), 685 (w), 667 (w).

EA ber. für $C_{24}H_{23}BrFNS$ [456.4]: C 63.16, H 5.08, N 3.07, S 7.02; gef.: C 63.34, H 5.08, N 3.06, S 7.23.

5.2.26 3-Brom-10-hexyl-7-phenyl-10*H*-phenothiazin (7j)



$C_{24}H_{24}BrNS$
[438.43]

Das Rohprodukt wurde nach **AV3** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 3.62 g (8.26 mmol, 83 %) von **7j** in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (Petrolether) = 0.20.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 0.81–0.90 (m, 3H), 1.25–1.35 (m, 4H), 1.43–1.51 (m, 2H), 1.76–1.84 (m, 2H), 3.96 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H), 6.97 (d, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, 1H), 7.11 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 1H), 7.28–7.35 (m, 3H), 7.39–7.46 (m, 3H), 7.50 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1H), 7.59–7.64 (m, 2H).

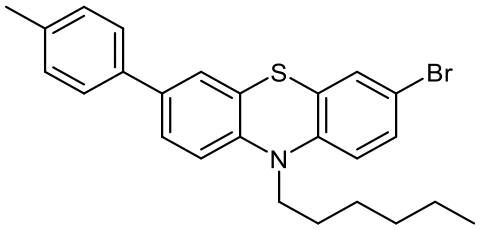
^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 14.3 (CH_3), 23.4 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.5 (CH_2), 32.2 (CH_2), 48.1 (CH_2), 114.9 (C_{quart}), 117.2 (CH), 118.2 (CH), 125.3 (C_{quart}), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (C_{quart}), 128.1 (CH), 129.8 (CH), 130.1 (CH), 131.1 (CH), 136.6 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 440 ([$M^{13}C^{81}Br]^+$, 25), 439 ([$M^{12}C^{81}Br]^+$, 75), 438 ([$M^{13}C^{79}Br]^+$, 38), 437 ([$M^{12}C^{79}Br]^+$, 100), 368 ([$C_{19}H_{13}{}^{81}BrNS]^+$, 28), 366 ([$C_{19}H_{13}{}^{79}BrNS]^+$, 27), 355 ([$^{13}C_{18}H_{11}{}^{81}BrNS]^+$, 22), 354 ([$^{12}C_{18}H_{11}{}^{81}BrNS]^+$, 90), 353 ([$^{13}C_{18}H_{11}{}^{79}BrNS]^+$, 25), 352 ([$^{12}C_{18}H_{11}{}^{79}BrNS]^+$, 89), 334 ([$C_{19}H_{13}BrN]^+$, 10), 287 (11), 273 (18), 272 (16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3057 (w), 2953 (w), 2926 (w), 2853 (w), 1601 (w), 1456 (s), 1391 (w), 1329 (w), 1294 (w), 1261 (m), 1248 (m), 1192 (w), 1146 (w), 1107 (w), 1080 (w), 1051 (w), 868 (w), 802 (m), 758 (s), 733 (w), 696 (m).

EA ber. für $C_{24}H_{24}BrNS$ [438.4]: C 65.75, H 5.52, N 3.19, S 7.31; gef.: C 65.88, H 5.50, N 3.07, S 7.37.

5.2.27 3-Brom-10-hexyl-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin (7k)



$C_{25}H_{26}BrNS$

[452.45]

Das Rohprodukt wurde nach **AV3** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 0.719 g (1.59 mmol, 80 %) von **7k** in Form eines hellgelben Öls erhalten werden.

R_f (Petrolether) = 0.24.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 0.82–0.88 (m, 3H), 1.26–1.35 (m, 4H), 1.43–1.51 (m, 2H), 1.80 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 3.95 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 2H), 6.97 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, 1H), 7.09 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, 1H), 7.24 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2H), 7.29 (s, 1H), 7.33 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.1 Hz, 1H), 7.40 (d, $^4J_{HH}$ = 2.0 Hz, 1H), 7.45–7.53 (m, 3H).

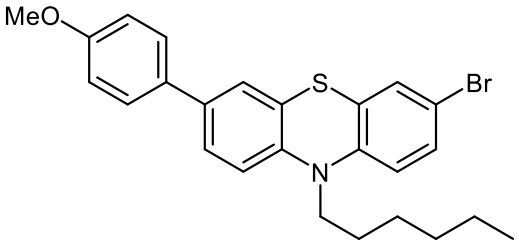
^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 14.4 (CH_3), 21.2 (CH_3), 23.4 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.5 (CH_2), 32.3 (CH_2), 48.1 (CH_2), 114.9 (C_{quart}), 117.2 (CH), 118.2 (CH), 125.2 (C_{quart}), 126.1 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 127.8 (C_{quart}), 130.1 (CH), 130.5 (CH), 131.1 (CH), 136.6 (C_{quart}), 137.7 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}); ein C_{quart}-Signal ist nicht aufgelöst (Signalüberlagerung).

MS (EI) *m*/*z* (%): 454 ([$M^{13}C^{81}Br]^+$, 80), 453 ([$M^{12}C^{81}Br]^+$, 95), 452 ([$M^{13}C^{79}Br]^+$, 58), 451 ([$M^{12}C^{79}Br]^+$, 100), 382 ([$C_{20}H_{15}{}^{81}BrNS]^+$, 13), 380 ([$C_{20}H_{15}{}^{79}BrNS]^+$, 12), 369 ([$^{13}C_{19}H_{13}{}^{81}BrNS]^+$, 12), 368 ([$^{12}C_{19}H_{13}{}^{81}BrNS]^+$, 37), 367 ([$^{13}C_{19}H_{13}{}^{79}BrNS]^+$, 14), 366 ([$^{12}C_{19}H_{13}{}^{79}BrNS]^+$, 34).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3051 (w), 3022 (w), 2953 (w), 2922 (w), 2855 (w), 1601 (w), 1489 (m), 1456 (s), 1416 (w), 1391 (m), 1377 (w), 1331 (m), 1294 (w), 1250 (m), 1192 (w), 1159 (w), 1146 (w), 1107 (m), 1082 (w), 1038 (w), 1016 (w), 881 (w), 866 (w), 802 (s), 754 (m), 725 (w), 684 (w).

EA ber. für $C_{25}H_{26}BrNS$ [452.5]: C 66.37, H 5.79, N 3.10, S 7.09; gef.: C 66.62, H 5.77, N 2.88, S 6.92.

5.2.28 3-Brom-10-hexyl-7-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (7l)



$C_{25}H_{26}BrNOS$

[468.45]

Das Rohprodukt wurde nach **AV3** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Aceton 25:1) gereinigt. Es konnten 4.11 g (8.77 mmol, 88 %) von **7l** in Form eines hellgelben Öls erhalten werden.

R_f (Petrolether) = 0.13.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 0.76–0.87 (m, 3H), 1.23 (m, 4H), 1.30–1.44 (m, 2H), 1.66 (quint, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 2H), 3.77 (s, 3H), 3.84 (t, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 2H), 6.89–7.08 (m, 4H), 7.29–7.40 (m, 3H), 7.44 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1H), 7.50–7.59 (m, 2H).

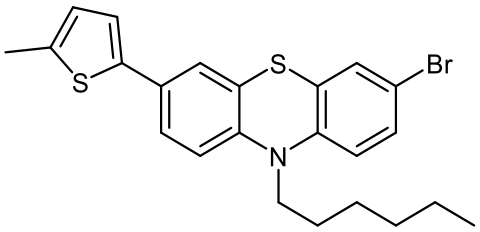
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 13.8 (CH_3), 22.1 (CH_2), 25.8 (CH_2), 26.1 (CH_2), 30.8 (CH_2), 46.6 (CH_2), 55.1 (CH_3), 113.6 (C_{quart}), 114.3 (CH), 116.2 (CH), 117.3 (CH), 123.3 (CH), 124.6 (CH), 125.5 (CH), 125.8 (C_{quart}), 127.2 (CH), 128.9 (CH), 130.1 (C_{quart}), 131.2 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 143.0 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 158.7 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 467.108 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3053 (w), 2953 (w), 2926 (w), 2853 (w), 1607 (w), 1518 (w), 1489 (m), 1456 (s), 1441 (m), 1391 (m), 1377 (w), 1352 (w), 1331 (w), 1290 (m), 1279 (m), 1261 (m), 1238 (s), 1179 (m), 1148 (w), 1107 (m), 1082 (w), 1047 (m), 1026 (w), 866 (w), 833 (m), 804 (s), 785 (m), 754 (m), 725 (w), 685 (w), 667 (w), 638 (w).

EA ber. für $C_{25}H_{26}BrNOS$ [468.5]: C 64.10, H 5.59, N 2.99, S 6.84; gef.: C 64.37, H 5.58, N 2.91, S 6.99.

5.2.29 3-Brom-10-hexyl-7-(5-methylthiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin (7m)



$C_{23}H_{24}BrNS_2$
[458.48]

Das Rohprodukt wurde nach **AV3** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 2.42 g (5.28 mmol, 75 %) von **7m** in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (Petrolether) = 0.29.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 0.80–0.89 (m, 3H), 1.24–1.34 (m, 4H), 1.41–1.49 (m, 2H), 1.73–1.81 (m, 2H), 2.47 (s, 3H), 3.92 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 2H), 6.72–6.77 (m, 1H), 6.94 (d, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, 1H), 7.01 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 1H), 7.14 (d, $^3J_{HH}$ = 3.6 Hz, 1H), 7.28 (d, $^4J_{HH}$ = 2.4 Hz, 1H), 7.32 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1H), 7.34 (d, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1H), 7.39 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1H).

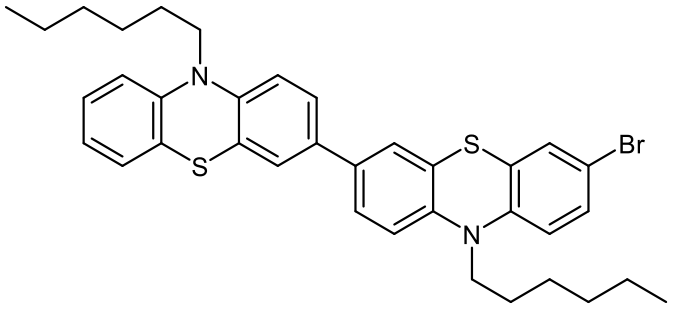
^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 14.4 (CH_3), 15.4 (CH_3), 23.4 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.5 (CH_2), 32.3 (CH_2), 48.1 (CH_2), 114.9 (C_{quart}), 117.2 (CH), 118.2 (CH), 123.6 (CH), 124.6 (CH), 125.4 (C_{quart}), 125.6 (CH), 127.5 (C_{quart}), 127.5 (CH), 130.2 (CH), 130.6 (C_{quart}), 131.2 (CH), 139.8 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 460 ([$M^{13}C^{81}Br]^+$, 26), 459 ([$M^{12}C^{81}Br]^+$, 82), 458 ([$M^{13}C^{79}Br]^+$, 34), 457 ([$M^{12}C^{79}Br]^+$, 100), 388 ([$C_{18}H_{13}{}^{81}BrNS_2]^+$, 16), 386 ([$C_{18}H_{13}{}^{79}BrNS_2]^+$, 15), 375 ([$^{13}C_{18}H_{13}{}^{81}BrNS_2]^+$, 23), 374 ([$^{12}C_{18}H_{13}{}^{81}BrNS_2]^+$, 99), 373 ([$^{13}C_{18}H_{13}{}^{79}BrNS_2]^+$, 27), 372 ([$^{12}C_{18}H_{13}{}^{79}BrNS_2]^+$, 97), 307 (11), 293 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3065 (w), 2953 (w), 2920 (w), 2853 (w), 1599 (w), 1503 (m), 1454 (s), 1393 (m), 1377 (w), 1329 (m), 1294 (w), 1263 (m), 1248 (m), 1238 (m), 1209 (m), 1194 (w), 1159 (w), 1146 (w), 1107 (w), 1082 (w), 1051 (w), 993 (w), 961 (w), 932 (w), 868 (m), 791 (s), 752 (m), 737 (w), 687 (w), 654 (w).

EA ber. für $C_{23}H_{24}BrNS_2$ [458.5]: C 60.25, H 5.28, N 3.06, S 13.99; gef.: C 60.46, H 5.08, N 2.90, S 14.05.

5.2.30 7-Brom-10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-3,3'-biphenothiazin (7n)



$C_{36}H_{39}BrN_2S_2$

[643.75]

Das Rohprodukt wurde nach **AV3** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Aceton 100:0 → 100:1) gereinigt. Es konnten 2.74 g (4.26 mmol, 82 %) von **7n** in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

R_f (Petrolether) = 0.17.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 0.72–0.94 (m, 6H), 1.14–1.37 (m, 8H), 1.37–1.54 (m, 4H), 1.66–1.86 (m, 4H), 3.76–4.06 (m, 4H), 6.86–6.96 (m, 2H), 6.96–7.07 (m, 3H), 7.14 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1H), 7.16–7.22 (m, 1H), 7.26 (d, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1H), 7.30 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1H), 7.35 (d, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2H), 7.38–7.45 (m, 2H).

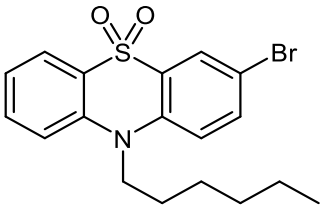
^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 14.4 (CH_3), 23.4 (CH_2), 23.4 (CH_2), 27.3 (CH_2), 27.3 (CH_2), 27.5 (CH_2), 27.7 (CH_2), 32.3 (CH_2), 32.3 (CH_2), 48.0 (CH_2), 48.1 (CH_2), 114.9 (C_{quart}), 116.7 (CH), 116.9 (CH), 117.2 (CH), 118.2 (CH), 123.4 (CH), 125.2 (C_{quart}), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 126.1 (C_{quart}), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 127.8 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 130.1 (CH), 131.1 (CH), 134.8 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}); ein C_{quart}-Signal und ein CH_3-Signal sind nicht aufgelöst (Signalüberlagerung).

MS (EI) *m*/*z* (%): 646 ([M+H, $^{13}C^{81}Br]^+$, 37), 645 ([M+H, $^{12}C^{81}Br]^+$, 99), 644 (53), 643 ([M+H, $^{12}C^{79}Br]^+$, 100), 642 (19), 560 ([$^{13}C_{30}H_{26}{}^{81}BrN_2S_2]^+$, 16), 559 ([$^{12}C_{30}H_{26}{}^{81}BrN_2S_2]^+$, 35), 558 ([$^{13}C_{30}H_{26}{}^{79}BrN_2S_2]^+$, 16), 557 ([$^{12}C_{30}H_{26}{}^{79}BrN_2S_2]^+$, 32), 475 ([$^{13}C_{24}H_{13}{}^{81}BrN_2S_2]^+$, 16), 474 ([$^{12}C_{24}H_{13}{}^{81}BrN_2S_2]^+$, 47), 473 ([$^{13}C_{24}H_{13}{}^{79}BrN_2S_2]^+$, 17), 472 ([$^{12}C_{24}H_{13}{}^{79}BrN_2S_2]^+$, 43), 393 ([$C_{24}H_{13}N_2S_2]^+$, 10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1713 (w), 1599 (w), 1576 (w), 1485 (w), 1452 (s), 1416 (w), 1375 (w), 1331 (m), 1250 (m), 1238 (m), 1192 (w), 1159 (w), 1136 (w), 1105 (w), 1082 (w), 1063 (w), 1040 (w), 926 (w), 872 (w), 804 (m), 745 (m), 727 (m), 706 (w), 693 (w).

EA ber. für $C_{36}H_{39}BrN_2S_2$ [643.8]: C 67.17, H 6.11, N 4.35, S 9.96; gef.: C 67.36, H 6.16, N 4.29, S 9.81.

5.2.31 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-5,5-dioxid (8)



$C_{18}H_{20}BrNO_2S$

[394.33]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurden unter Stickstoffatmosphäre 362 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7c**) in 4.00 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 500 mg (2.23 mmol, 2.23 Äq., ≤ 77 %) 3-Chlorperbenzoesäure zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 20 °C 18 h lang gerührt. Schließlich wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 1:4) gereinigt. Es konnten 392 mg (0.994 mmol, 99 %) von **8** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 113–115 °C.

R_f (Dichlormethan) = 0.64.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 0.86 (t, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 3H), 1.25–1.37 (m, 4H), 1.43–1.51 (m, 2H), 1.90 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 2H), 4.35 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2H), 7.38 (t, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 1H), 7.64 (d, $^3J_{HH}$ = 9.1 Hz, 1H), 7.68 (d, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, 1H), 7.76 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.8 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1H), 7.83 (dd, $^3J_{HH}$ = 9.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.5 Hz, 1H), 8.03 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1H), 8.07 (d, $^4J_{HH}$ = 2.5 Hz, 1H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 14.3 (CH_3), 23.3 (CH_2), 26.8 (CH_2), 27.5 (CH_2), 32.2 (CH_2), 48.8 (CH_2), 114.1 (C_{quart}), 118.1 (CH), 120.4 (CH), 123.1 (CH), 123.9 (CH), 125.6 (C_{quart}), 126.0 (CH), 127.0 (C_{quart}), 134.5 (CH), 136.8 (CH), 141.2 (C_{quart}), 141.8 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 396 ([$M^{13}C^{81}Br]^+$, 13), 395 ([$M^{12}C^{81}Br]^+$, 57), 394 ([$M^{13}C^{79}Br]^+$, 15), 393 ([$M^{12}C^{79}Br]^+$, 58), 325 ([$^{13}C_{13}H_9{}^{81}BrNO_2S]^+$, 17), 324 ([$^{12}C_{13}H_9{}^{81}BrNO_2S]^+$, 100), 323 ([$^{13}C_{13}H_9{}^{79}BrNO_2S]^+$, 20), 322 ([$^{12}C_{13}H_9{}^{79}BrNO_2S]^+$, 100), 311 (14), 309 ([$^{13}CC_{11}H_7{}^{79}BrNO_2S]^+$, 14), 260 (15), 258 (13), 179 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2961 (w), 2920 (w), 2853 (w), 1603 (w), 1584 (w), 1574 (w), 1508 (w), 1485 (m), 1462 (s), 1410 (m), 1375 (w), 1364 (w), 1287 (s), 1250 (m), 1186 (w), 1161 (m), 1144 (m), 1086 (m), 1072 (m), 1047 (w), 1034 (w), 1018 (w), 964 (w), 953 (w), 912 (w), 883 (w), 858 (w), 835 (w), 808 (m), 783 (w), 764 (s), 735 (w), 727 (w), 710 (m), 648 (m), 621 (w).

EA ber. für $C_{18}H_{20}BrNO_2S$ [394.3]: C 54.83, H 5.11, N 3.55, S 8.13; gef.: C 54.82, H 5.08, N 3.24, S 8.30.

5.2.32 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV4 der Suzuki-Kupplung zur Synthese der 2-Thienylderivate 9, 12

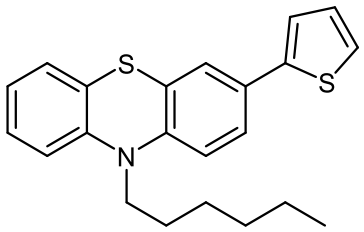
In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurde unter Stickstoffatmosphäre ein Arylbromid (1.00 Äq.) vorgelegt und 1,2-Dimethoxyethan (6.00 mL/mmol) sowie destilliertes Wasser (3.00 mL/mmol) zugegeben. Anschließend wurde die Suspension unter starkem Rühren 10 min lang mit Stickstoff entgast. Danach wurden Kaliumcarbonat (3.00 Äq.), Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (5 mol%) und Thiophen-2-boronsäure-pinakolester (1.10 Äq.) zugegeben. Es wurde auf 95 °C erhitzt und 18 h lang gerührt. Schließlich wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden eingeengt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

In Tabelle 14 sind die experimentellen Details aufgeführt.

Tabelle 14: Übersicht der Einwaagen und Ausbeuten für die Synthese der 2-Thienylderivate **9**, **12**.

Eintrag	Arylbromid / g (mmol)	Thiophen-2-boronsäure-pinakolester / g (mmol)	Ausbeute / g (%)
1	**7c** 1.81 (5.00)	1.16 (5.50)	**9** 1.74 (95)
2	**11** 3.24 (10.0)	2.31 (11.0)	**12** 2.92 (89)

5.2.33 10-Hexyl-3-(thiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin (9)



$C_{22}H_{23}NS_2$
[365.55]

Das Rohprodukt wurde nach **AV4** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 1.74 g (4.76 mmol, 95 %) von **9** in Form eines hellgelben Öls erhalten werden.

Verbindung **9** ist literaturbekannt,[152] wurde hier jedoch nach einem alternativen Verfahren synthetisiert.

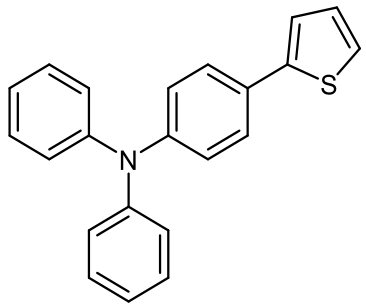
R_f (Petrolether/Dichlormethan 100:1) = 0.31.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 0.81–0.89 (m, 3H), 1.24–1.35 (m, 4H), 1.42–1.50 (m, 2H), 1.76–1.84 (m, 2H), 3.95 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H), 6.94 (td, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 7.03 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, 2H), 7.08 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 3.6 Hz, 1H), 7.15 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1H), 7.20 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1H), 7.36 (dd, $^3J_{HH}$ = 3.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.1 Hz, 1H), 7.38 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.1 Hz, 1H), 7.41 (d, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1H), 7.46 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 14.4 (CH_3), 23.4 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.6 (CH_2), 32.3 (CH_2), 48.0 (CH_2), 116.8 (CH), 117.0 (CH), 123.5 (CH), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 125.8 (CH), 126.3 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 129.2 (CH), 129.9 (C_{quart}), 144.1 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}); ein C_{quart}-Signal und ein CH-Signal sind nicht aufgelöst (Signalüberlagerung).

MS (EI) *m*/*z* (%): 366 ([M^{13}C]$^+$, 29), 365 ([M^{12}C]$^+$, 100), 281 ([$^{13}C_{16}H_{10}NS_2$]$^+$, 21), 280 ([$^{12}C_{16}H_{10}NS_2$]$^+$, 87).

5.2.34 *N*,*N*-Diphenyl-4-(thiophen-2-yl)anilin (12)



$C_{22}H_{17}NS$
[327.45]

Das Rohprodukt wurde nach **AV4** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether) gereinigt. Es konnten 2.92 g (8.92 mmol, 89 %) von **12** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

Verbindung **12** ist literaturbekannt,[195, 196] wurde hier jedoch nach einem alternativen Verfahren synthetisiert.

Smp.: 131–132 °C (Lit.: 132–132.5 °C).

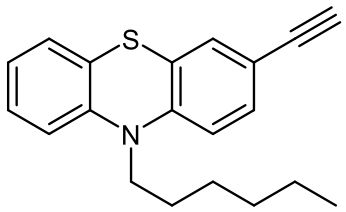
R_f (Petrolether) = 0.25.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 7.01–7.12 (m, 9H), 7.28–7.35 (m, 4H), 7.37 (dd, $^3J_{HH}$ = 3.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 7.39 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 7.55–7.61 (m, 2H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 123.5 (CH), 124.2 (CH), 124.6 (CH), 125.2 (CH), 125.4 (CH), 127.5 (CH), 129.2 (CH), 129.6 (C_{quart}), 130.4 (CH), 144.8 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 329 ([M+H, ^{13}C]$^+$, 25), 328 ([M+H]$^+$, 100), 327 ([M]$^+$, 55), 166 ([$C_{12}H_8N$]$^+$, 10), 115 ([C_8H_5N]$^+$, 19), 77 ([C_6H_5]$^+$, 40), 51 ([C_4H_3]$^+$, 21).

5.2.35 3-Ethinyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (10)[218]



$C_{20}H_{21}NS$

[307.46]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurden unter Stickstoffatmosphäre 3.14 g (8.67 mmol, 1.00 Äq.) 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7c**), 183 mg (0.260 mmol, 3 mol%) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid, 50.0 mg (0.260 mmol, 3 mol%) Kupfer(I)-iodid und 136 mg (0.520 mmol, 6 mol%) Triphenylphosphan in 13.0 mL wasserfreiem THF gelöst und 65.0 mL wasserfreies Triethylamin zugegeben. Nachdem 30 min lang durch Einleiten von Stickstoff via Kanüle entgast worden war, wurden 2.40 mL (17.3 mmol, 2.00 Äq.) Trimethylsilylacetylen zugetropft. Anschließend wurde auf 93 °C erhitzt und 28 h lang gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 20 °C abgekühlt, 21.7 mL (21.7 mmol, 2.50 Äq., 1.0 M in THF) Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung zugetropft und bei 20 °C 1 h lang gerührt. Schließlich wurde das Lösungsmittel entfernt, das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 100:1) gereinigt. Es konnten 2.43 g (7.90 mmol, 91 %) von **10** in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 100:1) = 0.26.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 0.81–0.89 (m, 3H), 1.23–1.33 (m, 4H), 1.40–1.49 (m, 2H), 1.73–1.81 (m, 2H), 3.58 (s, 1H), 3.94 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 2H), 6.95 (td, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 6.99 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 1H), 7.03 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H), 7.13 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1H), 7.17–7.23 (m, 2H), 7.27–7.32 (m, 1H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 14.4 (CH_3), 23.4 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.5 (CH_2), 32.2 (CH_2), 48.0 (CH_2), 78.9 (CH), 83.7 (C_{quart}), 116.6 (CH), 117.0 (CH), 117.1 (C_{quart}), 123.9 (CH), 124.8 (C_{quart}), 125.7 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 131.1 (CH), 132.3 (CH), 145.7 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}).

MS (EI) *m*/*z* (%): 308 ([M, ^{13}C]$^+$, 32), 307 ([M]$^+$, 100), 236 ([$C_{15}H_{10}NS$]$^+$, 44), 223 ([$^{13}C_{14}H_8NS$]$^+$, 21), 222 ([$C_{14}H_8NS$]$^+$, 87), 204 ([$C_{15}H_{10}N$]$^+$, 25).

5.2.36 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV5 zur Synthese der Tetrakis(4-bromphenyl)tetrelane 13, 14b, 14c

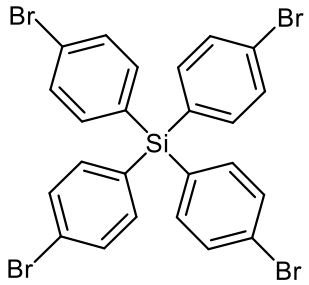
In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurde unter Stickstoffatmosphäre 1,4-Dibrombenzol (4.00 Äq.) in wasserfreiem Diethylether (10.0 mL/mmol) gelöst und auf –10 °C gekühlt. *n*-Butyllithium (4.00 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) wurde tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung bei –10 °C 30 min lang gerührt. Anschließend wurde ein Tetrachlorid der 4. Hauptgruppe (1.00 Äq.) zugegeben und bei –10 °C weitere 30 min lang gerührt. Daraufhin wurde das Kühlbad entfernt und bei 20 °C 18 h lang gerührt. Schließlich wurde verdünnte Salzsäure-Lösung (10.0 mL/mmol, 1.00 M) zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt durch Umkristallisation gereinigt.

In Tabelle 15 sind die experimentellen Details aufgeführt.

Tabelle 15: Übersicht der Einwaagen und Ausbeuten für die Synthese der Tetrakis(4-bromphenyl)tetrelane **13**, **14b**, **14c**.

Eintrag	1,4-Dibrombenzol / g (mmol)	Tetrachloride der 4. Hauptgruppe / mL (mmol)	Ausbeute / g (%)
1	7.55 (32.0)	Tetrachlorsilan 0.920 (8.00)	**13** 4.47 (86)
2	7.55 (32.0)	Germanium(IV)-chlorid 0.930 (8.00)	**14b** 5.12 (92)
3	11.3 (48.0)	Zinn(IV)-chlorid 1.40 (12.0)	**14c** 8.10 (91)

5.2.37 Tetrakis(4-bromphenyl)silan (13)[139, 141]



$C_{24}H_{16}Br_4Si$

[652.09]

Das Rohprodukt wurde nach **AV5** synthetisiert und durch Umkristallisation aus Dichlormethan gereinigt. Es konnten 4.47 g (6.85 mmol, 86 %) von **13** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 237–238 °C (Lit.: 242–243 °C).

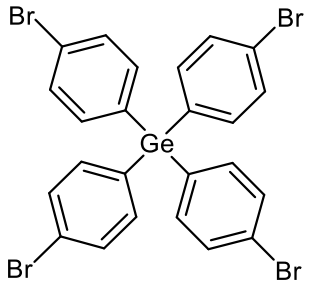
$\mathbf{R_f}$ (Petrolether/Dichlormethan 50:1) = 0.39.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.29–7.41 (m, 8H), 7.48–7.59 (m, 8H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 125.6 (C_{quart}), 131.6 (C_{quart}), 131.6 (CH), 137.8 (CH).

MS (EI) m/z (%): 654 ([M, $^{79}Br^{81}Br_3]^+$, 21), 653 ([M, ^{13}C, $^{79}Br_2{}^{81}Br_2]^+$, 11), 652 ([M, $^{79}Br_2{}^{81}Br_2]^+$, 42), 650 ([M, $^{79}Br_3{}^{81}Br]^+$, 23), 575 ([M−Br, $^{81}Br_3$, $C_{24}H_{16}Br_3Si]^+$, 25), 574 (22), 573 ([M−Br, $^{79}Br^{81}Br_2$, $C_{24}H_{16}Br_3Si]^+$, 69), 572 (19), 571 ([M−Br, $^{79}Br_2{}^{81}Br$, $C_{24}H_{16}Br_3Si]^+$, 74), 569 ([M−Br, $^{79}Br_3$, $C_{24}H_{16}Br_3Si]^+$, 22), 499 ([M−C_6H_4Br, $^{81}Br_3$, $C_{18}H_{12}Br_3Si]^+$, 32), 498 (26), 497 ([M−C_6H_4Br, $^{79}Br^{81}Br_2$, $C_{18}H_{12}Br_3Si]^+$, 96), 496 (21), 495 ([M−C_6H_4Br, $^{79}Br_2{}^{81}Br$, $C_{18}H_{12}Br_3Si]^+$, 100), 493 ([M−C_6H_4Br, $^{79}Br_3$, $C_{18}H_{12}Br_3Si]^+$, 40), 421 (15), 419 (21), 417 (19), 415 (17), 390 (19), 388 (36), 386 (20), 337 (23), 261 (43), 260 (29), 259 (48), 258 (23), 255 (52), 254 (29), 253 (19), 228 (22), 227 (18), 226 (37), 185 (28), 183 (27), 180 (40), 179 (68), 153 (23), 152 ($[C_{12}H_8]^+$, 87), 151 (36), 109 (33), 107 (32).

5.2.38 Tetrakis(4-bromphenyl)german (14b)



$C_{24}H_{16}Br_4Ge$

[696.64]

Das Rohprodukt wurde nach **AV5** synthetisiert und durch Umkristallisation aus Dichlormethan gereinigt. Es konnten 5.12 g (7.35 mmol, 92 %) von **14b** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

Verbindung **14b** ist literaturbekannt,[140] wurde hier jedoch nach einem alternativen Verfahren synthetisiert.

Smp.: 224–226 °C.

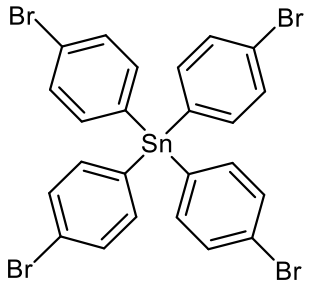
R_f (Petrolether/Dichlormethan 100:1) = 0.42.

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 7.27–7.34 (m, 8H), 7.52–7.57 (m, 8H).

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ 124.9 (C_{quart}), 132.0 (CH), 133.5 (C_{quart}), 136.7 (CH).

MS (EI) m/z (%): 698 ([M]$^+$, 13), 696 (14), 694 (10), 619 (11), 618 (10), 617 ([M−Br, $C_{24}H_{16}Br_3Ge]^+$, 16), 616 (11), 615 (13), 545 (26), 544 (33), 543 (70), 542 (70), 541 ([M−C_6H_4Br, $C_{18}H_{12}Br_3Ge]^+$, 100), 540 (84), 539 (85), 538 (62), 537 (42), 536 (29), 388 (14), 387 (12), 386 ([M−2C_6H_4Br, $C_{12}H_8Br_2Ge]^+$, 20), 385 (14), 383 (11), 382 (11), 305 ([$C_{12}H_8BrGe]^+$, 12), 152 ([$C_{12}H_8]^+$, 16).

5.2.39 Tetrakis(4-bromphenyl)stannan (14c)



$C_{24}H_{16}Br_4Sn$

[742.72]

Das Rohprodukt wurde nach **AV5** synthetisiert und durch Umkristallisation aus Dichlormethan gereinigt. Es konnten 8.10 g (10.9 mmol, 91 %) von **14c** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

Verbindung **14c** ist literaturbekannt,[142] wurde hier jedoch nach einem alternativen Verfahren synthetisiert.

Smp.: 213–214 °C (Lit.: 214 °C).

R_f (Petrolether/Dichlormethan 100:1) = 0.47.

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 7.35–7.40 (m, 8H), 7.51–7.60 (m, 8H).

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ 124.9 (C_{quart}), 132.3 (CH), 135.2 (C_{quart}), 138.5 (CH).

MS (EI) m/z (%): 589 (20), 588 (15), 587 ([M−C_6H_4Br, $C_{18}H_{12}Br_3Sn]^+$, 29), 586 (18), 585 (24), 584 (13), 583 (12), 314 (19), 313 (10), 312 (40), 311 (13), 310 (20), 279 (11), 277 (38), 276 (22), 275 ([$C_6H_4BrSn]^+$, 62), 274 (35), 273 (46), 272 (20), 271 (19), 203 (18), 201 (62), 200 (25), 199 ([$SnBr]^+$, 99), 198 (44), 197 (71), 196 (25), 195 (30), 157 (18), 155 ([$C_6H_4Br]^+$, 19), 153 (14), 152 ([$C_{12}H_8]^+$, 100), 151 (30), 150 (17), 77 (10), 76 ([$C_6H_4]^+$, 62), 75 (47), 74 (17), 50 (73).

5.3 Synthese der Zielverbindungen

5.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV6 der BLEBS-Sequenz zur Synthese der Phenyl-expandierten Tetrakis(phenothiazinyl)silane 15a–r

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurde unter Stickstoffatmosphäre Phenothiazinbromid **7** (4.20 Äq.) in wasserfreiem THF (6.00 mL/mmol) gelöst und auf –78 °C gekühlt. *n*-Butyllithium (4.60 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) wurde tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung bei –78 °C 30 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (5.20 Äq.) zugegeben, das Kühlbad entfernt und bei 20 °C 1 h lang gerührt. Danach wurden Tetrakis(4-bromphenyl)silan (**13**) (1.00 Äq.), Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (20 mol%), Natriumhydroxid (5.20 Äq.) und destilliertes Wasser (2.00 mL/mmol) zugegeben. Es wurde auf 100 °C erhitzt und 18 h lang gerührt. Schließlich wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden eingeengt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel und gegebenenfalls durch Umkristallisation gereinigt.

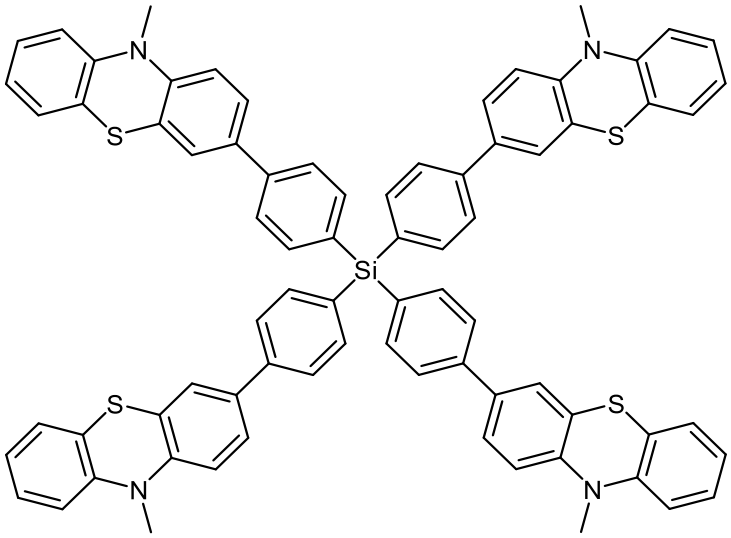
In Tabelle 16 sind die experimentellen Details aufgeführt.

Tabelle 16: Übersicht der Einwaagen und Ausbeuten für die Synthese der Phenyl-expandierten Tetrakis(phenothiazinyl)silane **15a**–**r**.

Eintrag	Phenothiazinbromid **7** / mg (mmol)	Silan **13** / mg (mmol)	Ausbeute **15** / mg (%)
1	**7a** 368 (1.26)	196 (0.30)	**15a** 222 (63)
2	**7b** 403 (1.26)	196 (0.30)	**15b** 191 (49)
3	**7c** 761 (2.10)	326 (0.50)	**15c** 538 (74)
4	**7d** 516 (0.84)	130 (0.20)	**15d** 315 (64)
5	**7e** 464 (1.26)	196 (0.30)	**15e** 222 (50)
6	**7f** 502 (1.05)	163 (0.25)	**15f** 314 (65)
7	**7g** 638 (1.26)	196 (0.30)	**15g** 392 (64)
8	**7h** 596 (1.26)	196 (0.30)	**15h** 449 (79)

9	**7i** 575 (1.26)	196 (0.30)	**15i** 478 (87)
10	**7j** 552 (1.26)	196 (0.30)	**15j** 286 (54)
11	**7k** 380 (0.84)	130 (0.20)	**15k** 263 (72)
12	**7l** 590 (1.26)	196 (0.30)	**15l** 423 (75)
13	**7m** 578 (1.26)	196 (0.30)	**15m** 399 (72)
14	**7n** 541 (0.84)	130 (0.20)	**15n** 279 (54)
15	**7o** 474 (1.26)	196 (0.30)	**15o** 343 (75)
16	**7p** 510 (1.30)	203 (0.31)	**15p** 335 (68)
17	**7q** 515 (1.26)	196 (0.30)	**15q** 314 (64)
18	**7r** 380 (1.05)	163 (0.25)	**15r** 275 (75)

5.3.2 Tetrakis(4-(10-methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (15a)



$C_{76}H_{56}N_4S_4Si$

[1181.64]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 3:1 → 1:1) und anschließender Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 222 mg (0.188 mmol, 63 %) von **15a** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 330–333 °C (Zersetzung).

R_f (Petrolether/Dichlormethan 2:1) = 0.10.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 3.38 (s, 12H), 6.89 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 8H), 6.95 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 4H), 7.07–7.12 (m, 4H), 7.14 (td, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 4H), 7.43 (d, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 4H), 7.47 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 4H), 7.59–7.70 (m, 16H).

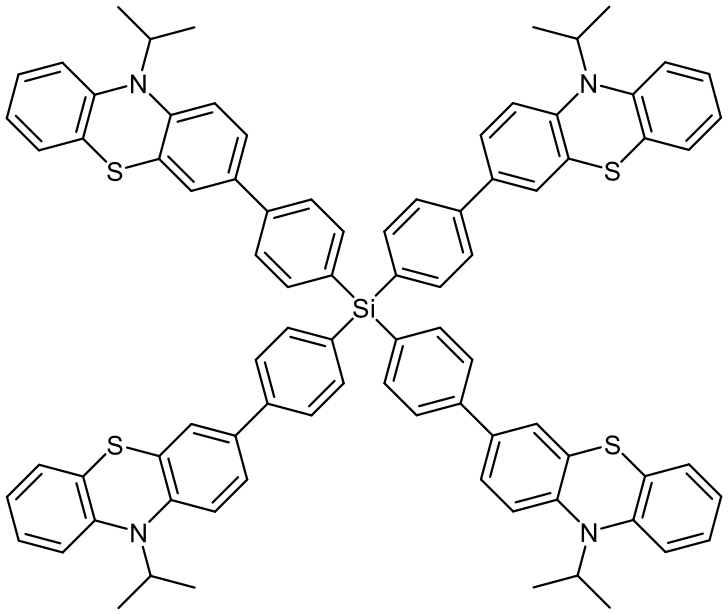
^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 35.7 (CH_3), 115.2 (CH), 115.4 (CH), 123.3 (CH), 124.2 (C_{quart}), 125.0 (C_{quart}), 126.1 (CH), 126.8 (CH), 127.0 (CH), 127.8 (CH), 128.4 (CH), 133.8 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 137.9 (CH), 142.3 (C_{quart}), 146.6 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1180.317 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3063 (w), 3013 (w), 2963 (w), 2872 (w), 2818 (w), 1595 (w), 1576 (w), 1512 (w), 1487 (w), 1460 (s), 1404 (w), 1383 (w), 1333 (m), 1292 (w), 1271 (w), 1258 (m), 1196 (w), 1163 (w), 1142 (m), 1107 (m), 1040 (w), 1015 (w), 926 (w), 876 (w), 827 (w), 804 (s), 741 (s), 719 (m), 706 (m), 677 (w), 640 (w), 631 (w), 608 (w).

EA ber. für $C_{76}H_{56}N_4S_4Si$ [1181.6]: C 77.25, H 4.78, N 4.74, S 10.85; gef.: C 77.04, H 4.91, N 4.46, S 10.79.

5.3.3 Tetrakis(4-(10-isopropyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (15b)



$C_{84}H_{72}N_4S_4Si$

[1293.85]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 5:1 → 2:1) und anschließender Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 191 mg (0.148 mmol, 49 %) von **15b** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 258–260 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 2:1) = 0.43.

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 1.64 (d, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 24H), 4.34 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 4H), 6.86–6.93 (m, 4H), 7.05–7.15 (m, 12H), 7.18 (d, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 4H), 7.38–7.50 (m, 8H), 7.57–7.74 (m, 16H).

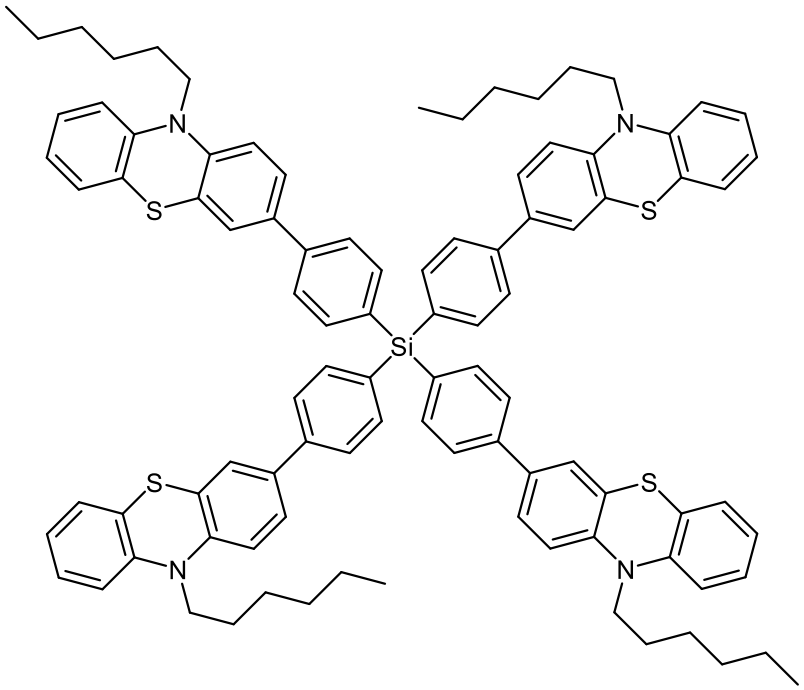
^{13}C-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 22.5 (CH_3), 54.6 (CH), 118.9 (CH), 119.1 (CH), 123.5 (CH), 126.2 (CH), 126.4 (CH), 126.7 (CH), 127.4 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 137.8 (CH), 142.2 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1292.550 ([M]$^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3057 (w), 3013 (w), 2972 (w), 2932 (w), 2874 (w), 1595 (w), 1576 (w), 1508 (w), 1487 (w), 1462 (s), 1441 (m), 1408 (w), 1391 (w), 1368 (w), 1335 (w), 1298 (m), 1269 (m), 1236 (m), 1196 (w), 1171 (w), 1115 (s), 1084 (w), 1042 (w), 1015 (w), 995 (w), 928 (w), 903 (w), 885 (w), 829 (w), 806 (s), 746 (s), 737 (m), 718 (m), 704 (m), 673 (m), 648 (w), 606 (m).

EA ber. für $C_{84}H_{72}N_4S_4Si$ [1293.9]: C 77.98, H 5.61, N 4.33, S 9.91; gef.: C 78.08, H 5.58, N 4.11, S 9.82.

5.3.4 Tetrakis(4-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (15c)



$C_{96}H_{96}N_4S_4Si$

[1462.18]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 5:1 → 4:1) gereinigt. Es konnten 538 mg (0.368 mmol, 74 %) von **15c** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 169–171 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 4:1) = 0.20.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.84–0.91 (m, 12H), 1.27–1.36 (m, 16H), 1.47 (quint, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 8H), 1.82 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 8H), 3.93 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 8H), 6.87 (t, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 4H), 6.95 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 4H), 7.01 (d, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 4H), 7.09 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 4H), 7.10–7.15 (m, 4H), 7.42 (s, 4H), 7.46 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, 4H), 7.62 (d, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 8H), 7.68 (d, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, 8H).

^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.6 (CH_2), 28.0 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.2 (CH_2), 116.5 (CH), 116.7 (CH), 123.3 (CH), 125.7 (C_{quart}), 126.5 (CH), 126.5 (C_{quart}), 126.8 (CH), 128.2 (CH), 133.7 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 137.9 (CH), 142.3 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}); zwei CH-Signale sind nicht aufgelöst (Signalüberlagerung).

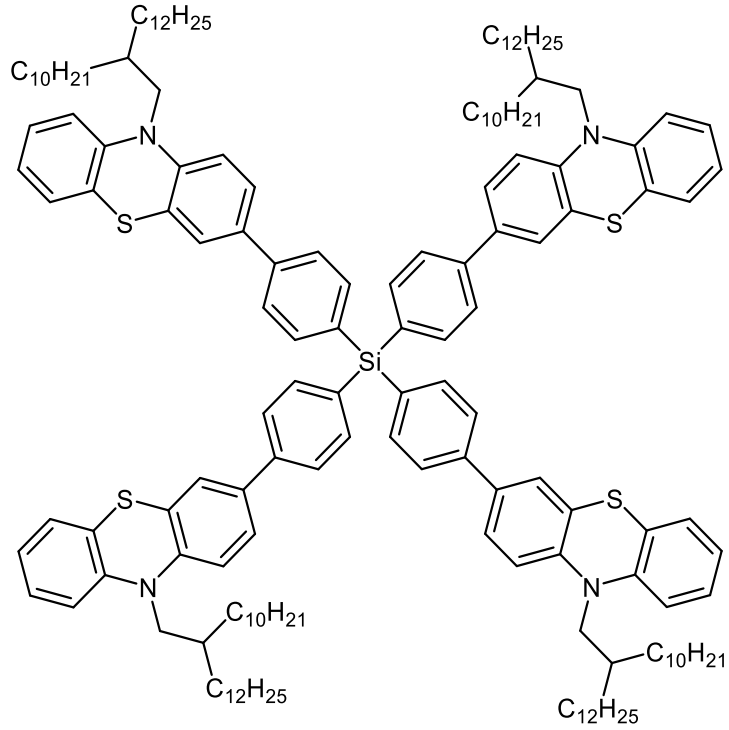
^{29}Si-NMR (119 MHz, THF-d_8): δ 14.4.

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1460.701 ([M]$^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2957 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1595 (m), 1576 (w), 1510 (w), 1464 (s), 1443 (m), 1406 (m), 1381 (w), 1362 (m), 1290 (m), 1269 (m), 1246 (m), 1240 (m), 1188 (m), 1163 (w), 1140 (w), 1107 (m), 1034 (w), 1015 (w), 891 (w), 804 (s), 743 (s), 718 (m), 710 (m), 679 (w), 644 (m), 625 (m).

EA ber. für $C_{96}H_{96}N_4S_4Si$ [1462.2]: C 78.86, H 6.62, N 3.83, S 8.77; gef.: C 78.85, H 6.62, N 3.77, S 8.70.

5.3.5 Tetrakis(4-(10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (15d)



$C_{168}H_{240}N_4S_4Si$

[2472.12]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 100:0 → 20:1) gereinigt. Es konnten 315 mg (0.127 mmol, 64 %) von **15d** in Form eines hellgelben Harzes erhalten werden.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 10:1) = 0.34.

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 0.82–0.93 (m, 24H), 1.22–1.56 (m, 160H), 1.95–2.11 (m, 4H), 3.83 (d, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 8H), 6.89 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 4H), 6.97 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 4H), 7.04 (d, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 4H), 7.08–7.19 (m, 8H), 7.42–7.51 (m, 8H), 7.56–7.65 (m, 8H), 7.65–7.72 (m, 8H).

^{13}C-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 14.6 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.3 (CH_2), 30.5 (CH_2), 30.6 (CH_2), 30.8 (CH_2), 30.8 (CH_2), 31.1 (CH_2), 32.7 (CH_2), 33.0 (CH_2), 35.8 (CH), 52.4 (CH_2), 117.1 (CH), 117.2 (CH), 123.4 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (C_{quart}), 126.8 (CH), 127.4 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 133.7 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 137.9 (CH), 142.4 (C_{quart}), 146.6 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}); ein CH-Signal und ein CH_2-Signal sind nicht aufgelöst (Signalüberlagerung).

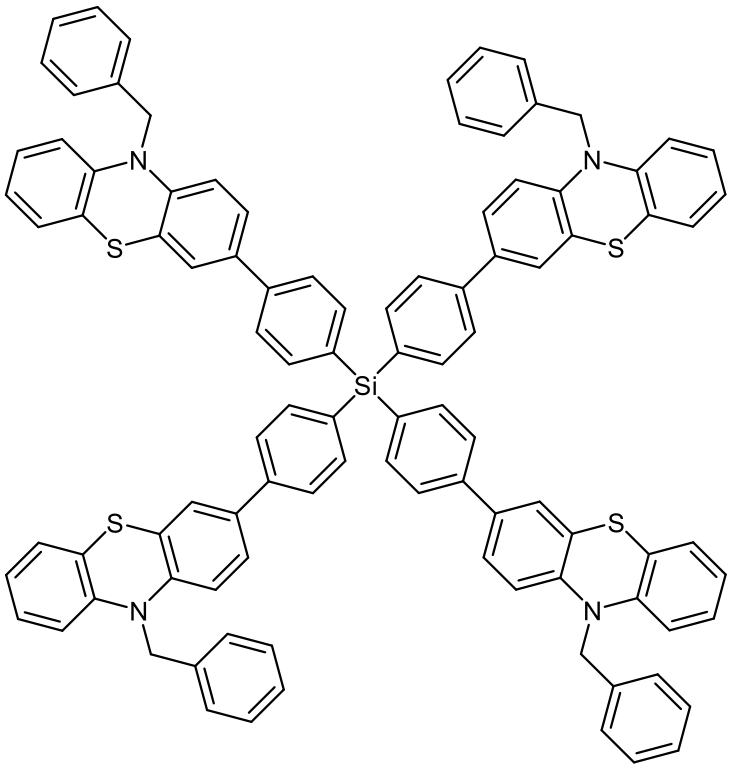
MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 2469.967 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3063 (w), 3015 (w), 2953 (w), 2920 (s), 2851 (m), 1597 (w), 1576 (w), 1537 (w), 1510 (w), 1487 (w), 1458 (s), 1443 (m), 1406 (w), 1377 (w), 1337 (w), 1290 (w), 1267 (w),

1250 (m), 1196 (w), 1161 (w), 1132 (w), 1105 (m), 1038 (w), 1016 (w), 926 (w), 885 (w), 831 (w), 806 (m), 741 (s), 721 (m), 704 (m), 681 (w), 644 (w), 629 (w), 617 (w).

EA ber. für $C_{168}H_{240}N_4S_4Si$ [2472.1]: C 81.62, H 9.79, N 2.27, S 5.19; gef.: C 81.73, H 9.68, N 2.38, S 5.11.

5.3.6 Tetrakis(4-(10-benzyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (15e)



$C_{100}H_{72}N_4S_4Si$

[1486.03]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 6:1 → 1:1) und anschließender Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 222 mg (0.149 mmol, 50 %) von **15e** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 240–242 °C (Zersetzung).

R_f (Petrolether/Dichlormethan 2:1) = 0.31.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 5.14 (s, 8H), 6.70 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 4H), 6.76 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, 4H), 6.79–6.86 (m, 4H), 6.91–6.98 (m, 4H), 7.05 (dt, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, 4H), 7.16–7.23 (m, 4H), 7.23–7.31 (m, 12H), 7.31–7.36 (m, 8H), 7.36–7.41 (m, 4H), 7.52–7.58 (m, 8H), 7.58–7.65 (m, 8H).

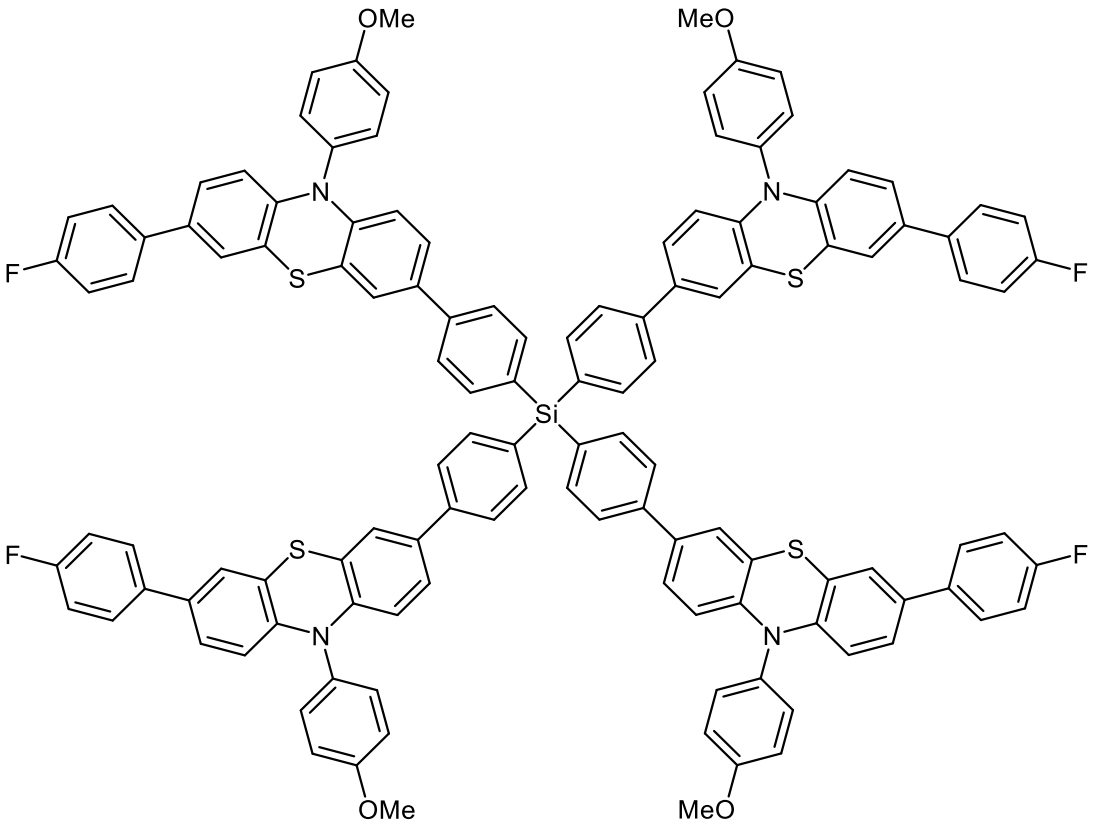
^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 53.1 (CH_2), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 123.5 (CH), 124.0 (C_{quart}), 124.9 (C_{quart}), 125.9 (CH), 126.7 (CH), 126.7 (CH), 127.7 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 129.6 (CH), 133.7 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 137.9 (CH), 138.1 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1484.757 ([M]$^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3021 (w), 1597 (w), 1576 (w), 1535 (w), 1510 (w), 1489 (w), 1466 (s), 1443 (m), 1406 (w), 1364 (m), 1337 (w), 1269 (w), 1252 (m), 1219 (m), 1196 (w), 1163 (w), 1134 (w), 1109 (m), 1076 (w), 1049 (w), 1005 (w), 970 (w), 926 (w), 883 (w), 833 (w), 804 (m), 743 (m), 727 (s), 694 (m), 683 (w), 658 (m), 638 (w), 627 (m).

EA ber. für $C_{100}H_{72}N_4S_4Si$ [1486.0]: C 80.83, H 4.88, N 3.77, S 8.63; gef.: C 80.49, H 4.93, N 3.44, S 8.23.

5.3.7 Tetrakis(4-(7-(4-fluorphenyl)-10-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (15f)



$C_{124}H_{84}F_4N_4O_4S_4Si$

[1926.38]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 5:1 → 1:1) und anschließender Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 314 mg (0.163 mmol, 65 %) von **15f** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 208–210 °C (Zersetzung).

R_f (Petrolether/Dichlormethan 2:1) = 0.60.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 3.88 (s, 12H), 6.24 (t, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 8H), 7.00–7.15 (m, 12H), 7.16–7.44 (m, 24H), 7.46–7.68 (m, 28H).

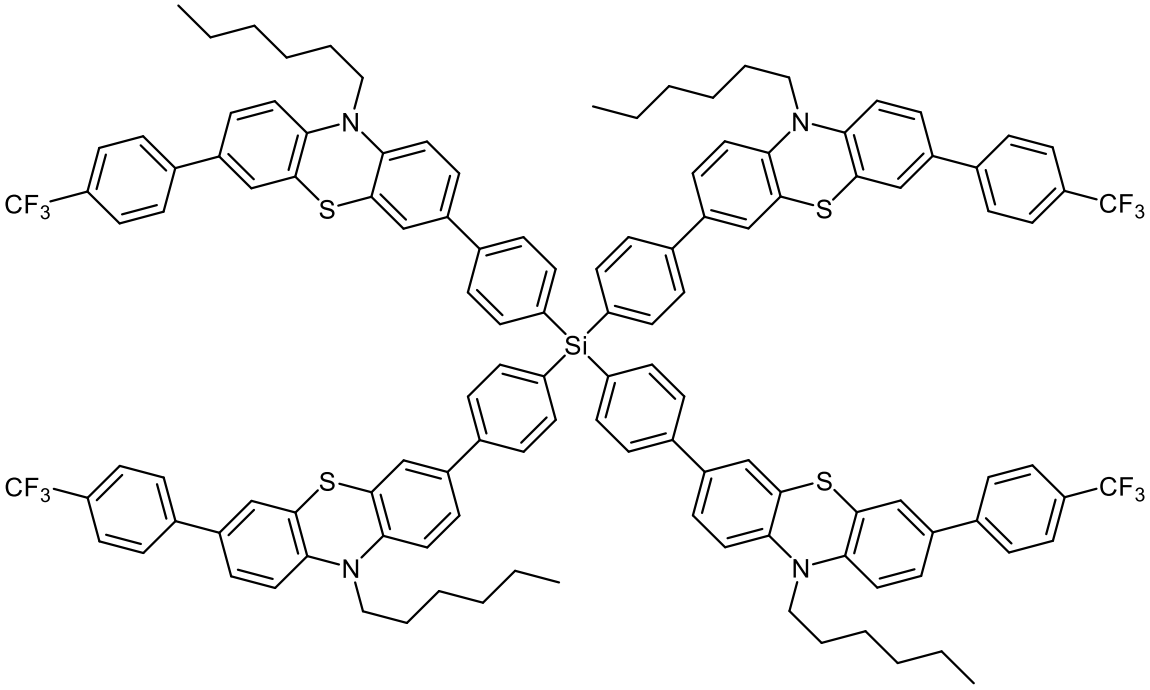
^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 56.0 (CH_3), 116.4 (d, $^2J_{CF}$ = 21.5 Hz, CH), 116.9 (CH), 117.0 (CH), 117.1 (CH), 120.9 (C_{quart}), 121.0 (C_{quart}), 125.6 (CH), 125.7 (CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 128.8 (d, $^3J_{CF}$ = 8.0 Hz, CH), 133.1 (CH), 133.7 (C_{quart}), 134.2 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 137.2 (d, $^4J_{CF}$ = 3.2 Hz, C_{quart}), 137.9 (CH), 142.0 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}), 160.9 (C_{quart}), 163.4 (d, $^1J_{CF}$ = 245.1 Hz, C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1924.959 ([M]$^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3022 (w), 2833 (w), 1595 (w), 1508 (m), 1487 (m), 1462 (s), 1381 (w), 1308 (m), 1287 (m), 1240 (s), 1231 (s), 1179 (w), 1157 (m), 1111 (m), 1076 (w), 1032 (m), 1015 (w), 914 (w), 881 (w), 835 (m), 804 (s), 791 (m), 773 (w), 735 (w), 708 (m), 681 (w), 664 (w), 640 (w), 613 (m).

EA ber. für $C_{124}H_{84}F_4N_4O_4S_4Si$ [1926.4]: C 77.31, H 4.40, N 2.91, S 6.66; gef.: C 77.43, H 4.61, N 2.60, S 6.35.

5.3.8 Tetrakis(4-(10-hexyl-7-(4-(trifluormethyl)phenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (15g)



$C_{124}H_{108}F_{12}N_4S_4Si$

[2038.56]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 4:1 → 1:1) und anschließender Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 392 mg (0.192 mmol, 64 %) von **15g** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 168–170 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 5:1) = 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 0.83–0.96 (m, 12H), 1.27–1.39 (m, 16H), 1.43–1.57 (m, 8H), 1.85 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 8H), 3.97 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 8H), 7.06 (d, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, 8H), 7.43–7.55 (m, 16H), 7.58–7.83 (m, 32H).

^{13}C-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 14.4 (CH_3), 23.6 (CH_2), 27.5 (CH_2), 27.8 (CH_2), 32.5 (CH_2), 48.2 (CH_2), 116.7 (CH), 116.7 (CH), 123.8 (C_{quart}), 125.8 (q, $^1J_{CF}$ = 270.7 Hz, C_{quart}), 126.1 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (q, $^3J_{CF}$ = 3.9 Hz, CH), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 129.2 (C_{quart}), 129.6 (q, $^2J_{CF}$ = 32.1 Hz, C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 137.8 (CH), 142.1 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}).

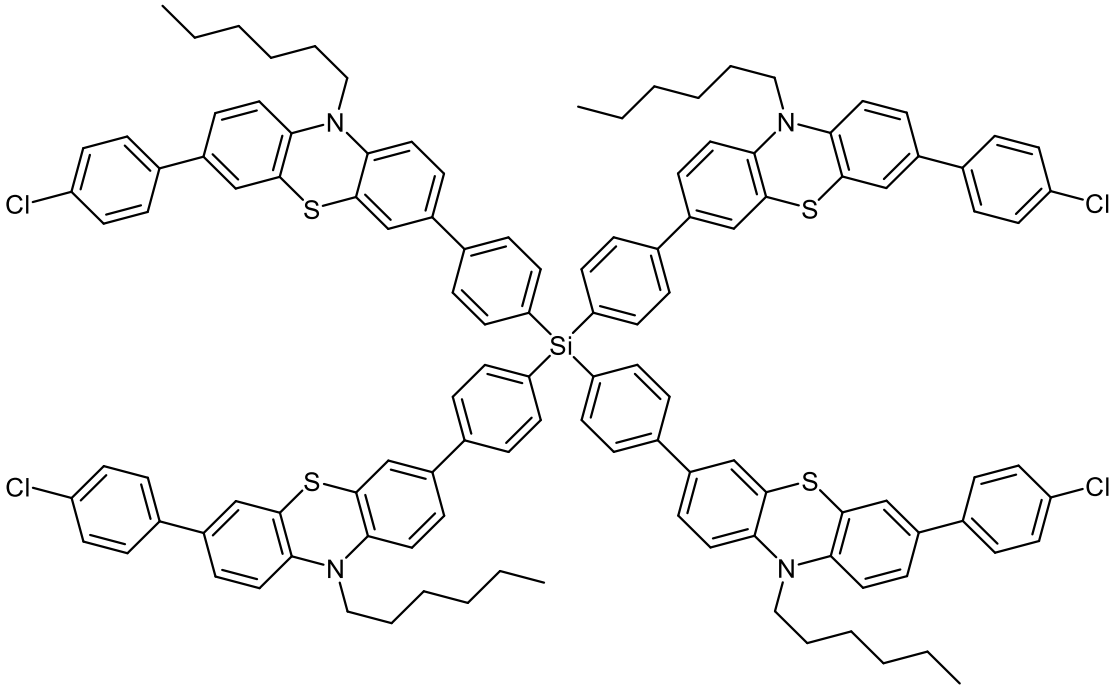
^{29}Si-NMR (119 MHz, THF-d_8): δ 14.4.

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 2036.940 ([M]$^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955 (w), 2930 (w), 2855 (w), 1616 (w), 1597 (w), 1585 (w), 1464 (s), 1420 (w), 1406 (w), 1389 (w), 1321 (s), 1285 (m), 1261 (m), 1250 (m), 1192 (w), 1163 (m), 1109 (s), 1070 (s), 1035 (w), 1015 (m), 883 (w), 843 (m), 804 (s), 762 (w), 723 (m), 711 (m), 692 (w), 648 (w).

EA ber. für $C_{124}H_{108}F_{12}N_4S_4Si$ [2038.6]: C 73.06, H 5.34, N 2.75, S 6.29; gef.: C 73.48, H 5.61, N 2.65, S 6.26.

5.3.9 Tetrakis(4-(7-(4-chlorphenyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (15h)



$C_{120}H_{108}Cl_4N_4S_4Si$

[1904.34]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 5:1 → 1:1) und anschließender Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 449 mg (0.236 mmol, 79 %) von **15h** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 200–202 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 2:1) = 0.56.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.85–0.92 (m, 12H), 1.27–1.38 (m, 16H), 1.43–1.53 (m, 8H), 1.79–1.87 (m, 8H), 3.95 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 8H), 6.99–7.06 (m, 8H), 7.36–7.40 (m, 8H), 7.41 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 8H), 7.45 (d, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 4H), 7.47 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 4H), 7.54–7.59 (m, 8H), 7.61–7.65 (m, 8H), 7.67–7.71 (m, 8H).

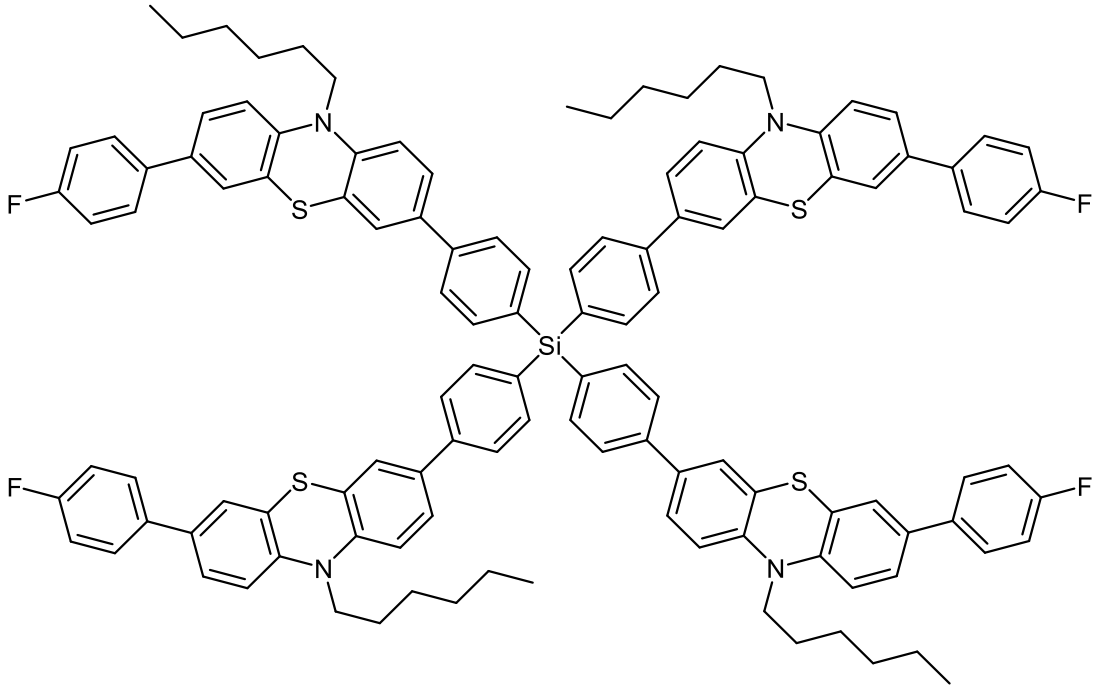
^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.6 (CH_2), 27.9 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.3 (CH_2), 116.7 (CH), 116.8 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.2 (C_{quart}), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 128.7 (CH), 129.8 (CH), 133.7 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 137.9 (CH), 139.7 (C_{quart}), 142.3 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}); ein C_{quart}-Signal ist nicht aufgelöst (Signalüberlagerung).

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1902.857 ([M]$^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2951 (w), 2922 (w), 2853 (w), 1595 (w), 1464 (s), 1406 (m), 1385 (m), 1358 (m), 1269 (m), 1246 (m), 1192 (w), 1109 (m), 1094 (m), 1034 (w), 1011 (m), 883 (w), 831 (m), 802 (s), 721 (m), 652 (m), 617 (w).

EA ber. für $C_{120}H_{108}Cl_4N_4S_4Si$ [1904.3]: C 75.69, H 5.72, N 2.94, S 6.73; gef.: C 75.42, H 5.55, N 2.84, S 7.05.

5.3.10 Tetrakis(4-(7-(4-fluorphenyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (15i)



$C_{120}H_{108}F_4N_4S_4Si$

[1838.53]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 5:1 → 1:1) und anschließender Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 478 mg (0.260 mmol, 87 %) von **15i** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 163–165 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 2:1) = 0.60.

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 0.83–0.94 (m, 12H), 1.24–1.42 (m, 16H), 1.42–1.55 (m, 8H), 1.84 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 8H), 3.96 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 8H), 7.03 (t, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 8H), 7.07–7.17 (m, 8H), 7.35–7.43 (m, 8H), 7.43–7.52 (m, 8H), 7.53–7.61 (m, 8H), 7.61–7.74 (m, 16H).

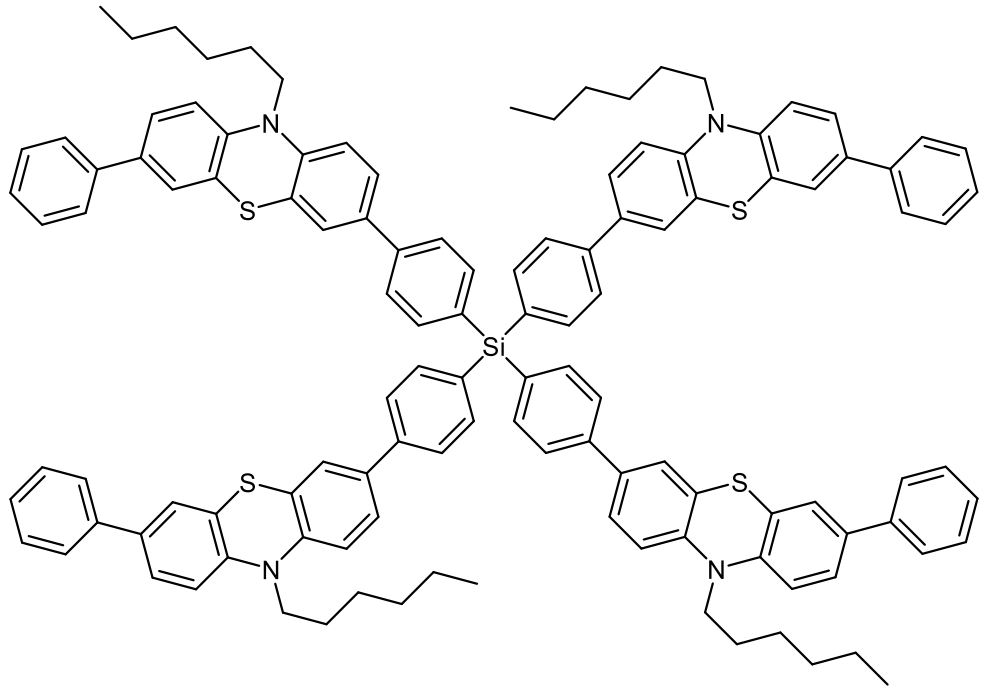
^{13}C-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 14.4 (CH_3), 23.6 (CH_2), 27.5 (CH_2), 27.8 (CH_2), 32.5 (CH_2), 48.1 (CH_2), 116.1 (CH), 116.4 (C_{quart}), 116.6 (d, $^2J_{CF}$ = 21.4 Hz, CH), 125.9 (C_{quart}), 126.0 (C_{quart}), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (d, $^3J_{CF}$ = 7.9 Hz, CH), 133.7 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 137.3 (d, $^4J_{CF}$ = 3.4 Hz, C_{quart}), 137.8 (CH), 142.2 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 145.7 (d, $^1J_{CF}$ = 244.2 Hz, C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1836.979 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (w), 2924 (w), 2851 (w), 1595 (w), 1468 (s), 1423 (w), 1406 (w), 1387 (w), 1362 (w), 1263 (w), 1246 (m), 1231 (s), 1190 (w), 1159 (w), 1109 (m), 1016 (w), 889 (w), 835 (w), 802 (s), 721 (m), 652 (m).

EA ber. für $C_{120}H_{108}F_4N_4S_4Si$ [1838.5]: C 78.40, H 5.92, N 3.05, S 6.98; gef.: C 78.64, H 5.92, N 2.90, S 6.79.

5.3.11 Tetrakis(4-(10-hexyl-7-phenyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (15j)



$C_{120}H_{112}N_4S_4Si$

[1766.57]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 5:1 → 1:1) und anschließender Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 286 mg (0.162 mmol, 54 %) von **15j** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 210–213 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 2:1) = 0.53.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.86–0.94 (m, 12H), 1.31–1.40 (m, 16H), 1.47–1.53 (m, 8H), 1.85 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 8H), 3.93 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 8H), 6.93–7.00 (m, 8H), 7.23 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 4H), 7.32–7.46 (m, 24H), 7.51 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 8H), 7.59 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 8H), 7.66 (d, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 8H).

^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.8 (CH_3), 23.9 (CH_2), 27.7 (CH_2), 28.0 (CH_2), 32.7 (CH_2), 48.3 (CH_2), 116.5 (CH), 116.5 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 126.5 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 127.8 (CH), 129.6 (CH), 133.6 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 137.9 (CH), 140.9 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 145.1 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}).

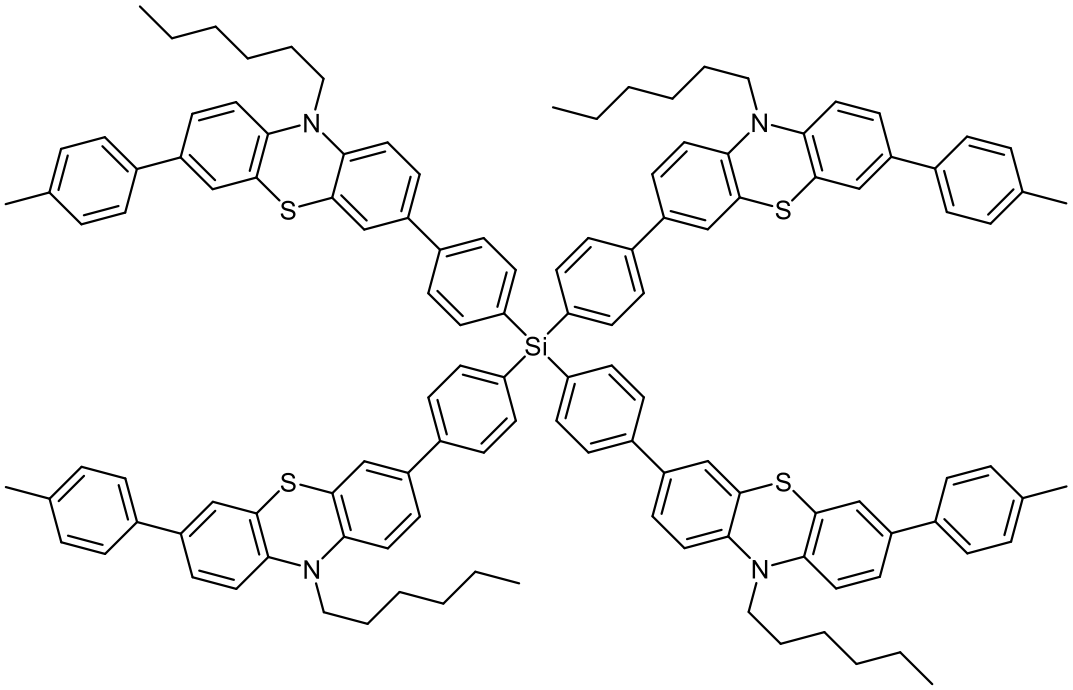
^{29}Si-NMR (119 MHz, THF-d_8): δ 14.3.

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1765.087 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2990 (s), 2972 (s), 2901 (s), 1595 (w), 1506 (w), 1470 (s), 1406 (m), 1366 (m), 1321 (w), 1306 (w), 1246 (m), 1229 (m), 1173 (w), 1152 (w), 1107 (m), 1074 (s), 1053 (s), 1028 (m), 804 (m), 760 (m), 719 (m), 692 (m).

EA ber. für $C_{120}H_{112}N_4S_4Si$ [1766.6]: C 81.59, H 6.39, N 3.17, S 7.26; gef.: C 81.40, H 6.37, N 3.04, S 7.05.

5.3.12 Tetrakis(4-(10-hexyl-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (15k)



$C_{124}H_{120}N_4S_4Si$

[1822.68]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 5:1 → 1:1) gereinigt. Es konnten 263 mg (0.144 mmol, 72 %) von **15k** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 151–154 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 10:1) = 0.30.

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 0.81–0.97 (m, 12H), 1.25–1.41 (m, 16H), 1.41–1.56 (m, 8H), 1.76–1.91 (m, 8H), 2.32 (s, 12H), 3.93 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 8H), 7.00 (t, $^3J_{HH}$ = 9.1 Hz, 8H), 7.18 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 8H), 7.29–7.54 (m, 24H), 7.58–7.73 (m, 16H).

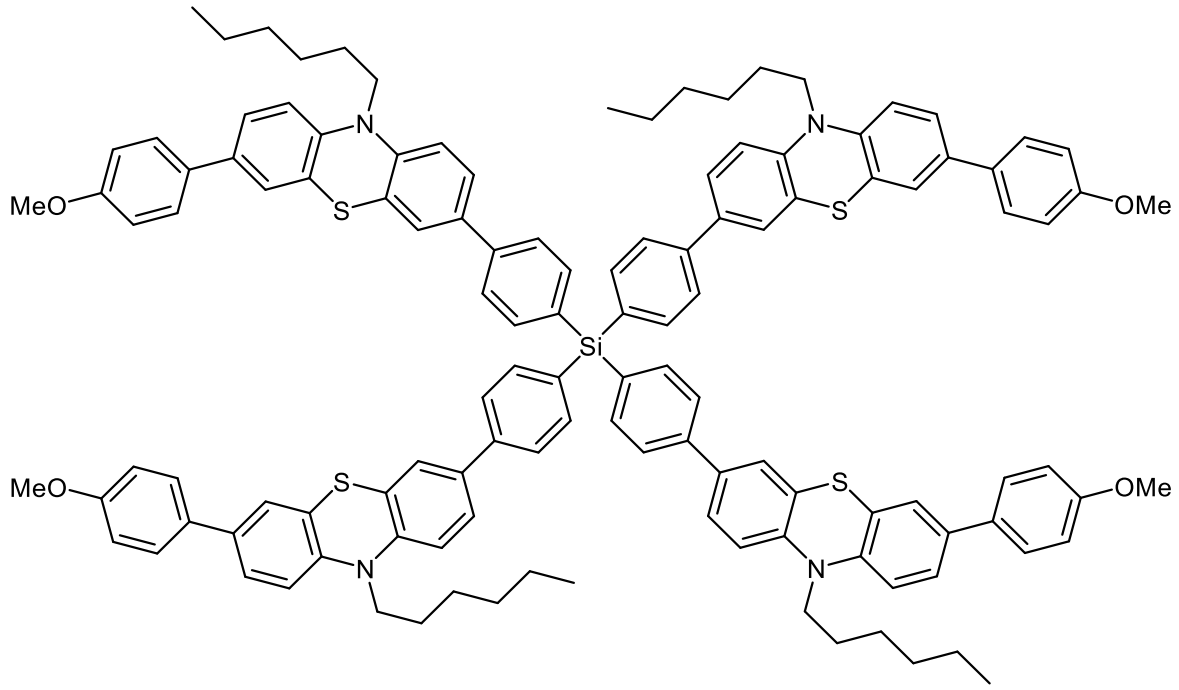
^{13}C-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 21.3 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.6 (CH_2), 27.9 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.2 (CH_2), 116.6 (CH), 125.9 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 126.2 (CH), 126.5 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 128.2 (CH), 130.3 (CH), 133.8 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 137.9 (CH), 138.2 (C_{quart}), 142.3 (C_{quart}), 145.1 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1820.932 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3022 (w), 2953 (w), 2922 (w), 2853 (w), 1595 (w), 1537 (w), 1462 (s), 1408 (w), 1389 (m), 1377 (m), 1333 (m), 1310 (w), 1288 (m), 1248 (m), 1192 (m), 1142 (w), 1111 (m), 1034 (w), 1016 (w), 883 (w), 802 (s), 772 (w), 710 (m), 689 (w), 664 (w).

EA ber. für $C_{124}H_{120}N_4S_4Si$ [1822.7]: C 81.71, H 6.64, N 3.07, S 7.04; gef.: C 81.91, H 6.89, N 2.95, S 6.89.

5.3.13 Tetrakis(4-(10-hexyl-7-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (15l)



$C_{124}H_{120}N_4O_4S_4Si$

[1886.67]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 5:1 → 1:1) und anschließender Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 423 mg (0.224 mmol, 75 %) von **15l** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 156–158 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 2:1) = 0.32.

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 0.82–0.94 (m, 12H), 1.27–1.39 (m, 16H), 1.42–1.58 (m, 8H), 1.84 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 8H), 3.78 (s, 12H), 3.94 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 8H), 6.86–7.09 (m, 16H), 7.31–7.40 (m, 8H), 7.40–7.57 (m, 16H), 7.58–7.74 (m, 16H).

^{13}C-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 14.4 (CH_3), 23.6 (CH_2), 27.5 (CH_2), 27.8 (CH_2), 32.5 (CH_2), 48.1 (CH_2), 55.5 (CH_3), 115.0 (CH), 116.5 (CH), 125.8 (C_{quart}), 125.9 (C_{quart}), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 126.4 (CH), 126.7 (CH), 128.1 (CH), 133.3 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 136.3 (C_{quart}), 137.8 (CH), 142.2 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 145.8 (C_{quart}), 160.2 (C_{quart}); zwei CH-Signale sind nicht aufgelöst (Signalüberlagerung).

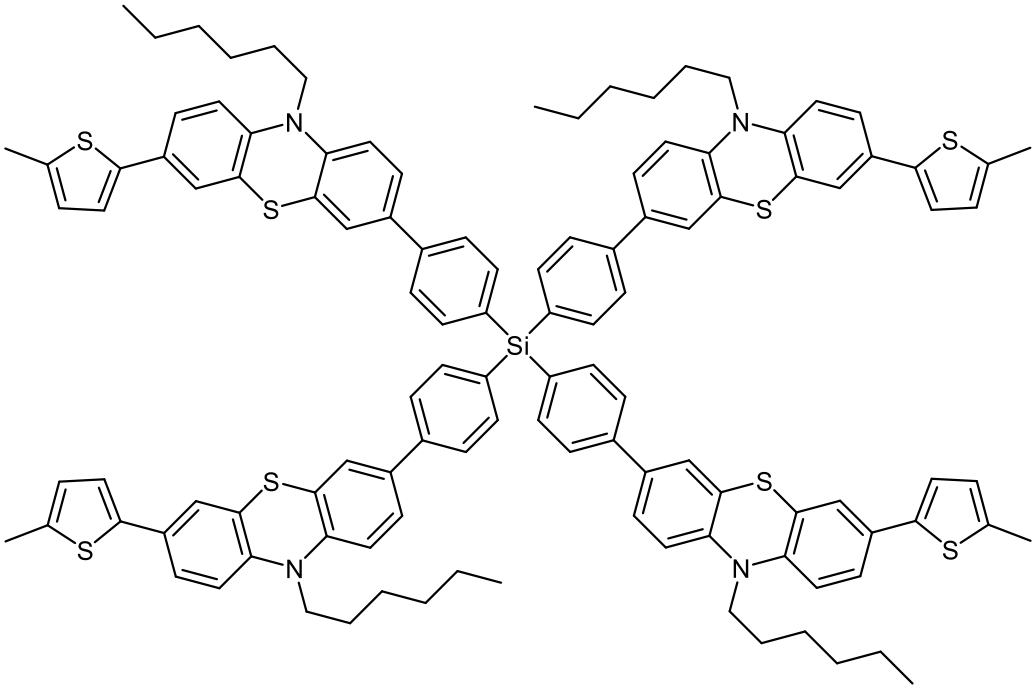
^{29}Si-NMR (119 MHz, THF-d_8): δ 14.4.

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1885.157 ([M]$^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2957 (m), 2913 (m), 1607 (w), 1464 (s), 1393 (m), 1335 (w), 1242 (s), 1179 (m), 1148 (w), 1109 (m), 1049 (m), 1028 (m), 880 (w), 831 (m), 802 (s), 719 (m), 712 (m), 654 (w).

EA ber. für $C_{124}H_{120}N_4O_4S_4Si$ [1886.7]: C 78.94, H 6.41, N 2.97, S 6.80; gef.: C 79.16, H 6.24, N 2.86, S 6.84.

5.3.14 Tetrakis(4-(10-hexyl-7-(5-methylthiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (15m)



$C_{116}H_{112}N_4S_8Si$

[1846.77]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 5:1 → 1:1) und anschließender Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 399 mg (0.216 mmol, 72 %) von **15m** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 153–155 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 2:1) = 0.43.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.84–0.92 (m, 12H), 1.27–1.37 (m, 16H), 1.43–1.50 (m, 8H), 1.77–1.85 (m, 8H), 2.44 (s, 12H), 3.92 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 8H), 6.65–6.69 (m, 4H), 6.89–6.94 (m, 4H), 7.01 (d, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, 4H), 7.04 (d, $^3J_{HH}$ = 3.5 Hz, 4H), 7.29–7.34 (m, 8H), 7.41–7.48 (m, 8H), 7.61–7.64 (m, 8H), 7.67–7.71 (m, 8H).

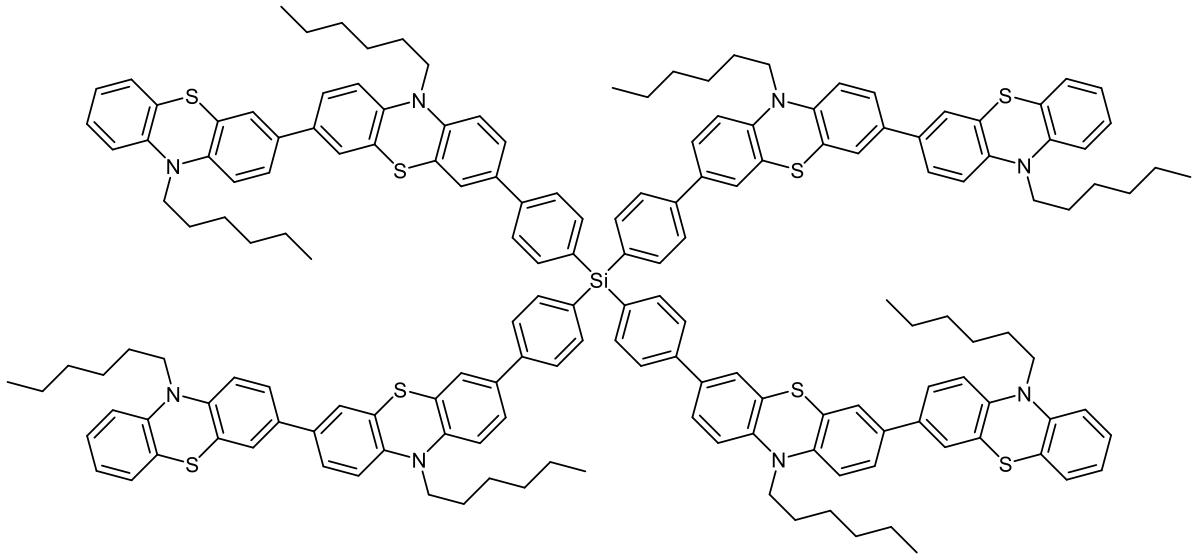
^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 15.4 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.6 (CH_2), 27.9 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.3 (CH_2), 116.6 (CH), 116.7 (CH), 123.1 (CH), 124.7 (CH), 125.3 (CH), 125.8 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 130.6 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 137.9 (CH), 139.4 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 142.3 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1844.880 ([M]$^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (w), 2918 (w), 2853 (w), 1595 (w), 1499 (w), 1458 (s), 1402 (w), 1377 (w), 1358 (w), 1333 (w), 1300 (w), 1261 (m), 1248 (m), 1209 (w), 1192 (w), 1161 (w), 1107 (m), 1051 (w), 1016 (m), 878 (w), 793 (s), 721 (m), 710 (m), 691 (w), 675 (w), 656 (m).

EA ber. für $C_{116}H_{112}N_4S_8Si$ [1846.8]: C 75.44, H 6.11, N 3.03, S 13.89; gef.: C 75.18, H 5.96, N 2.75, S 13.69.

5.3.15 Tetrakis(4-(10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-[3,3'-biphenothiazin]-7-yl)phenyl)silan (15n)



$C_{168}H_{172}N_8S_8Si$

[2587.85]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 5:1 → 2:1) und anschließender Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 279 mg (0.108 mmol, 54 %) von **15n** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 175–176 °C.

$\mathbf{R_f}$ (Petrolether/Dichlormethan 2:1) = 0.47.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.83–0.92 (m, 24H), 1.25–1.37 (m, 32H), 1.42–1.52 (m, 16H), 1.75–1.87 (m, 16H), 3.85–3.98 (m, 16H), 6.84–6.88 (m, 4H), 6.93 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.1 Hz, 4H), 6.94–6.99 (m, 8H), 7.01 (d, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, 4H), 7.09 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 4H), 7.11 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 4H), 7.31–7.39 (m, 16H), 7.43–7.48 (m, 8H), 7.61–7.65 (m, 8H), 7.67–7.71 (m, 8H).

^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 14.5 (CH_3), 23.7 (CH_2), 23.7 (CH_2), 27.6 (CH_2), 27.6 (CH_2), 27.9 (CH_2), 28.0 (CH_2), 32.6 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.1 (CH_2), 48.2 (CH_2), 116.5 (CH), 116.6 (CH), 123.2 (CH), 125.8 (CH), 125.8 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 133.8 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 137.9 (CH), 142.3 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}), 145.8 (C_{quart}), 146.4 (C_{quart}); drei C_{quart}-Signale und zwei CH-Signale sind nicht aufgelöst (Signalüberlagerung).

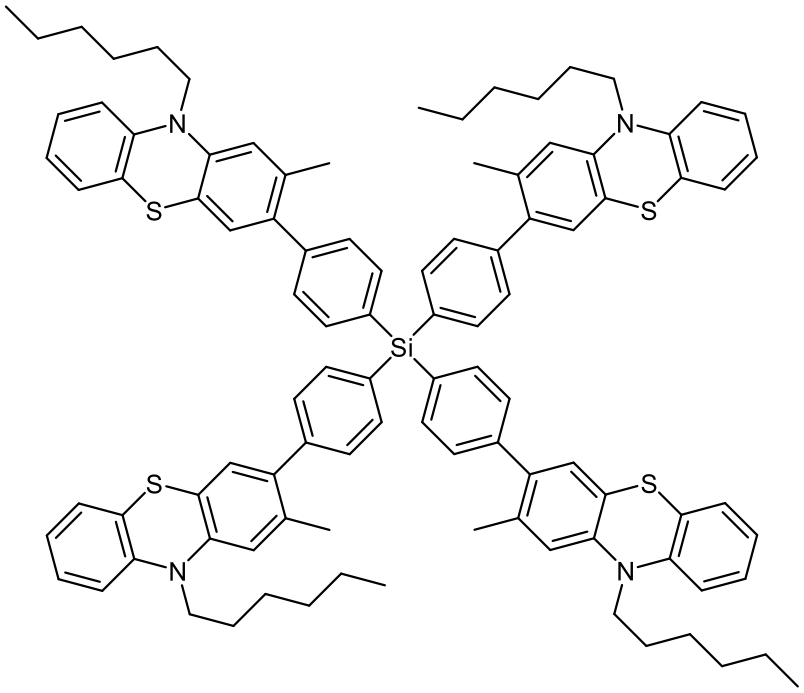
^{29}Si-NMR (119 MHz, THF-d_8): δ 14.3.

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 2586.462 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (w), 2926 (w), 2853 (w), 1597 (w), 1576 (w), 1456 (s), 1408 (w), 1377 (w), 1331 (w), 1240 (m), 1192 (w), 1134 (w), 1107 (m), 1057 (w), 1040 (w), 1016 (w), 872 (w), 802 (m), 745 (m), 721 (m), 710 (m), 658 (w), 617 (w).

EA ber. für $C_{168}H_{172}N_8S_8Si$ [2587.9]: C 77.97, H 6.70, N 4.33, S 9.91; gef.: C 78.25, H 6.45, N 3.98, S 9.86.

5.3.16 Tetrakis(4-(10-hexyl-2-methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (15o)



$C_{100}H_{104}N_4S_4Si$

[1518.29]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 2:1) und anschließender Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 343 mg (0.226 mmol, 75 %) von **15o** in Form eines blassgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 156–157 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 5:1) = 0.18.

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 0.84–0.92 (m, 12H), 1.27–1.38 (m, 16H), 1.43–1.52 (m, 8H), 1.77–1.86 (m, 8H), 2.27 (s, 12H), 3.93 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 8H), 6.84–6.87 (m, 8H), 6.94 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 4H), 7.02 (s, 4H), 7.07–7.14 (m, 8H), 7.36–7.38 (m, 8H), 7.69–7.73 (m, 8H).

^{13}C-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 14.4 (CH_3), 20.8 (CH_3), 23.6 (CH_2), 27.5 (CH_2), 27.9 (CH_2), 32.5 (CH_2), 48.0 (CH_2), 116.4 (CH), 118.2 (CH), 123.0 (CH), 123.0 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 133.5 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 136.9 (C_{quart}), 137.2 (CH), 143.5 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}).

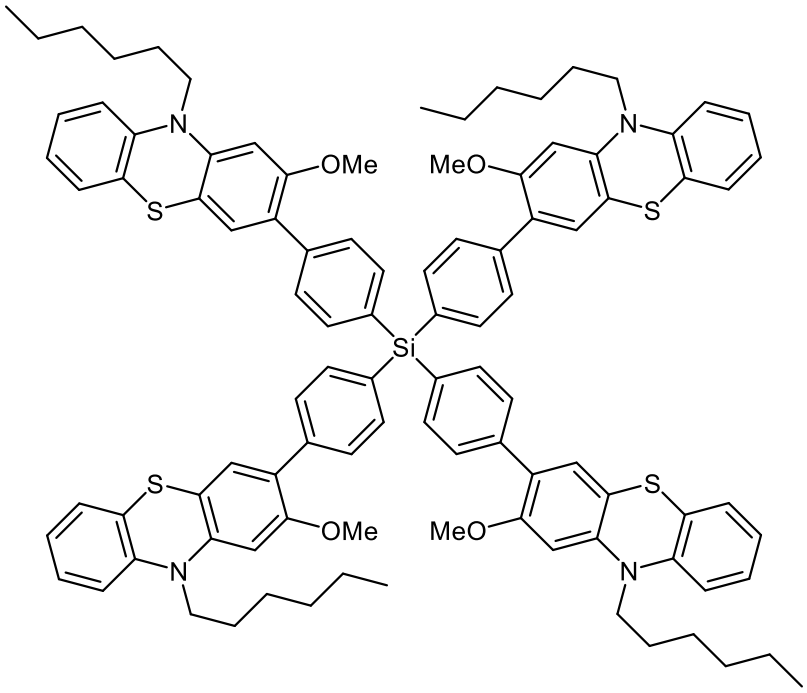
MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1516.775 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3057 (w), 3013 (w), 2953 (w), 2924 (w), 2855 (w), 1597 (w), 1574 (w), 1504 (w), 1487 (w), 1460 (s), 1443 (m), 1400 (m), 1377 (m), 1325 (m), 1294 (m), 1254 (m), 1236 (m),

1192 (m), 1134 (w), 1103 (m), 1040 (w), 1018 (w), 926 (w), 887 (w), 849 (w), 827 (m), 795 (w), 746 (s), 712 (m), 687 (s), 656 (m), 602 (m).

EA ber. für $C_{100}H_{104}N_4S_4Si$ [1518.3]: C 79.11, H 6.90, N 3.69, S 8.45; gef.: C 79.15, H 7.02, N 3.51, S 8.47.

5.3.17 Tetrakis(4-(10-hexyl-2-methoxy-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (15p)



$C_{100}H_{104}N_4O_4S_4Si$

[1582.28]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 2:1) und anschließender Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 335 mg (0.212 mmol, 68 %) von **15p** in Form eines blassgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 126–128 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 5:1) = 0.28.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.85–0.93 (m, 12H), 1.27–1.38 (m, 16H), 1.49 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 8H), 1.84 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 8H), 3.79 (s, 12H), 3.96 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 8H), 6.66 (s, 4H), 6.87 (t, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 4H), 6.95 (d, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, 4H), 7.07–7.14 (m, 12H), 7.53 (d, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 8H), 7.64 (d, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 8H).

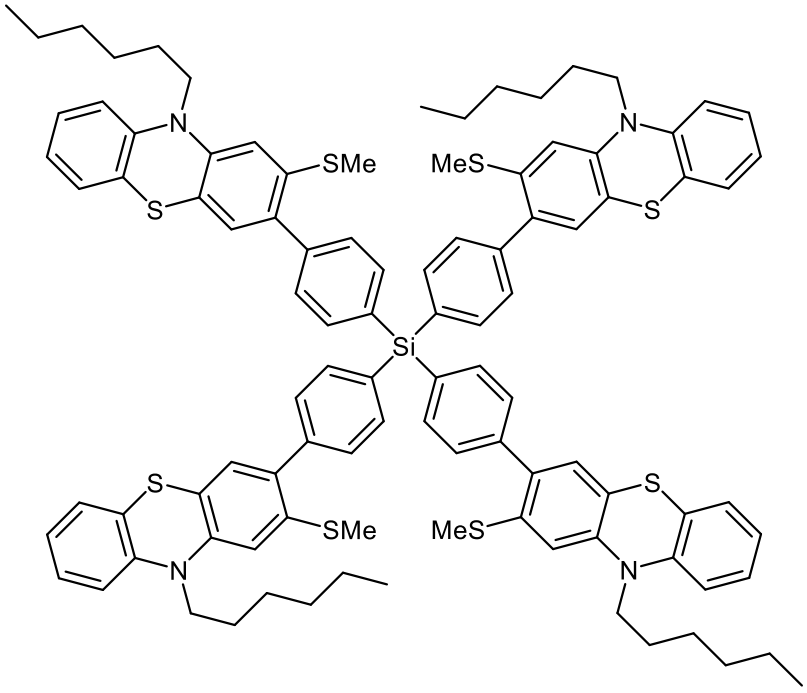
^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.7 (CH_2), 28.2 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.3 (CH_2), 56.2 (CH_3), 101.6 (CH), 116.6 (CH), 116.8 (C_{quart}), 123.3 (CH), 125.8 (C_{quart}), 126.8 (C_{quart}), 126.8 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 129.6 (CH), 133.5 (C_{quart}), 137.0 (CH), 140.3 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}), 147.3 (C_{quart}), 157.8 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1580.706 ([M]$^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2988 (m), 2959 (m), 2924 (m), 2901 (m), 1599 (w), 1574 (w), 1443 (m), 1404 (m), 1383 (m), 1329 (w), 1273 (m), 1254 (m), 1234 (m), 1206 (m), 1192 (m), 1177 (m), 1134 (w), 1103 (m), 1055 (s), 1038 (s), 1018 (m), 968 (w), 891 (w), 827 (m), 745 (m), 692 (m), 669 (m), 611 (m).

EA ber. für $C_{100}H_{104}N_4O_4S_4Si$ [1582.3]: C 75.91, H 6.63, N 3.54, S 8.10; gef.: C 76.21, H 6.57, N 3.27, S 8.08.

5.3.18 Tetrakis(4-(10-hexyl-2-(methylthio)-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (15q)



$C_{100}H_{104}N_4S_8Si$

[1646.53]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 2:1) und anschließender Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 314 mg (0.191 mmol, 64 %) von **15q** in Form eines blassgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 106–108 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 5:1) = 0.23.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.83–0.92 (m, 12H), 1.26–1.38 (m, 16H), 1.45–1.53 (m, 8H), 1.84 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 8H), 2.34 (s, 12H), 3.96 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 8H), 6.85–6.91 (m, 8H), 6.94–6.98 (m, 4H), 7.03 (s, 4H), 7.09 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 4H), 7.11–7.16 (m, 4H), 7.46 (d, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, 8H), 7.70 (d, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, 8H).

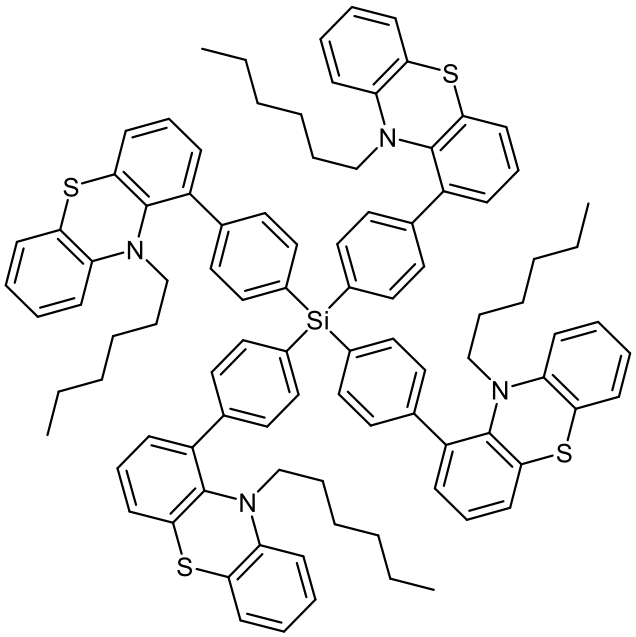
^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 16.7 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.7 (CH_2), 28.0 (CH_2), 32.7 (CH_2), 48.3 (CH_2), 114.9 (CH), 116.7 (CH), 122.8 (C_{quart}), 123.4 (CH), 126.0 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 129.4 (CH), 129.9 (CH), 134.1 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 137.1 (CH), 137.2 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1644.618 ([M]$^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (w), 2918 (w), 2870 (w), 1595 (w), 1570 (w), 1506 (w), 1458 (s), 1381 (w), 1323 (w), 1292 (w), 1250 (m), 1192 (w), 1134 (w), 1111 (m), 1086 (m), 1051 (w), 1038 (m), 1018 (w), 935 (w), 889 (w), 827 (m), 745 (s), 681 (m), 667 (w), 640 (m).

EA ber. für $C_{100}H_{104}N_4S_8Si$ [1646.5]: C 72.95, H 6.37, N 3.40, S 15.58; gef.: C 73.25, H 6.42, N 3.33, S 15.46.

5.3.19 Tetrakis(4-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-1-yl)phenyl)silan (15r)



$C_{96}H_{96}N_4S_4Si$

[1462.18]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 10:1) und anschließender Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 275 mg (0.188 mmol, 75 %) von **15r** in Form eines blassgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 120–121 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 5:1) = 0.20.

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 0.74 (t, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 12H), 0.98–1.16 (m, 16H), 1.18–1.29 (m, 8H), 1.34–1.49 (m, 8H), 3.17–3.31 (m, 8H), 6.88–7.02 (m, 8H), 7.02–7.29 (m, 20H), 7.55 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 8H), 7.87 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 8H).

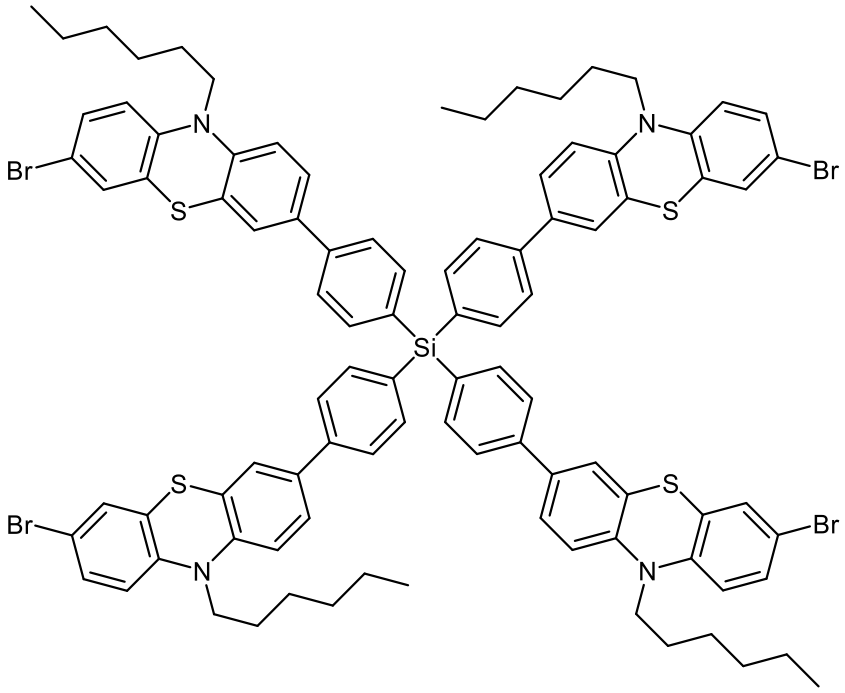
^{13}C-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 14.4 (CH_3), 23.4 (CH_2), 27.1 (CH_2), 29.6 (CH_2), 32.3 (CH_2), 54.1 (CH_2), 119.3 (CH), 123.9 (CH), 124.5 (CH), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 129.1 (CH), 130.4 (C_{quart}), 131.1 (CH), 133.9 (C_{quart}), 134.0 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 137.6 (CH), 143.7 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1460.756 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3059 (w), 3013 (w), 2953 (w), 2926 (w), 2855 (w), 1595 (w), 1568 (w), 1537 (w), 1476 (m), 1466 (m), 1445 (m), 1427 (s), 1385 (m), 1331 (w), 1283 (w), 1261 (w), 1240 (w), 1223 (w), 1196 (w), 1148 (w), 1130 (w), 1111 (m), 1074 (w), 1040 (w), 1016 (w), 955 (w), 928 (w), 907 (w), 833 (w), 814 (w), 777 (m), 746 (s), 725 (m), 704 (s), 683 (m), 610 (w).

EA ber. für $C_{96}H_{96}N_4S_4Si$ [1462.2]: C 78.86, H 6.62, N 3.83, S 8.77; gef.: C 79.08, H 6.95, N 3.60, S 8.41.

5.3.20 Tetrakis(4-(7-brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (16)



$C_{96}H_{92}Br_4N_4S_4Si$

[1777.76]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 1.17 g (0.800 mmol, 1.00 Äq.) Tetrakis(4-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)silan (**15c**) in 8.00 mL wasserfreiem THF gelöst. Anschließend wurden in einer Portion 570 mg (3.20 mmol, 4.00 Äq.) *N*-Bromsuccinimid zugegeben und die Reaktionsmischung bei 20 °C 18 h lang gerührt. Schließlich wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt daraufhin erst mit 50.0 mL destilliertem Wasser, dann mit 50.0 mL Ethanol und abschließend mit 50.0 mL Methanol gewaschen. Es konnten 1.41 g (0.793 mmol, 99 %) von **16** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 200–202 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 5:1) = 0.20.

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 0.81–0.95 (m, 12H), 1.22–1.40 (m, 16H), 1.40–1.53 (m, 8H), 1.74–1.86 (m, 8H), 3.90 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 8H), 6.81–6.90 (m, 4H), 7.03 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 4H), 7.21–7.32 (m, 8H), 7.39–7.52 (m, 8H), 7.58–7.65 (m, 8H), 7.65–7.73 (m, 8H).

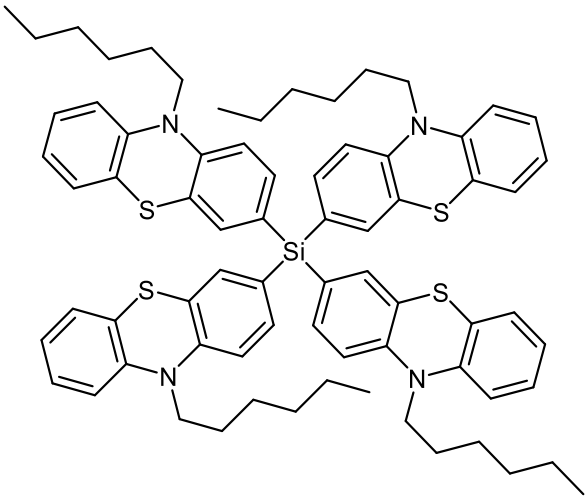
^{13}C-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.5 (CH_2), 27.8 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.3 (CH_2), 115.2 (C_{quart}), 117.0 (CH), 117.9 (CH), 125.7 (C_{quart}), 126.6 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 128.1 (C_{quart}), 130.4 (CH), 130.9 (CH), 133.8 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 137.9 (CH), 142.2 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) m/z: 1776.309 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2957 (w), 2918 (w), 2853 (w), 1593 (w), 1460 (s), 1404 (w), 1391 (m), 1354 (m), 1285 (w), 1267 (m), 1240 (m), 1184 (w), 1142 (w), 1109 (m), 1015 (w), 885 (w), 870 (w), 800 (s), 716 (m), 691 (w), 648 (s).

EA ber. für $C_{96}H_{92}Br_4N_4S_4Si$ [1777.8]: C 64.86, H 5.22, N 3.15, S 7.21; gef.: C 65.14, H 5.37, N 3.14, S 7.31.

5.3.21 Tetrakis(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)silan (17a)



$C_{72}H_{80}N_4S_4Si$

[1157.78]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 870 mg (2.40 mmol, 4.80 Äq.) 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7c**) in 12.00 mL wasserfreiem 1,4-Dioxan gelöst. 1.38 mL (2.20 mmol, 4.40 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium wurden tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung bei 20 °C 30 min lang gerührt. Anschließend wurden 57.0 µL (0.500 mmol, 1.00 Äq.) Tetrachlorsilan zugegeben und bei 100 °C 18 h lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 100:1 → 5:1) gereinigt. Es konnten 86.8 mg (0.0750 mmol, 15 %) von **17a** in Form eines blassgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 102–104 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 5:1) = 0.22.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.83–0.92 (m, 12H), 1.26–1.36 (m, 16H), 1.40–1.49 (m, 8H), 1.75–1.83 (m, 8H), 3.88 (t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 8H), 6.85 (td, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.1 Hz, 4H), 6.93 (t, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, 8H), 7.02 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 4H), 7.07–7.13 (m, 4H), 7.20 (d, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 4H), 7.26 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 4H).

^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.6 (CH_2), 27.9 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.2 (CH_2), 116.0 (CH), 116.5 (CH), 123.4 (CH), 125.4 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (C_{quart}), 135.4 (CH), 136.6 (CH), 146.0 (C_{quart}), 147.9 (C_{quart}).

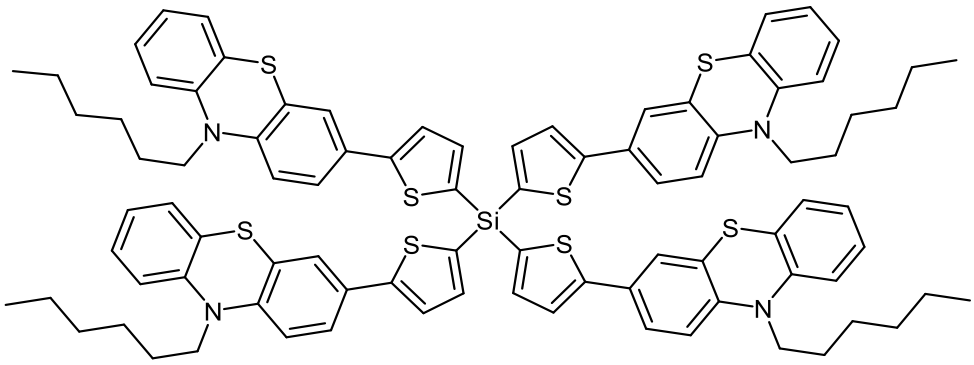
^{29}Si-NMR (119 MHz, THF-d_8): δ 15.2.

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1156.478 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (w), 2928 (w), 2847 (w), 1591 (w), 1568 (m), 1487 (w), 1452 (s), 1371 (w), 1337 (m), 1315 (w), 1298 (w), 1281 (m), 1261 (m), 1248 (s), 1236 (m), 1221 (m), 1198 (m), 1171 (m), 1155 (m), 1125 (s), 1103 (s), 1038 (m), 901 (w), 870 (w), 854 (w), 808 (m), 799 (m), 741 (s), 685 (m), 656 (m), 604 (m).

EA ber. für $C_{72}H_{80}N_4S_4Si$ [1157.8]: C 74.69, H 6.97, N 4.84, S 11.08; gef.: C 74.32, H 6.95, N 4.44, S 11.35.

5.3.22 Tetrakis(5-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)thiophen-2-yl)silan (17b)



$C_{88}H_{88}N_4S_8Si$

[1486.27]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 439 mg (1.20 mmol, 4.80 Äq.) 10-Hexyl-3-(thiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**9**) in 6.00 mL wasserfreiem 1,4-Dioxan gelöst. 0.690 mL (1.10 mmol, 4.40 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium wurden tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung bei 20 °C 30 min lang gerührt. Anschließend wurden 28.7 µL (0.250 mmol, 1.00 Äq.) Tetrachlorsilan zugegeben und bei 100 °C 18 h lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 6:1 → 2:1) und durch Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 114 mg (0.0767 mmol, 31 %) von **17b** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 166–168 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 5:1) = 0.17.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.81–0.93 (m, 12H), 1.23–1.34 (m, 16H), 1.44 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 8H), 1.78 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 8H), 3.88 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 8H), 6.87 (t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 4H), 6.89–6.95 (m, 8H), 7.07 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 4H), 7.09–7.13 (m, 4H), 7.38–7.55 (m, 16H).

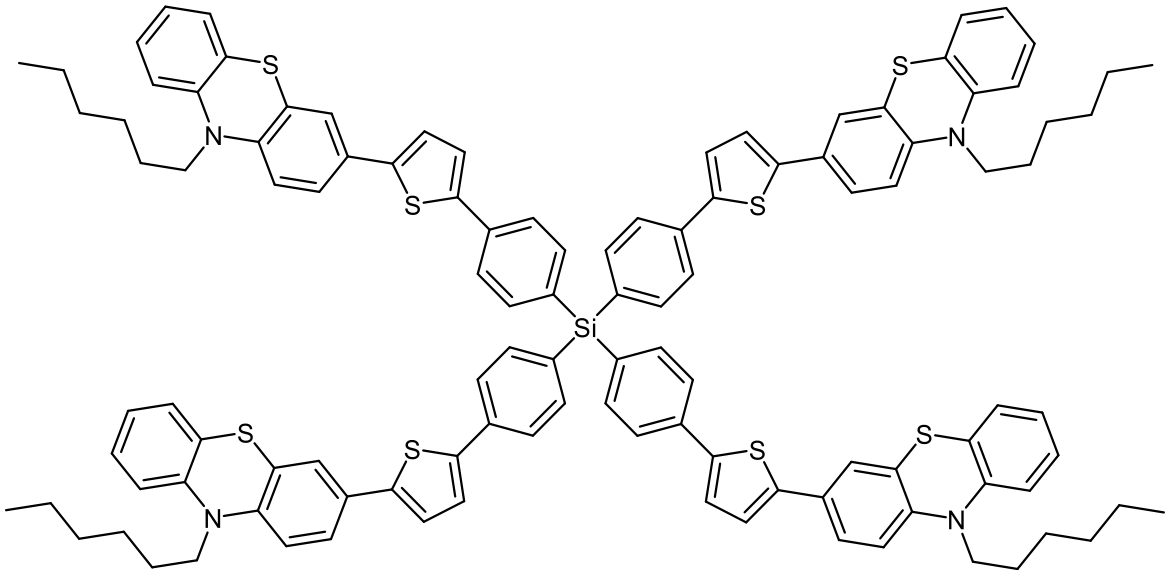
^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.5 (CH_2), 27.9 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.2 (CH_2), 116.6 (CH), 116.6 (CH), 123.4 (CH), 124.9 (CH), 125.4 (C_{quart}), 125.4 (CH), 126.1 (CH), 126.7 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.2 (CH), 129.6 (C_{quart}), 132.8 (C_{quart}), 140.6 (CH), 146.1 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}), 152.8 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1484.746 ([M]$^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2988 (s), 2943 (m), 2901 (s), 1485 (w), 1460 (m), 1443 (w), 1425 (m), 1406 (m), 1381 (m), 1335 (w), 1231 (m), 1103 (m), 1057 (s), 1028 (m), 1011 (m), 970 (w), 922 (w), 891 (w), 872 (m), 800 (m), 745 (m), 698 (m).

EA ber. für $C_{88}H_{88}N_4S_8Si$ [1486.3]: C 71.12, H 5.97, N 3.77, S 17.26; gef.: C 71.16, H 6.34, N 3.54, S 17.22.

5.3.23 Tetrakis(4-(5-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)thiophen-2-yl)phenyl)silan (17c)



$C_{112}H_{104}N_4S_8Si$

[1790.66]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 384 mg (1.05 mmol, 4.20 Äq.) 10-Hexyl-3-(thiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazin (**9**) in 7.50 mL wasserfreiem THF gelöst und auf –78 °C gekühlt. 0.720 mL (1.15 mmol, 4.60 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium wurden tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung bei –78 °C 30 min lang gerührt. Anschließend wurden 0.145 mL (1.30 mmol, 5.20 Äq.) Trimethylborat zugegeben, das Kühlbad entfernt und bei 20 °C 1 h lang gerührt. Danach wurden 163 mg (0.250 mmol, 1.00 Äq.) Tetrakis(4-bromphenyl)silan (**13**), 58.0 mg (50.0 µmol, 20 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0), 52.0 mg (1.30 mmol, 5.20 Äq.) Natriumhydroxid und 2.50 mL destilliertes Wasser zugegeben. Es wurde auf 100 °C erhitzt und 18 h lang gerührt. Schließlich wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden eingeengt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 6:1 → 1:1) und durch Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 274 mg (0.153 mmol, 61 %) von **17c** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 116–118 °C.

$\mathbf{R_f}$ (Petrolether/Dichlormethan 2:1) = 0.42.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.83–0.91 (m, 12H), 1.25–1.35 (m, 16H), 1.45 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 8H), 1.79 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 8H), 3.90 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 8H), 6.88 (td,

$^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.1 Hz, 4H), 6.91–6.96 (m, 8H), 7.09 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.5 Hz, 4H), 7.12 (ddd, $^{3}J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, 4H), 7.29 (d, $^{3}J_{HH}$ = 3.9 Hz, 4H), 7.40–7.46 (m, 12H), 7.61–7.67 (m, 8H), 7.67–7.73 (m, 8H).

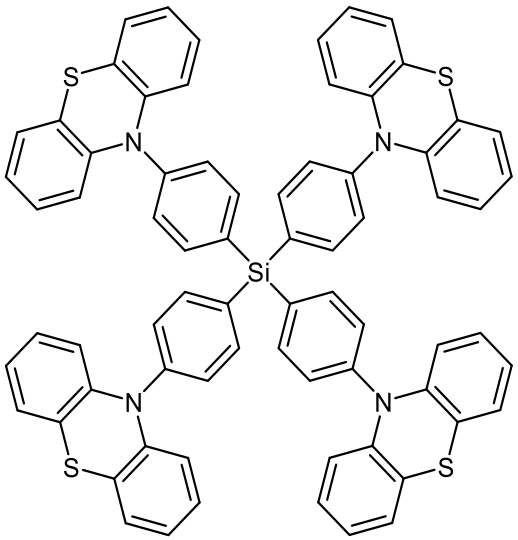
^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.6 (CH_2), 27.9 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.2 (CH_2), 116.6 (CH), 116.7 (CH), 123.4 (CH), 124.5 (CH), 124.9 (CH), 125.4 (C_{quart}), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 126.7 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 129.8 (C_{quart}), 134.1 (C_{quart}), 136.8 (C_{quart}), 138.0 (CH), 143.3 (C_{quart}), 144.3 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1788.928 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3061 (w), 3015 (w), 2947 (w), 2922 (w), 2851 (w), 1591 (m), 1578 (w), 1533 (w), 1508 (w), 1487 (w), 1468 (m), 1447 (s), 1402 (w), 1362 (w), 1331 (w), 1283 (w), 1269 (w), 1236 (m), 1225 (w), 1192 (w), 1165 (w), 1136 (w), 1111 (m), 1061 (w), 1038 (w), 1018 (w), 989 (w), 947 (w), 932 (w), 872 (w), 824 (w), 793 (s), 735 (s), 718 (m), 683 (w), 662 (m).

EA ber. für $C_{112}H_{104}N_4S_8Si$ [1790.7]: C 75.13, H 5.85, N 3.13, S 14.32; gef.: C 74.97, H 6.06, N 2.97, S 14.13.

5.3.24 Tetrakis(4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)phenyl)silan (18)



$C_{72}H_{48}N_4S_4Si$

[1125.53]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurden unter Stickstoffatmosphäre 510 mg (1.44 mmol, 4.80 Äq.) 10-(4-Bromphenyl)-10*H*-phenothiazin (**7s**) in 7.00 mL wasserfreiem 1,4-Dioxan gelöst. 0.825 mL (1.32 mmol, 4.40 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium wurden tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung bei 20 °C 30 min lang gerührt. Anschließend wurden 34.5 µL (0.300 mmol, 1.00 Äq.) Tetrachlorsilan zugegeben und bei 100 °C 18 h lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt durch Umkristallisation aus DMF gereinigt. Es konnten 188 mg (0.167 mmol, 56 %) von **18** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

Verbindung **18** ist literaturbekannt,[41] wurde hier jedoch nach einem alternativen Verfahren synthetisiert.

Smp.: 374–376 °C (Zersetzung).

R_f (Dichlormethan) = 0.10.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 6.56 (d, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, 8H), 6.88 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 8H), 6.96 (t, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 8H), 7.09 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 8H), 7.42 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 8H), 7.82 – 7.87 (m, 8H).

^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 119.6 (CH), 124.0 (CH), 124.6 (C_{quart}), 127.5 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 132.5 (C_{quart}), 139.1 (CH), 144.3 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) m/z: 1124.303 ($[M]^+$).

5.3.25 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV7 zur Synthese der tetrakis(phenothiazinyl)substituierten Derivate der Elemente der 4. Hauptgruppe (19) mittels BLEBS-Sequenz

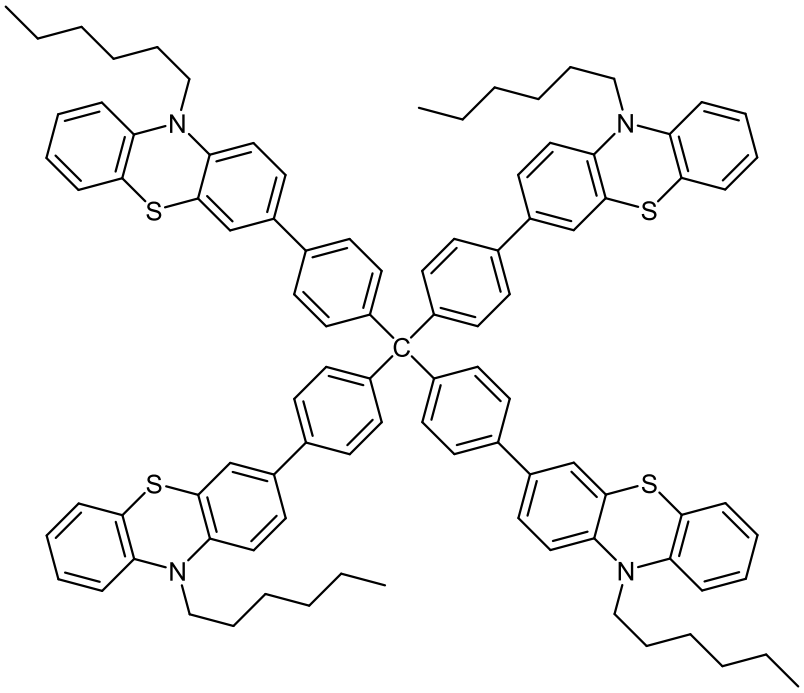
In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurde unter Stickstoffatmosphäre 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7c**) (4.20 Äq.) in 7.50 mL wasserfreiem THF gelöst und auf –78 °C gekühlt. *n*-Butyllithium (4.60 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) wurde tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung bei –78 °C 30 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (5.20 Äq.) zugegeben, das Kühlbad entfernt und bei 20 °C 1 h lang gerührt. Danach wurden das entsprechende Arylbromid (**14**) (1.00 Äq.), Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (20 mol%), Natriumhydroxid (5.20 Äq.) und 2.50 mL destilliertes Wasser zugegeben. Es wurde auf 100 °C erhitzt und 18 h lang gerührt. Schließlich wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden eingeengt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel und gegebenenfalls durch Umkristallisation gereinigt.

In Tabelle 17 sind die experimentellen Details aufgeführt.

Tabelle 17: Übersicht der Einwaagen und Ausbeuten für die Synthese der tetrakis(phenothiazinyl)substituierten Derivate der Elemente der 4. Hauptgruppe **19** mittels BLEBS-Sequenz.

Eintrag	3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin **(7c)** / mg (mmol)	Arylbromide **14** / mg (mmol)	Ausbeute **19** / mg (%)
1	380 (1.05)	**14a** 159 (0.25)	**19a** 196 (54)
2	380 (1.05)	**14b** 174 (0.25)	**19b** 198 (53)
3	380 (1.05)	**14c** 186 (0.25)	**19c** 298 (77)

5.3.26 Tetrakis(4-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)methan (19a)



$C_{97}H_{96}N_4S_4$

[1446.10]

Das Rohprodukt wurde nach **AV7** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Aceton 20:1 → Petrolether/Dichlormethan 10:1 → 0:1) gereinigt. Es konnten 196 mg (0.136 mmol, 54 %) von **19a** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 115–117 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 2:1) = 0.44.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.79–0.94 (m, 12H), 1.23–1.38 (m, 16H), 1.42–1.50 (m, 8H), 1.80 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 8H), 3.90 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 8H), 6.86 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 4H), 6.93 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 4H), 6.97 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 4H), 7.06–7.14 (m, 8H), 7.33–7.39 (m, 12H), 7.40 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 4H), 7.49 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 8H).

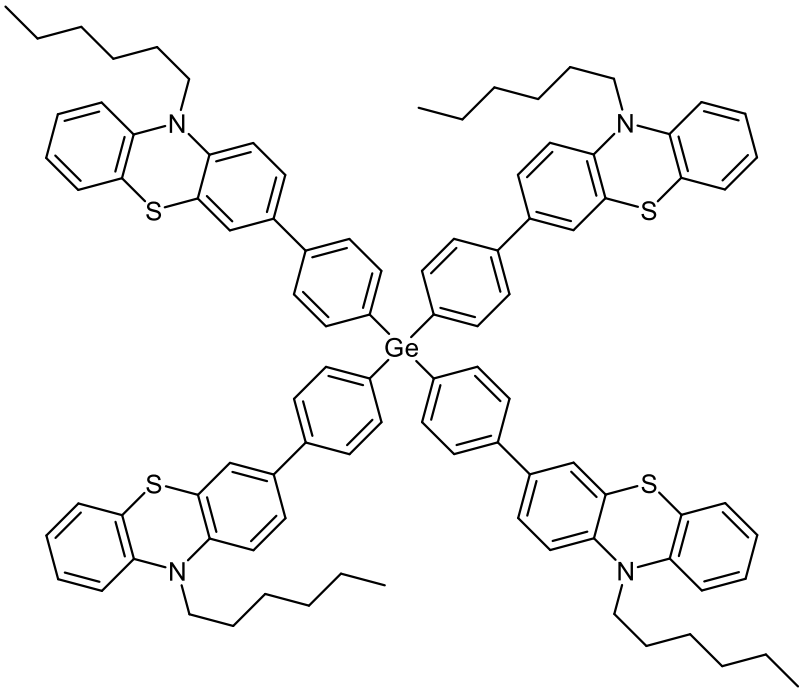
^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.6 (CH_2), 27.9 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.2 (CH_2), 65.2 (C_{quart}), 116.5 (CH), 116.6 (CH), 123.2 (CH), 125.7 (C_{quart}), 126.3 (CH), 126.4 (C_{quart}), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 132.5 (CH), 135.9 (C_{quart}), 138.7 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) m/z: 1445.004 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3059 (w), 2849 (w), 1601 (m), 1576 (m), 1487 (m), 1460 (s), 1443 (s), 1389 (w), 1358 (m), 1333 (m), 1292 (m), 1273 (m), 1250 (s), 1238 (m), 1225 (m), 1192 (m), 1161 (m), 1134 (m), 1107 (w), 1015 (w), 964 (w), 955 (w), 922 (w), 883 (w), 831 (m), 802 (s), 745 (s), 710 (m), 692 (m), 675 (w), 665 (w), 638 (w), 627 (m), 615 (m), 608 (m).

EA ber. für $C_{97}H_{96}N_4S_4$ [1446.1]: C 80.57, H 6.69, N 3.87, S 8.87; gef.: C 80.50, H 6.99, N 3.66, S 8.65.

5.3.27 Tetrakis(4-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)german (19b)



$C_{96}H_{96}N_4S_4Ge$

[1506.72]

Das Rohprodukt wurde nach **AV7** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Aceton 20:1 → Petrolether/Dichlormethan 10:1 → 0:1) und durch Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 198 mg (0.131 mmol, 53 %) von **19b** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 166–168 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 4:1) = 0.25.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.83–0.92 (m, 12H), 1.26–1.36 (m, 16H), 1.47 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 8H), 1.81 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 8H), 3.91 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 8H), 6.87 (td, $^3J_{HH}$ = 7.5, $^4J_{HH}$ = 1.1 Hz, 4H), 6.94 (d, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, 4H), 7.01 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 4H), 7.07–7.15 (m, 8H), 7.41 (d, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 4H), 7.44 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 4H), 7.58–7.68 (m, 16H).

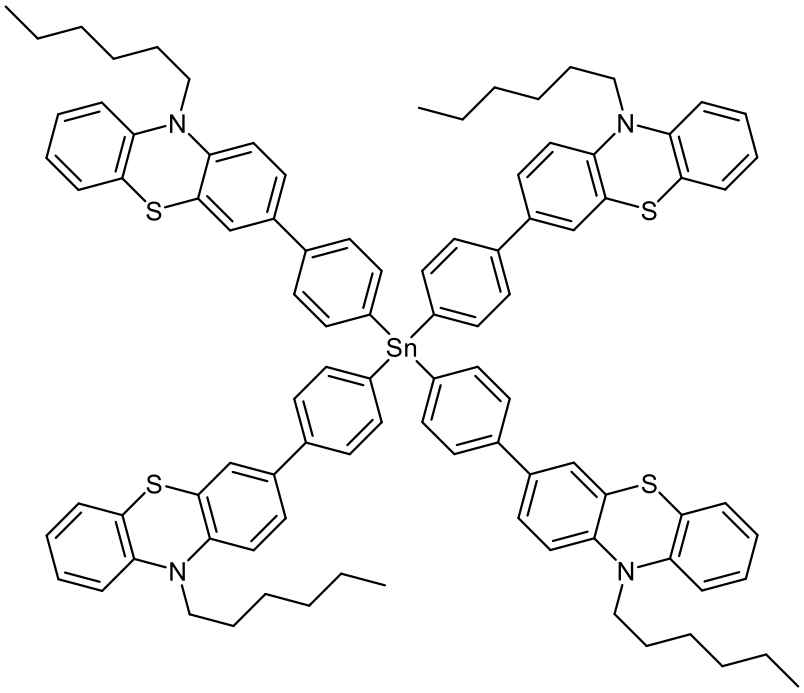
^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.6 (CH_2), 28.0 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.2 (CH_2), 116.5 (CH), 116.7 (CH), 123.3 (CH), 125.7 (C_{quart}), 126.4 (CH), 126.5 (C_{quart}), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 128.2 (CH), 129.3 (CH), 135.7 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 136.8 (CH), 142.0 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) m/z: 1506.875 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2961 (w), 2920 (w), 2901 (w), 2855 (w), 1595 (w), 1489 (w), 1466 (s), 1443 (m), 1406 (w), 1383 (w), 1362 (w), 1290 (w), 1269 (w), 1248 (m), 1190 (w), 1140 (w), 1096 (m), 1065 (w), 1053 (w), 1043 (w), 1015 (w), 804 (s), 746 (s), 714 (w), 702 (w).

EA ber. für $C_{96}H_{96}N_4S_4Ge$ [1506.72]: C 76.53, H 6.42, N 3.72, S 8.51; gef.: C 76.09, H 6.38, N 3.68, S 8.64.

5.3.28 Tetrakis(4-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)stannan (19c)



$C_{96}H_{96}N_4S_4Sn$

[1552.80]

Das Rohprodukt wurde nach **AV7** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Aceton 20:1 → Petrolether/Dichlormethan 10:1 → 0:1) und durch Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 298 mg (0.192 mmol, 77 %) von **19c** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 161–163 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 4:1) = 0.21.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.84–0.92 (m, 12H), 1.26–1.36 (m, 16H), 1.47 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 8H), 1.81 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 8H), 3.92 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 8H), 6.87 (td, $^3J_{HH}$ = 7.4, $^4J_{HH}$ = 1.1 Hz, 4H), 6.94 (d, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, 4H), 7.01 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 4H), 7.07–7.15 (m, 8H), 7.41 (d, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 4H), 7.44 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.5, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 4H), 7.61–7.65 (m, 8H), 7.68–7.73 (m, 8H).

^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.6 (CH_2), 28.0 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.2 (CH_2), 116.5 (CH), 116.7 (CH), 123.3 (CH), 125.7 (C_{quart}), 126.4 (CH), 126.5 (C_{quart}), 126.8 (CH), 127.5 (CH), 128.2 (CH), 136.2 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 138.6 (CH), 142.0 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}); ein CH-Signal ist nicht aufgelöst (Signalüberlagerung).

MS (MALDI-TOF) m/z: 1551.858 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955 (w), 2926 (w), 2851 (w), 1599 (w), 1576 (w), 1506 (w), 1485 (w), 1464 (s), 1443 (m), 1406 (w), 1362 (m), 1290 (w), 1269 (w), 1246 (m), 1186 (w), 1161 (w), 1140 (w), 1109 (w), 1080 (w), 1011 (w), 802 (s), 746 (s), 698 (w), 635 (w).

EA ber. für $C_{96}H_{96}N_4S_4Sn$ [1552.80]: C 74.26, H 6.23, N 3.61, S 8.26; gef.: C 74.12, H 6.16, N 3.42, S 8.27.

5.3.29 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV8 zur Synthese der Bis(phenothiazinyl)silane 20

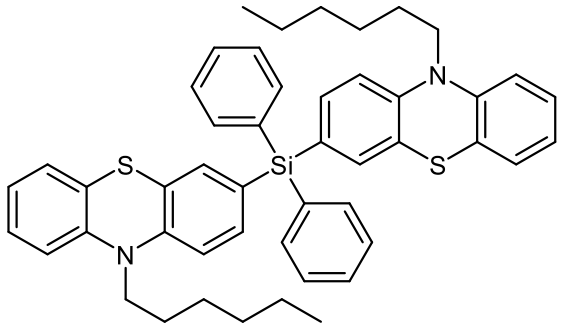
In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurde unter Stickstoffatmosphäre das entsprechende Phenothiazin (2.40 Äq.) in wasserfreiem THF (5.00 mL/mmol) gelöst und auf –78 °C gekühlt. *n*-Butyllithium (2.20 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) wurde tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung bei –78 °C 30 min lang gerührt. Anschließend wurde Dichlor(diphenyl)silan (1.00 Äq.) zugegeben, das Kühlbad entfernt und bei 20 °C 18 h lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

In Tabelle 18 sind die experimentellen Details aufgeführt.

Tabelle 18: Übersicht der Einwaagen und Ausbeuten für die Synthese der Bis(phenothiazinyl)silane **20**.

Eintrag	Phenothiazin / mg (mmol)	Dichlor(diphenyl)silan / µL (mmol)	Ausbeute **20** / mg (%)
1	**7c** 435 (1.20)	105 (0.500)	**20a** 295 (79)
2	**10** 295 (0.960)	84.0 (0.400)	**20b** 162 (51)
3	**9** 351 (0.960)	84.0 (0.400)	**20c** 175 (48)
4	**7g** 608 (1.20)	105 (0.500)	**20d** 462 (89)

5.3.30 Bis(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)diphenylsilan (20a)



$C_{48}H_{50}N_2S_2Si$

[747.15]

Das Rohprodukt wurde nach **AV8** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 9:1) gereinigt. Es konnten 295 mg (0.395 mmol, 79 %) von **20a** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 98–100 °C.

$\mathbf{R_f}$ (Petrolether/Dichlormethan 5:1) = 0.30.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.82–0.92 (m, 6H), 1.26–1.35 (m, 8H), 1.45 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 4H), 1.79 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 4H), 3.89 (t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 4H), 6.86 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H), 6.94 (t, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 4H), 7.02 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 2H), 7.11 (td, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2H), 7.21 (s, 2H), 7.27–7.31 (m, 2H), 7.34 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 4H), 7.36–7.42 (m, 2H), 7.52 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 4H).

^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.6 (CH_2), 27.9 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.1 (CH_2), 116.0 (CH), 116.6 (CH), 123.4 (CH), 125.5 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.20 (CH), 128.23 (C_{quart}), 128.8 (CH), 130.5 (CH), 135.5 (C_{quart}), 135.6 (CH), 136.7 (CH), 137.3 (CH), 146.0 (C_{quart}), 147.9 (C_{quart}).

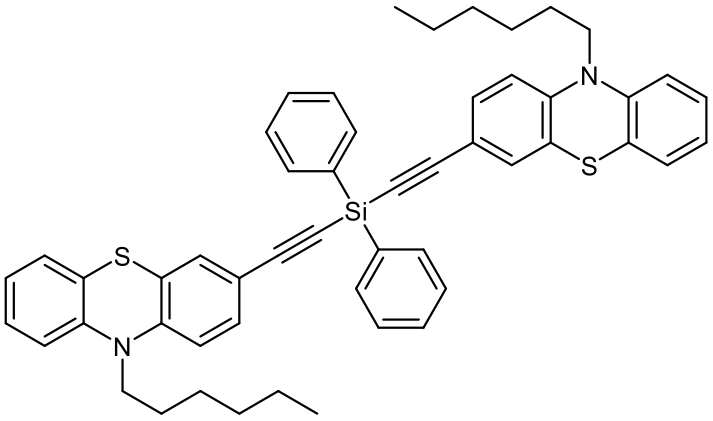
^{29}Si-NMR (119 MHz, THF-d_8): δ 14.7.

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 746.267 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3065 (w), 2947 (w), 2930 (w), 2849 (w), 1591 (w), 1566 (m), 1487 (w), 1456 (s), 1427 (m), 1371 (w), 1339 (m), 1317 (m), 1300 (w), 1283 (w), 1261 (m), 1244 (m), 1221 (m), 1198 (m), 1173 (m), 1161 (m), 1123 (m), 1103 (s), 1040 (w), 901 (w), 868 (w), 812 (m), 745 (s), 698 (s), 683 (m), 660 (m), 650 (w), 604 (w).

EA ber. für $C_{48}H_{50}N_2S_2Si$ [747.2]: C 77.16, H 6.75, N 3.75, S 8.58; gef.: C 77.39, H 6.96, N 3.69, S 8.47.

5.3.31 Bis((10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethinyl)diphenylsilan (20b)



$C_{52}H_{50}N_2S_2Si$

[795.19]

Das Rohprodukt wurde nach **AV8** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 10:1) gereinigt. Es konnten 162 mg (0.204 mmol, 51 %) von **20b** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 76–77 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 5:1) = 0.28.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.79–0.93 (m, 6H), 1.26–1.34 (m, 8H), 1.44 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 4H), 1.72–1.80 (m, 4H), 3.89 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 4H), 6.85–6.97 (m, 6H), 7.07 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2H), 7.12 (t, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2H), 7.31 (d, $^4J_{HH}$ = 1.9 Hz, 2H), 7.33–7.43 (m, 8H), 7.81 (d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 4H).

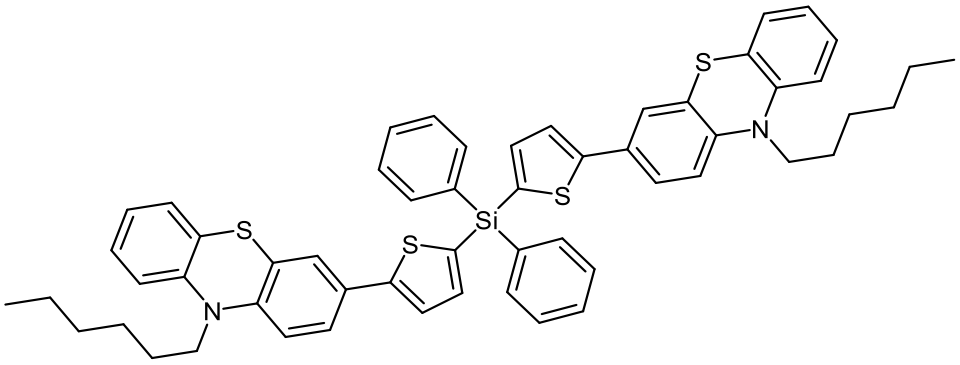
^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 23.6 (CH_2), 27.5 (CH_2), 27.8 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.2 (CH_2), 88.2 (C_{quart}), 109.4 (C_{quart}), 116.2 (CH), 116.9 (CH), 117.0 (C_{quart}), 123.8 (CH), 125.2 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 129.0 (CH), 131.0 (CH), 131.5 (CH), 132.5 (CH), 134.6 (C_{quart}), 135.8 (CH), 145.7 (C_{quart}), 147.5 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 794.469 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3067 (w), 3051 (w), 2953 (w), 2926 (w), 2853 (w), 2151 (m), 1597 (w), 1574 (w), 1491 (m), 1456 (s), 1445 (m), 1429 (m), 1396 (w), 1362 (w), 1333 (m), 1275 (w), 1246 (m), 1217 (w), 1188 (w), 1152 (w), 1134 (w), 1107 (m), 1040 (w), 1030 (w), 997 (w), 968 (w), 899 (m), 881 (m), 854 (m), 814 (m), 745 (s), 723 (s), 710 (s), 696 (s), 633 (m), 615 (m).

EA ber. für $C_{52}H_{50}N_2S_2Si$ [795.2]: C 78.54, H 6.34, N 3.52, S 8.06; gef.: C 78.24, H 6.33, N 3.26, S 7.91.

5.3.32 Bis(5-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)thiophen-2-yl)diphenylsilan (20c)



$C_{56}H_{54}N_2S_4Si$

[911.39]

Das Rohprodukt wurde nach **AV8** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 20:1 → 7:1) gereinigt. Es konnten 175 mg (0.192 mmol, 48 %) von **20c** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 87–89 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 5:1) = 0.32.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.83–0.94 (m, 6H), 1.24–1.36 (m, 8H), 1.40–1.51 (m, 4H), 1.78 (quint, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 4H), 3.90 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 4H), 6.87 (td, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.1 Hz, 2H), 6.90–6.96 (m, 4H), 7.07 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 2H), 7.09–7.14 (m, 2H), 7.31 (d, $^3J_{HH}$ = 3.6 Hz, 4H), 7.35–7.48 (m, 10H), 7.62–7.71 (m, 4H).

^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.5 (CH_2), 27.9 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.2 (CH_2), 116.6 (CH), 116.6 (CH), 123.4 (CH), 124.8 (CH), 125.3 (CH), 125.4 (C_{quart}), 126.0 (CH), 126.7 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 129.7 (C_{quart}), 131.1 (CH), 133.2 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 136.8 (CH), 140.6 (CH), 146.1 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 152.4 (C_{quart}).

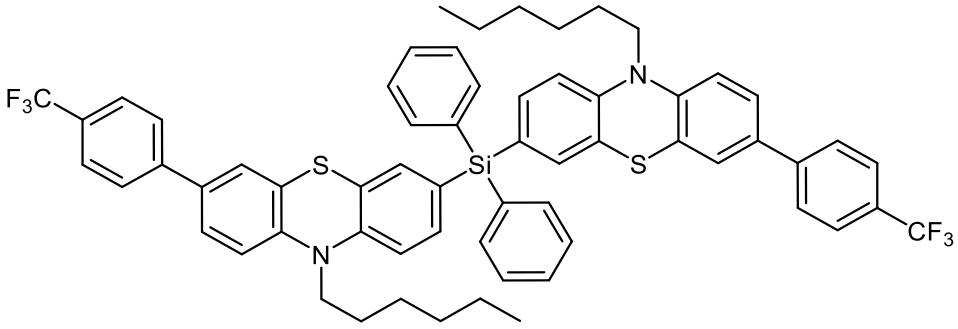
^{29}Si-NMR (119 MHz, THF-d_8): δ 24.5.

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 910.465 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2988 (m), 2972 (m), 2901 (m), 1522 (w), 1456 (s), 1425 (s), 1400 (w), 1379 (w), 1256 (w), 1246 (s), 1229 (w), 1200 (w), 1103 (w), 1076 (s), 1057 (m), 1007 (s), 970 (m), 800 (m), 779 (w), 745 (s), 692 (m), 656 (w).

EA ber. für $C_{56}H_{54}N_2S_4Si$ [911.4]: C 73.80, H 5.97, N 3.07, S 14.07; gef.: C 73.88, H 5.94, N 2.93, S 13.67.

5.3.33 Bis(10-hexyl-7-(4-(trifluormethyl)phenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)diphenylsilan (20d)



$C_{62}H_{56}F_6N_2S_2Si$

[1035.34]

Das Rohprodukt wurde nach **AV8** synthetisiert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan 20:1) gereinigt. Es konnten 462 mg (0.446 mmol, 89 %) von **20d** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 113–114 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 10:1) = 0.16.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 0.84–0.92 (m, 6H), 1.27–1.37 (m, 8H), 1.44–1.52 (m, 4H), 1.80–1.87 (m, 4H), 3.95 (t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 4H), 7.00 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 2H), 7.05 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 2H), 7.26 (d, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 2H), 7.32 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 2H), 7.34–7.38 (m, 4H), 7.38–7.44 (m, 4H), 7.49 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2H), 7.51–7.56 (m, 4H), 7.69 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 4H), 7.76 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 4H).

^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 14.5 (CH_3), 23.7 (CH_2), 27.6 (CH_2), 27.9 (CH_2), 32.6 (CH_2), 48.2 (CH_2), 116.1 (CH), 116.8 (CH), 124.8 (C_{quart}), 125.8 (q, $^1J_{CF}$ = 272 Hz, CF_3), 126.5 (C_{quart}), 126.6 (q, $^3J_{CF}$ = 3.7 Hz, CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (C_{quart}), 128.9 (CH), 129.6 (q, $^2J_{CF}$ = 32 Hz, C_{quart}), 130.6 (CH), 134.8 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 135.7 (CH), 136.9 (CH), 137.3 (CH), 144.8 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 147.5 (C_{quart}).

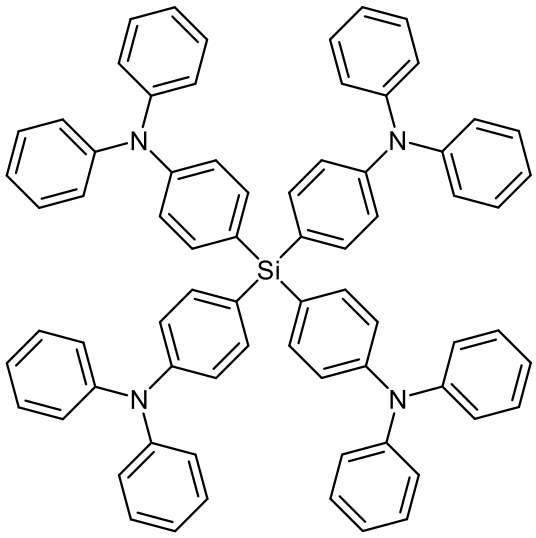
^{29}Si-NMR (119 MHz, THF-d_8): δ 14.7.

MS (MALDI-TOF) *m*/*z*: 1034.470 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (w), 2924 (w), 2855 (w), 1614 (w), 1601 (w), 1572 (w), 1539 (w), 1491 (w), 1462 (m), 1427 (w), 1381 (w), 1323 (s), 1279 (w), 1254 (m), 1190 (w), 1163 (m), 1109 (s), 1070 (m), 1038 (w), 1015 (m), 953 (s), 887 (w), 843 (m), 810 (m), 743 (w), 700 (m), 662 (w), 604 (w).

EA ber. für $C_{62}H_{56}F_6N_2S_2Si$ [1035.3]: C 71.93, H 5.45, N 2.71, S 6.19; gef.: C 72.08, H 5.44, N 2.50, S 6.48.

5.3.34 Tetrakis(4-(diphenylamino)phenyl)silan (21a)



$C_{72}H_{56}N_4Si$

[1005.35]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurden unter Stickstoffatmosphäre 467 mg (1.44 mmol, 4.80 Äq.) 4-Brom-*N*,*N*-diphenylanilin (**11**) in 7.00 mL wasserfreiem 1,4-Dioxan gelöst. 0.825 mL (1.32 mmol, 4.40 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium wurden tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung bei 20 °C 30 min lang gerührt. Anschließend wurden 34.5 µL (0.300 mmol, 1.00 Äq.) Tetrachlorsilan zugegeben und bei 100 °C 18 h lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 5:1 → 1:1) und durch Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 134 mg (0.133 mmol, 44 %) von **21a** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 327–329 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 5:1) = 0.23.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 6.94–7.03 (m, 16H), 7.04–7.10 (m, 16H), 7.18–7.24 (m, 16H), 7.37–7.43 (m, 8H).

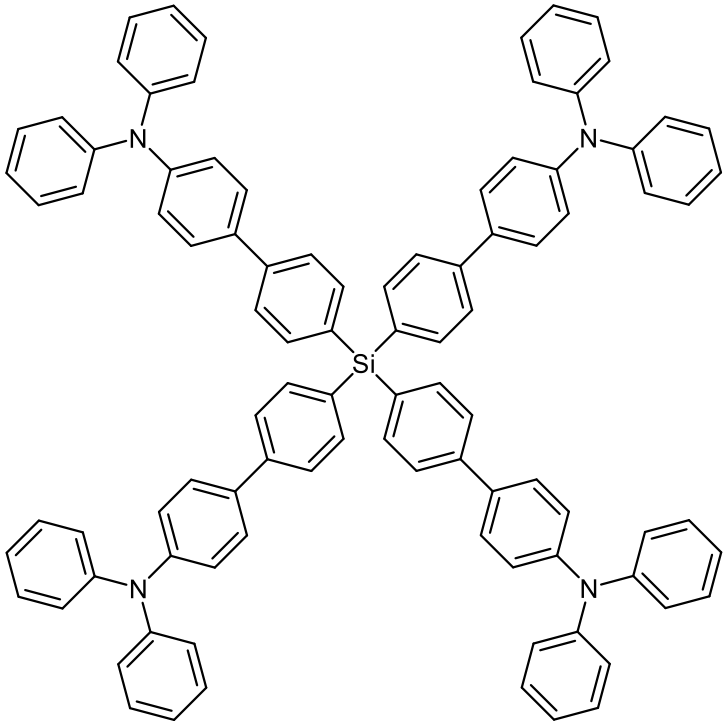
^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 122.8 (CH), 124.2 (CH), 125.9 (CH), 128.3 (C_{quart}), 130.2 (CH), 138.2 (CH), 148.4 (C_{quart}), 149.9 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) m/z: 1004.564 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3069 (w), 3005 (w), 2988 (w), 2972 (w), 2901 (w), 1584 (s), 1547 (w), 1487 (s), 1402 (w), 1325 (m), 1273 (s), 1254 (m), 1192 (m), 1182 (w), 1111 (s), 1076 (w), 1028 (w), 918 (w), 891 (w), 839 (w), 820 (m), 741 (s), 721 (w), 692 (s), 665 (s), 638 (w), 615 (m).

EA ber. für $C_{72}H_{56}N_4Si$ [1005.4]: C 86.02, H 5.61, N 5.57; gef.: C 86.10, H 5.57, N 5.30.

5.3.35 Tetrakis(4'-(diphenylamino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)silan (21b)



$C_{96}H_{72}N_4Si$

[1309.75]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurden unter Stickstoffatmosphäre 340 mg (1.05 mmol, 4.20 Äq.) 4-Brom-*N*,*N*-diphenylanilin (**11**) in 7.50 mL wasserfreiem THF gelöst und auf –78 °C gekühlt. 0.720 mL (1.15 mmol, 4.60 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium wurden tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung bei –78 °C 30 min lang gerührt. Anschließend wurden 0.145 mL (1.30 mmol, 5.20 Äq.) Trimethylborat zugegeben, das Kühlbad entfernt und bei 20 °C 1 h lang gerührt. Danach wurden 163 mg (0.250 mmol, 1.00 Äq.) Tetrakis(4-bromphenyl)silan (**13**), 58.0 mg (50.0 µmol, 20 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0), 52.0 mg (1.30 mmol, 5.20 Äq.) Natriumhydroxid und 2.50 mL destilliertes Wasser zugegeben. Es wurde auf 100 °C erhitzt und 18 h lang gerührt. Schließlich wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden eingeengt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 5:1 → 2:1) und durch Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 325 mg (0.248 mmol, 99 %) von **21b** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 165–167 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 5:1) = 0.12.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 7.00 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, 8H), 7.07–7.13 (m, 24H), 7.21–7.27 (m, 16H), 7.53–7.58 (m, 8H), 7.65 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, 8H), 7.70 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.2 Hz, 8H).

^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 124.0 (CH), 124.6 (CH), 125.6 (CH), 127.0 (CH), 128.7 (CH), 130.3 (CH), 133.7 (C_{quart}), 135.8 (C_{quart}), 137.9 (CH), 142.9 (C_{quart}), 148.7 (C_{quart}), 148.9 (C_{quart}).

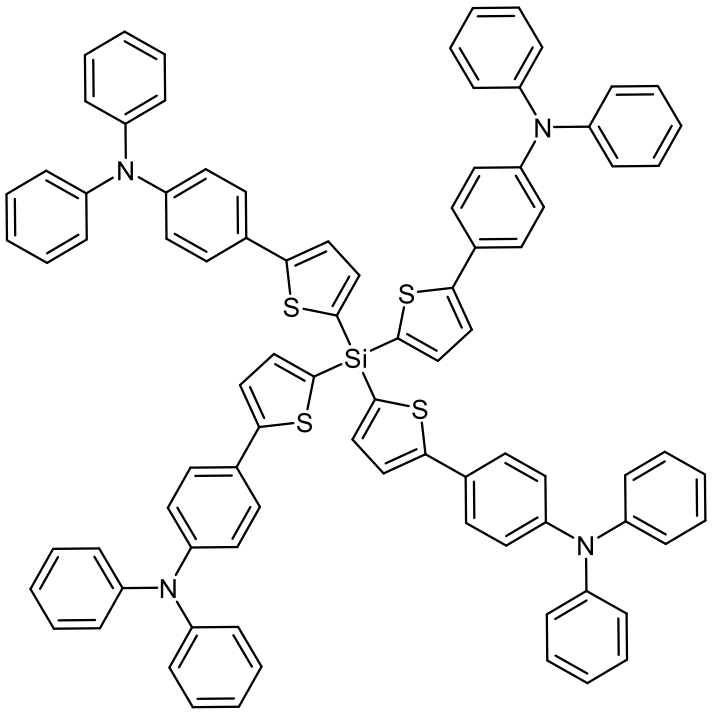
^{29}Si-NMR (119 MHz, THF-d_8): δ 14.4.

MS (MALDI-TOF) m/z: 1308.730 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3059 (w), 3032 (w), 1587 (m), 1516 (w), 1485 (s), 1387 (w), 1314 (w), 1271 (m), 1198 (w), 1177 (w), 1153 (w), 1111 (m), 1074 (w), 1028 (w), 1001 (w), 959 (w), 920 (w), 895 (w), 847 (w), 812 (m), 774 (w), 750 (m), 710 (m), 692 (s), 650 (m), 619 (w).

EA ber. für $C_{96}H_{72}N_4Si$ [1309.8]: C 88.04, H 5.54, N 4.28; gef.: C 87.74, H 5.64, N 4.22.

5.3.36 Tetrakis(5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)silan (21c)



$C_{88}H_{64}N_4S_4Si$

[1333.83]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurden unter Stickstoffatmosphäre 472 mg (1.44 mmol, 4.80 Äq.) *N*,*N*-Diphenyl-4-(thiophen-2-yl)anilin (**12**) in 7.00 mL wasserfreiem 1,4-Dioxan gelöst. 0.825 mL (1.32 mmol, 4.40 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium wurden tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung bei 20 °C 30 min lang gerührt. Anschließend wurden 34.5 µL (0.300 mmol, 1.00 Äq.) Tetrachlorsilan zugegeben und bei 100 °C 18 h lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, das Rohprodukt auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 5:1 → 1:1) und durch Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 312 mg (0.234 mmol, 78 %) von **21c** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 306–308 °C.

R_f (Petrolether/Dichlormethan 5:1) = 0.35.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 6.97–7.05 (m, 16H), 7.05–7.10 (m, 16H), 7.21–7.27 (m, 16H), 7.45 (d, $^3J_{HH}$ = 3.6 Hz, 4H), 7.48 (d, $^3J_{HH}$ = 3.6 Hz, 4H), 7.54–7.59 (m, 8H).

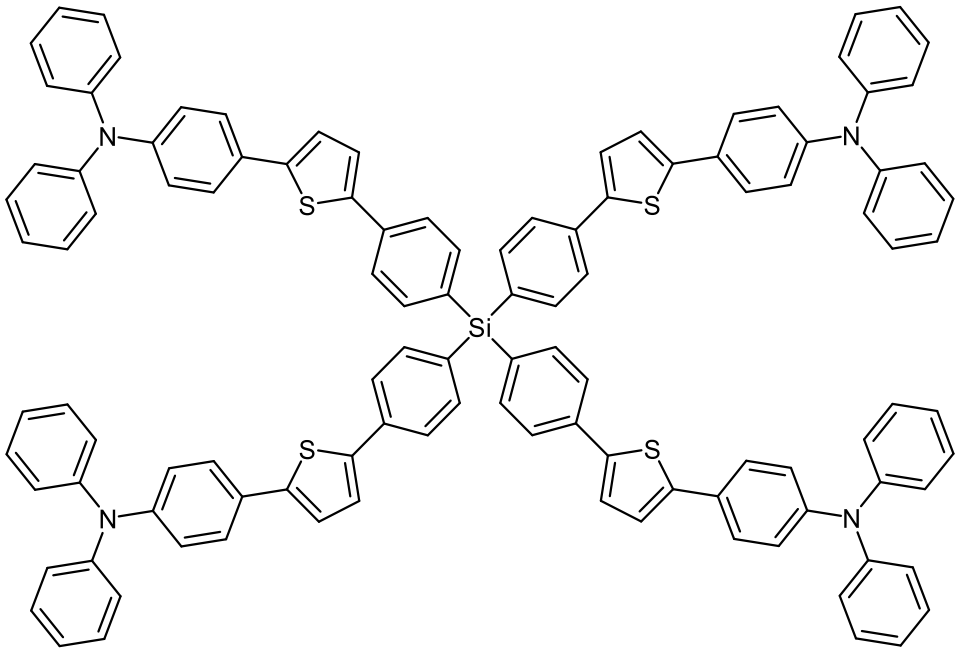
^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 124.2 (CH), 124.5 (CH), 124.8 (CH), 125.5 (CH), 127.9 (CH), 129.3 (C_{quart}), 130.3 (CH), 132.9 (C_{quart}), 140.6 (CH), 148.7 (C_{quart}), 148.9 (C_{quart}), 153.5 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) m/z: 1332.408 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3057 (w), 3032 (w), 1587 (m), 1560 (w), 1526 (w), 1489 (s), 1427 (m), 1323 (w), 1306 (w), 1287 (m), 1281 (m), 1261 (m), 1231 (w), 1192 (w), 1180 (w), 1155 (w), 1115 (w), 1080 (w), 995 (m), 949 (w), 885 (w), 833 (w), 808 (m), 768 (w), 748 (m), 723 (w), 694 (s), 673 (w), 640 (w), 615 (w).

EA ber. für $C_{88}H_{64}N_4S_4Si$ [1333.8]: C 79.24, H 4.84, N 4.20, S 9.61; gef.: C 79.55, H 4.76, N 4.08, S 9.52.

5.3.37 Tetrakis(4-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)phenyl)silan (21d)



$C_{112}H_{80}N_4S_4Si$

[1638.23]

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenkrohr mit Magnetrührstab wurden unter Stickstoffatmosphäre 344 mg (1.05 mmol, 4.20 Äq.) *N*,*N*-Diphenyl-4-(thiophen-2-yl)anilin (**12**) in 7.50 mL wasserfreiem THF gelöst und auf –78 °C gekühlt. 0.720 mL (1.15 mmol, 4.60 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium wurden tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung bei –78 °C 30 min lang gerührt. Anschließend wurden 0.145 mL (1.30 mmol, 5.20 Äq.) Trimethylborat zugegeben, das Kühlbad entfernt und bei 20 °C 1 h lang gerührt. Danach wurden 163 mg (0.250 mmol, 1.00 Äq.) Tetrakis(4-bromphenyl)silan (**13**), 58.0 mg (50.0 µmol, 20 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0), 52.0 mg (1.30 mmol, 5.20 Äq.) Natriumhydroxid und 2.50 mL destilliertes Wasser zugegeben. Es wurde auf 100 °C erhitzt und 18 h lang gerührt. Schließlich wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden eingeengt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (Petrolether/Dichlormethan 5:1 → 2:1) und durch Umkristallisation aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Dichlormethan gereinigt. Es konnten 335 mg (0.204 mmol, 82 %) von **21d** in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 166–168 °C.

$\mathbf{R_f}$ (Petrolether/Dichlormethan 2:1) = 0.30.

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8): δ 6.95–7.14 (m, 32H), 7.19–7.35 (m, 20H), 7.44 (d, $^{3}J_{HH}$ = 3.8 Hz, 4H), 7.54 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.3 Hz, 8H), 7.60–7.79 (m, 16H).

^{13}C-NMR (150 MHz, THF-d_8): δ 124.1 (CH), 124.5 (CH), 124.7 (CH), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 127.4 (CH), 129.5 (C_{quart}), 130.3 (CH), 134.1 (C_{quart}), 136.8 (C_{quart}), 138.0 (CH), 143.2 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}), 148.7 (C_{quart}).

MS (MALDI-TOF) m/z: 1636.698 ($[M]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3061 (w), 3026 (w), 1589 (m), 1537 (w), 1510 (w), 1487 (s), 1452 (m), 1393 (w), 1314 (m), 1271 (m), 1192 (w), 1177 (w), 1153 (w), 1109 (m), 1072 (w), 1061 (w), 1028 (w), 997 (w), 970 (w), 939 (w), 918 (w), 895 (w), 826 (m), 795 (m), 750 (m), 737 (m), 692 (s), 673 (m), 631 (m), 617 (m).

EA ber. für $C_{112}H_{80}N_4S_4Si$ [1638.2]: C 82.12, H 4.92, N 3.42, S 7.83; gef.: C 82.11, H 4.83, N 3.29, S 7.95.

6. NMR-Spektren

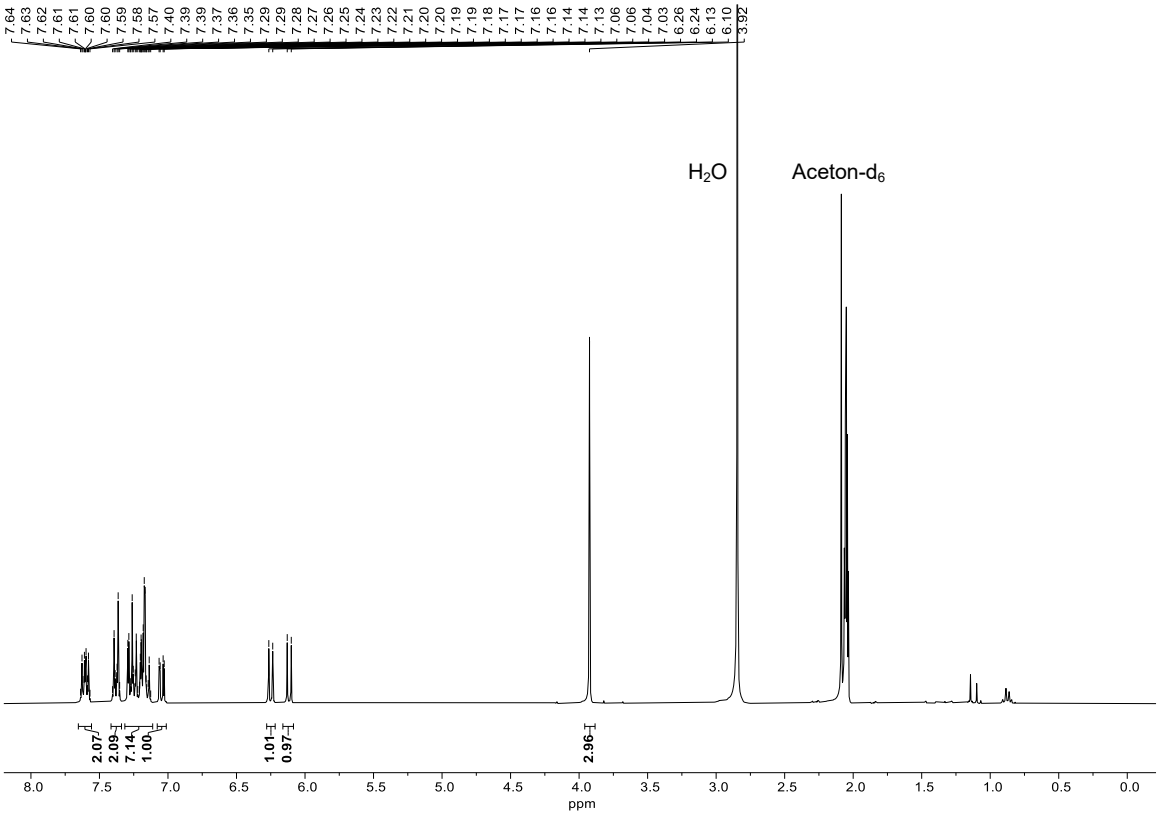


Abbildung 49: ^{1}H-NMR-Spektrum (Aceton-d$_6$, 300 MHz, *T* = 298 K) von **7f**.

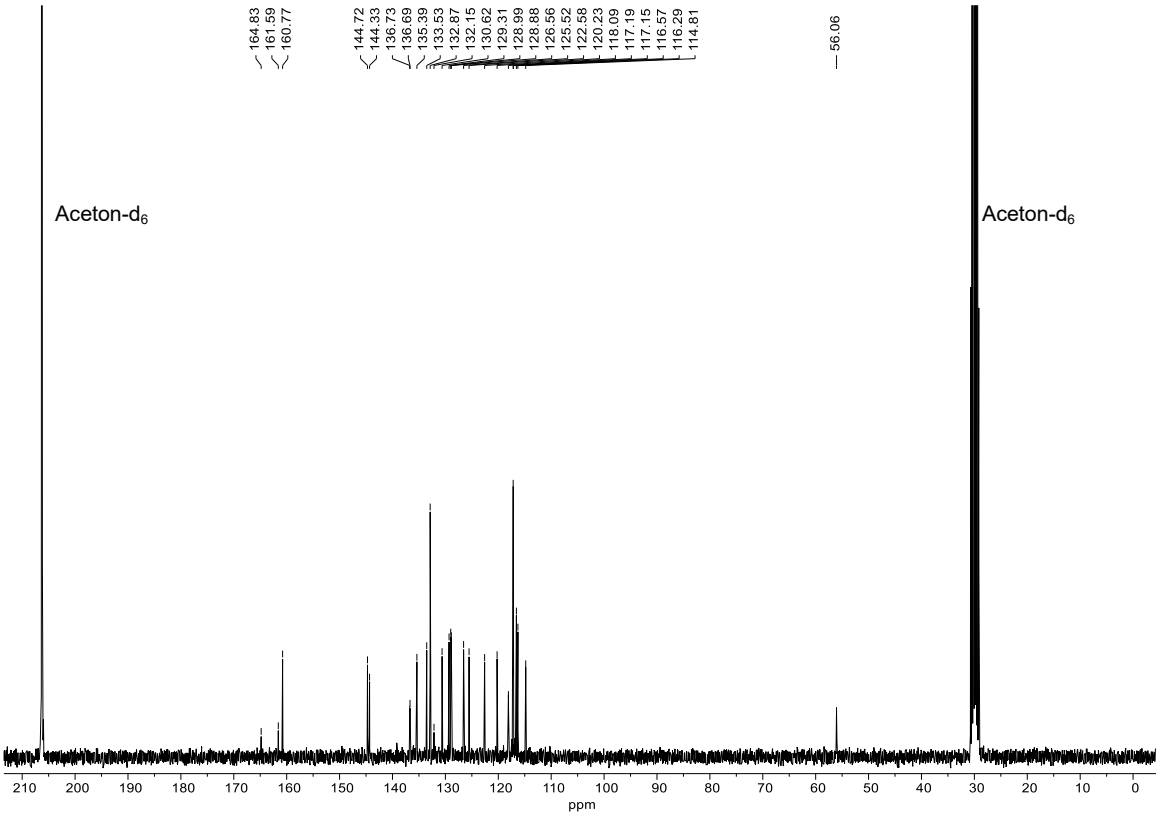


Abbildung 50: ^{13}C-NMR-Spektrum (Aceton-d$_6$, 75 MHz, *T* = 298 K) von **7f**.

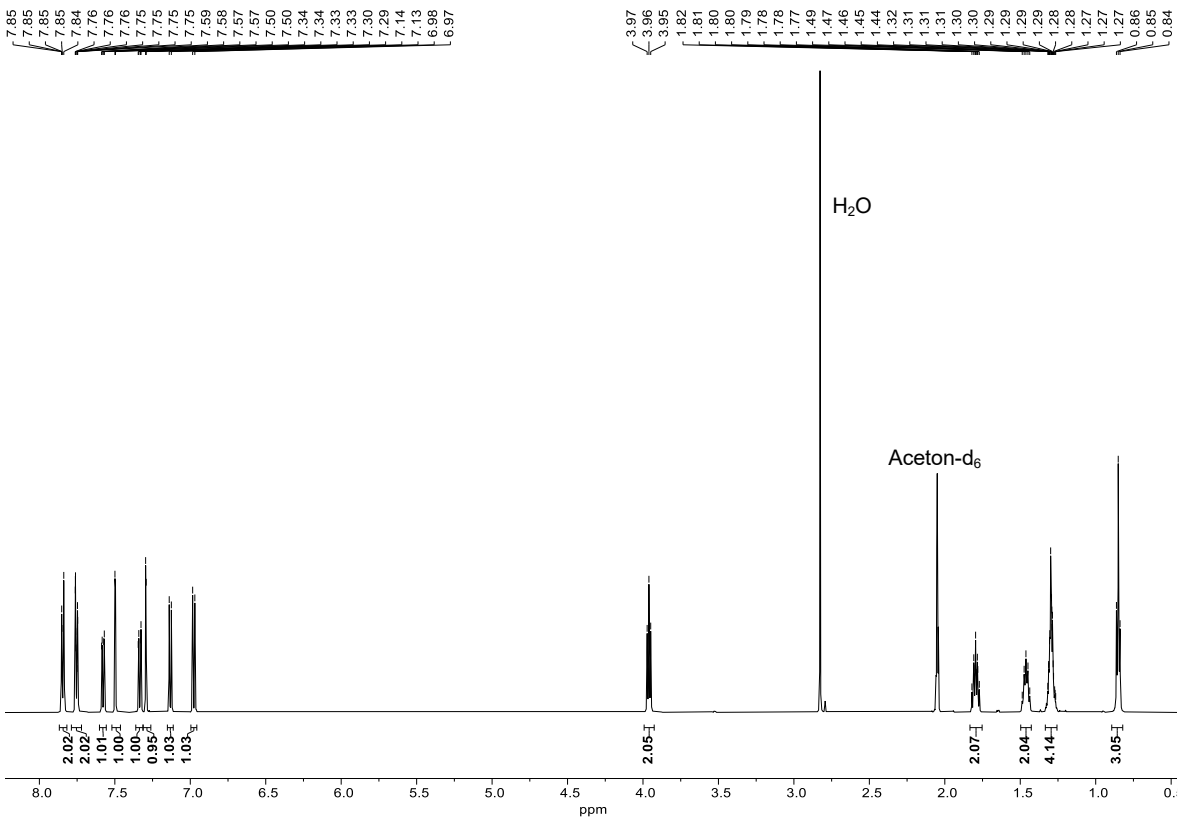


Abbildung 51: ^{1}H-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 600 MHz, *T* = 298 K) von **7g**.

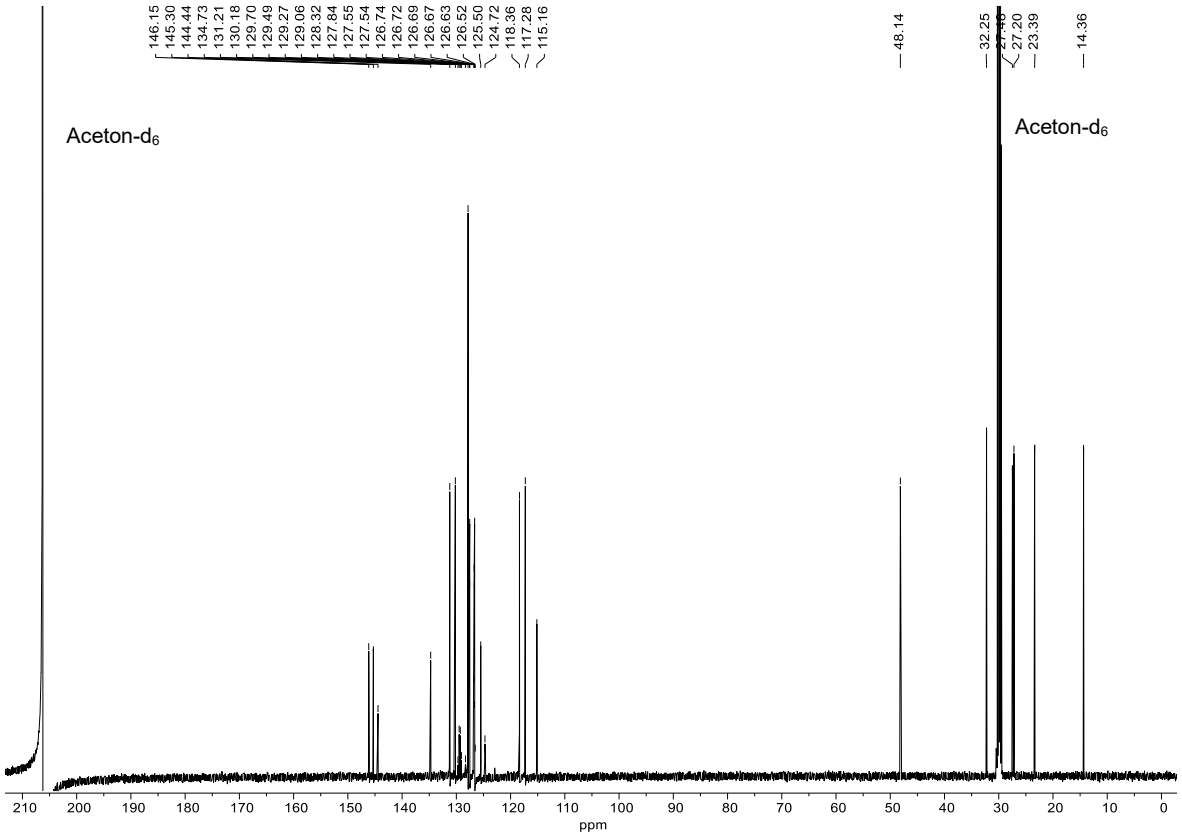


Abbildung 52: ^{13}C-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 150 MHz, *T* = 298 K) von **7g**.

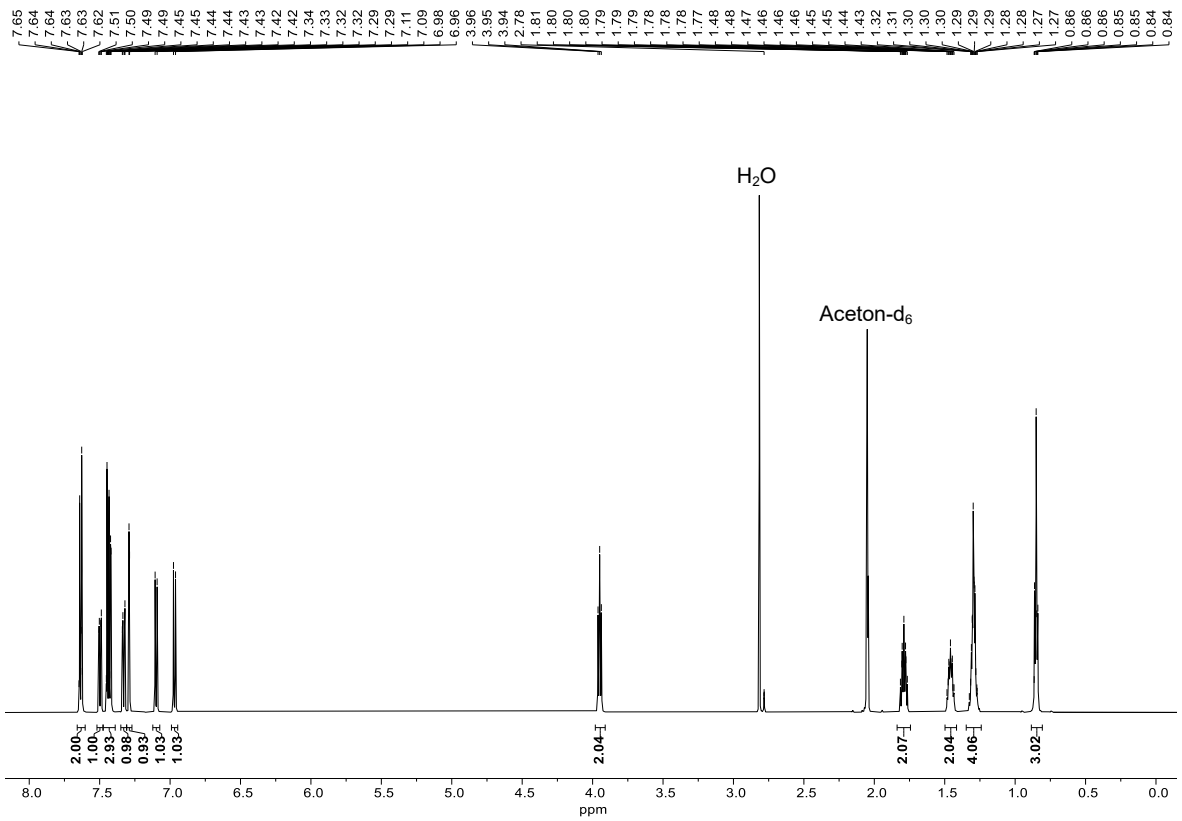


Abbildung 53: ^{1}H-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 600 MHz, *T* = 298 K) von **7h**.

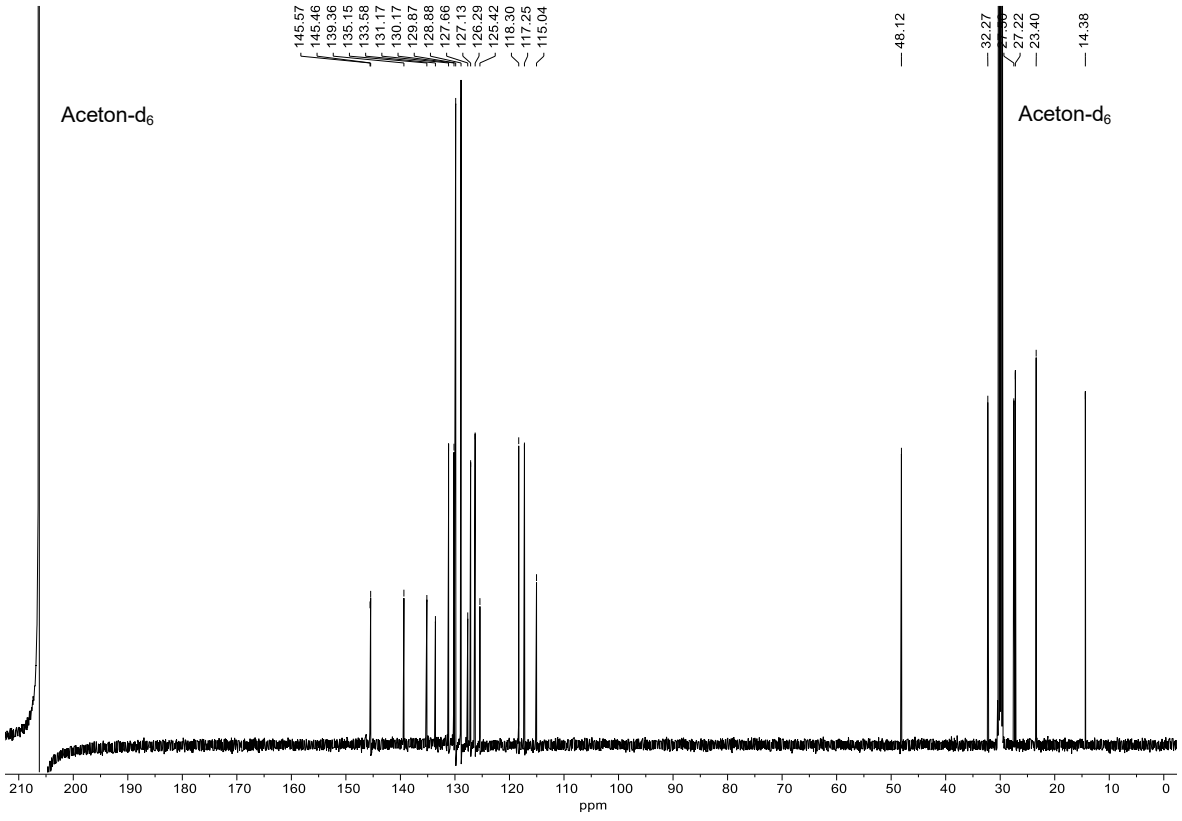


Abbildung 54: ^{13}C-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 150 MHz, *T* = 298 K) von **7h**.

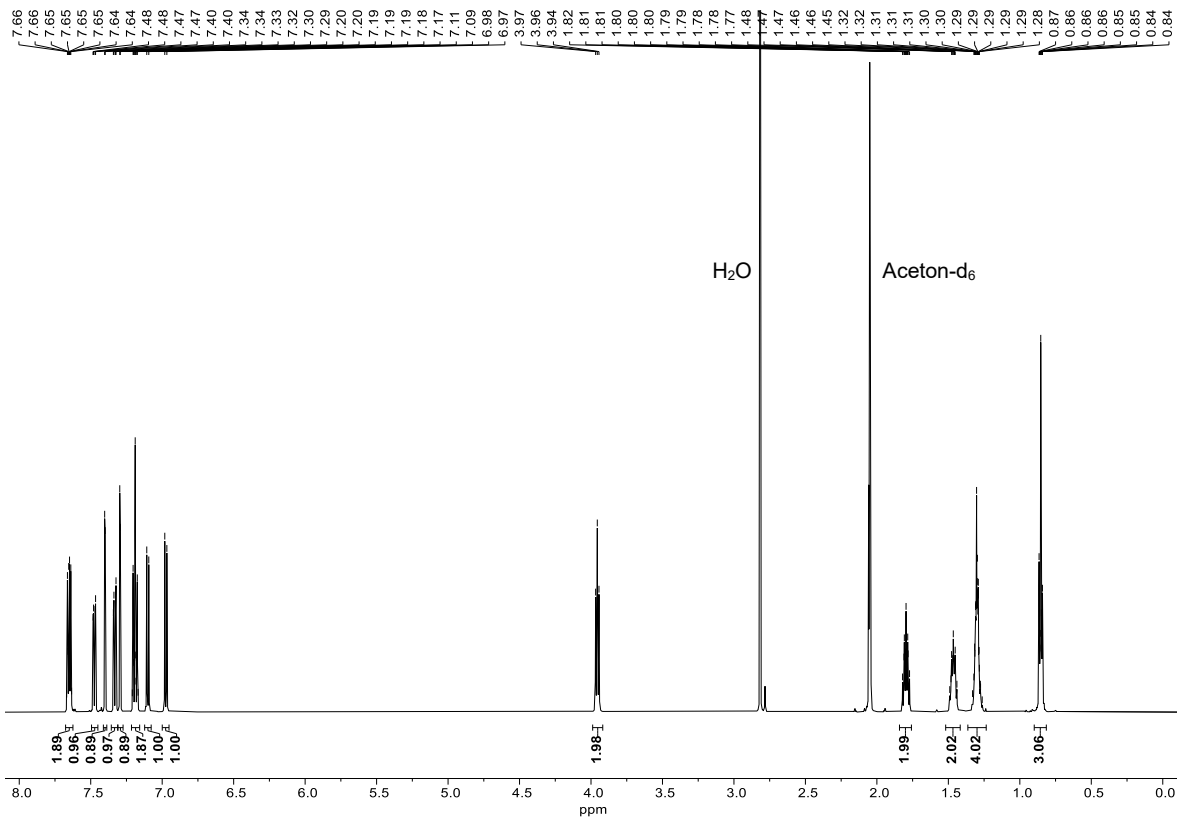


Abbildung 55: ^{1}H-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 600 MHz, *T* = 298 K) von **7i**.

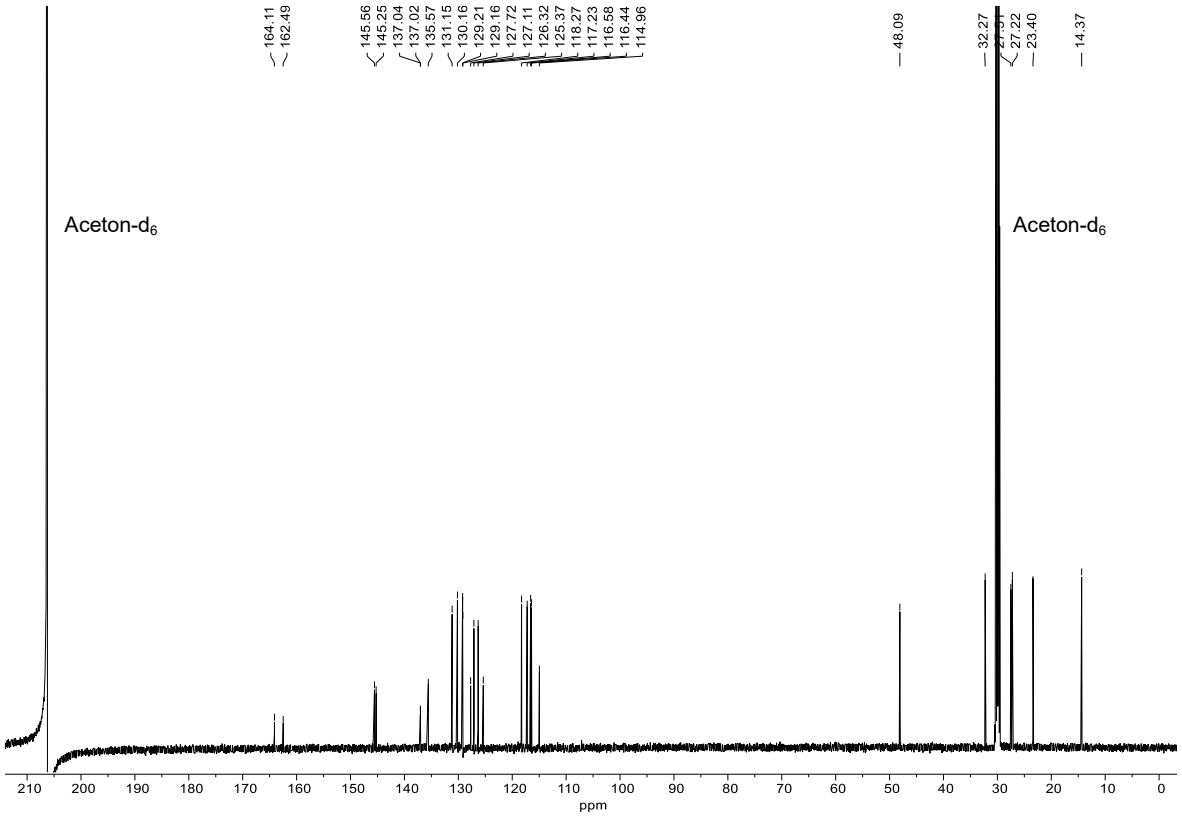


Abbildung 56: ^{13}C-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 150 MHz, *T* = 298 K) von **7i**.

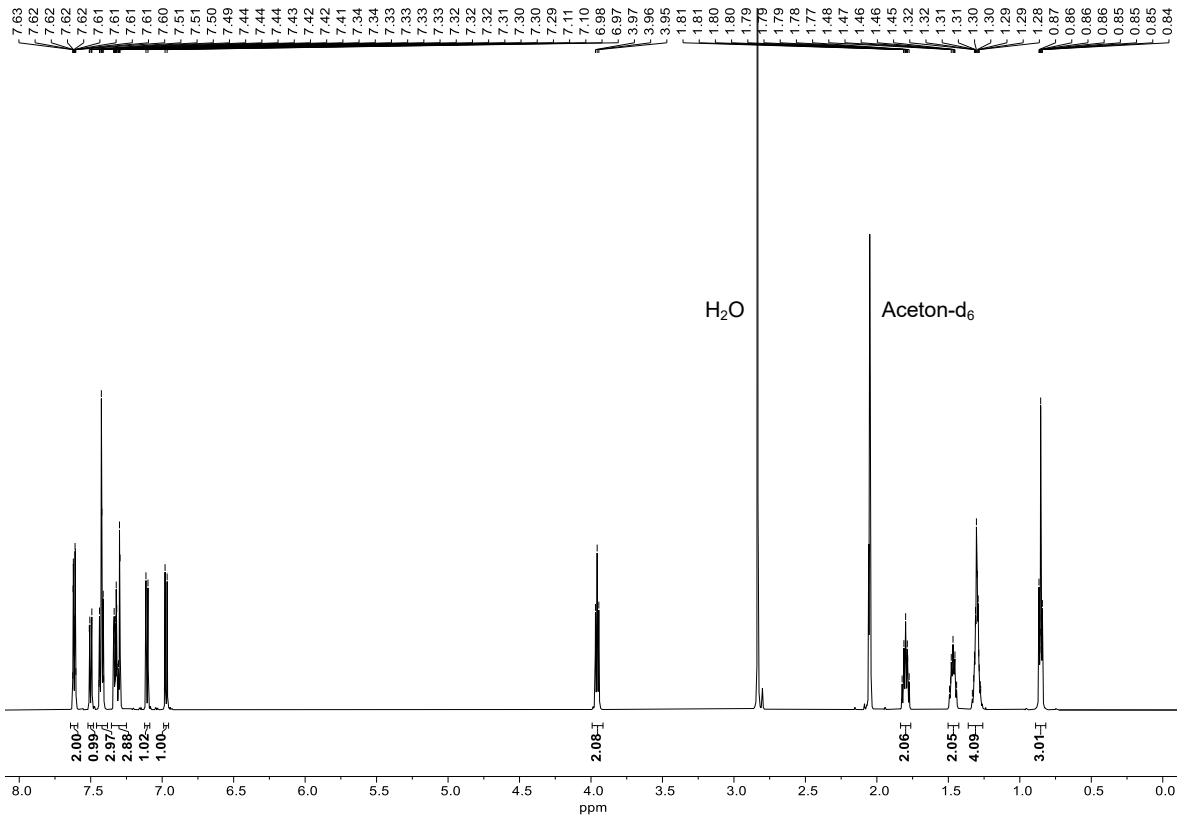


Abbildung 57: ^{1}H-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 600 MHz, *T* = 298 K) von **7j**.

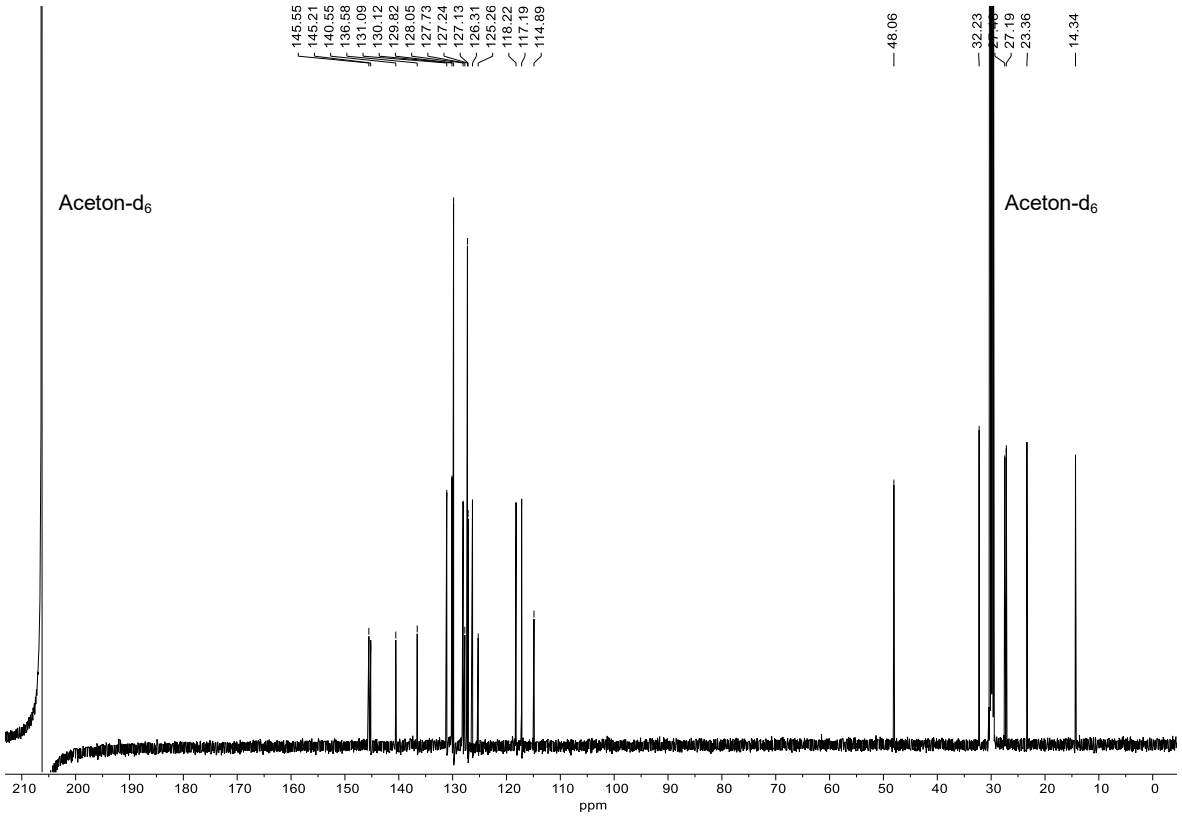


Abbildung 58: ^{13}C-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 150 MHz, *T* = 298 K) von **7j**.

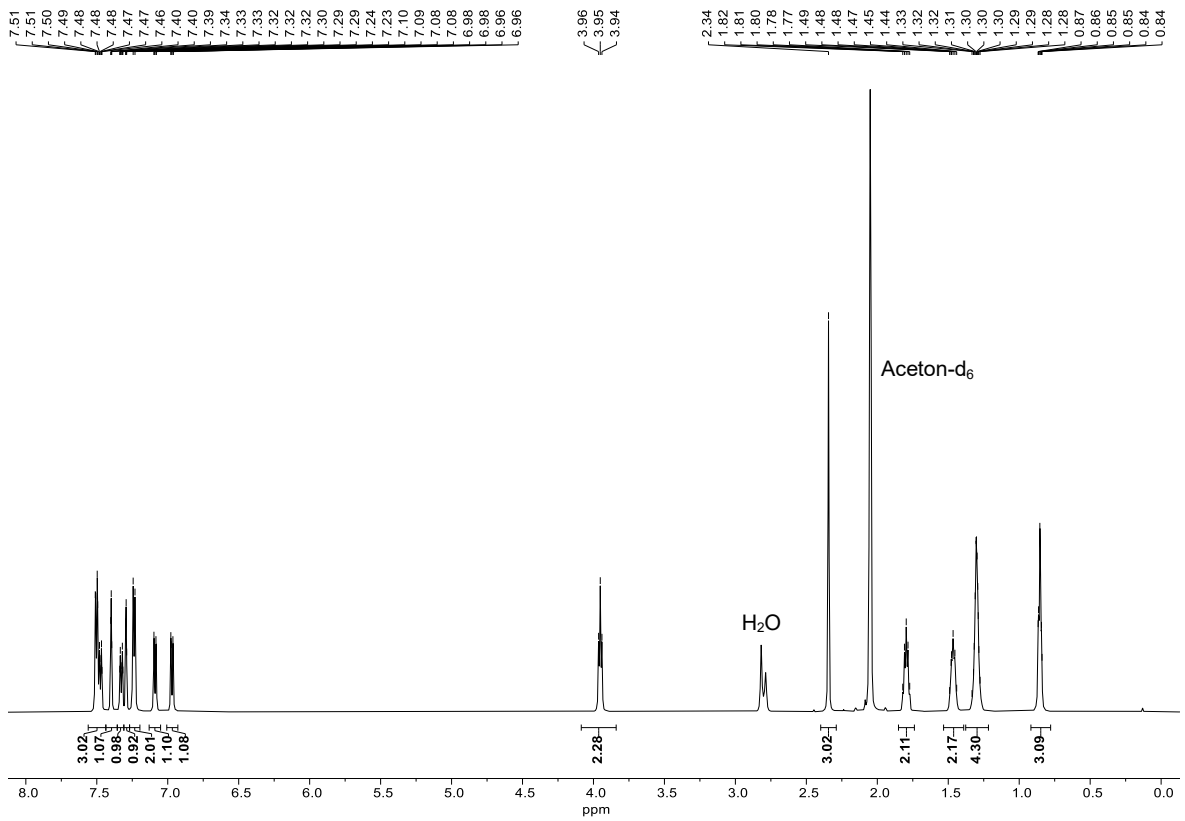


Abbildung 59: ^{1}H-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 600 MHz, T = 298 K) von **7k**.

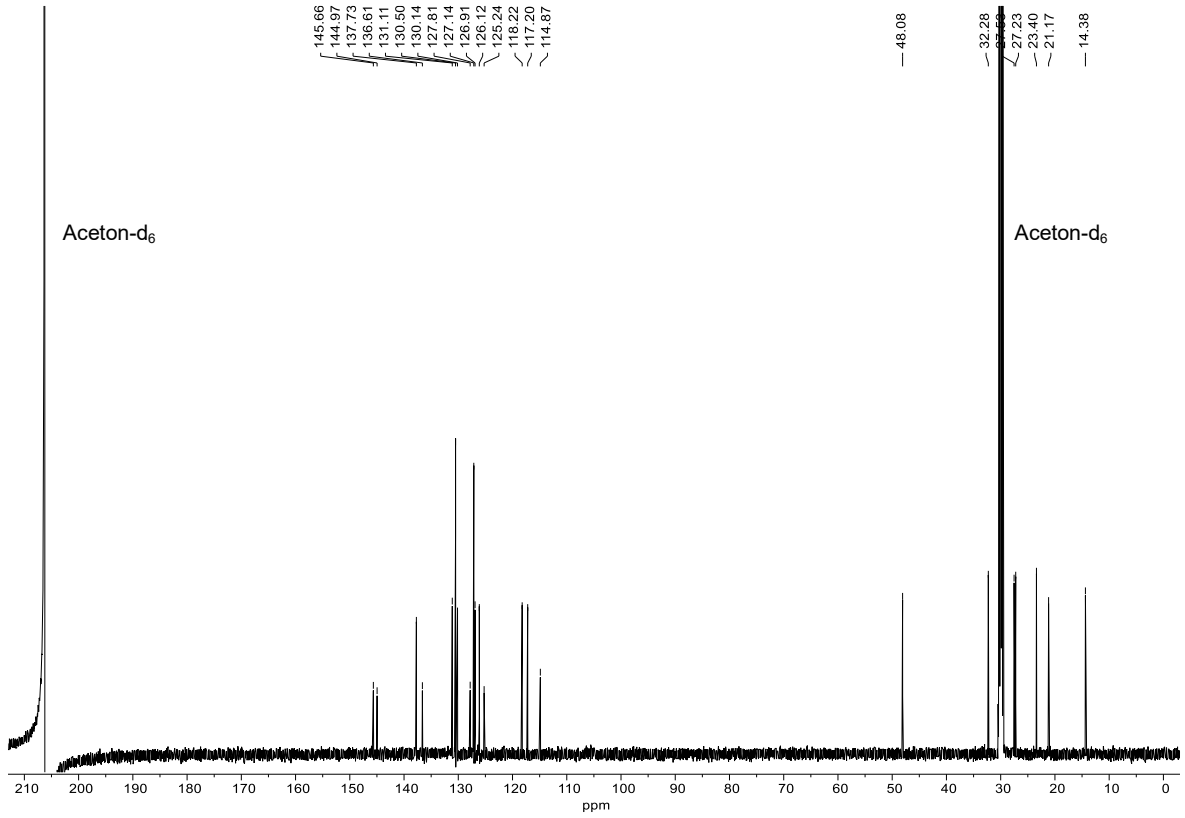


Abbildung 60: ^{13}C-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 150 MHz, T = 298 K) von **7k**.

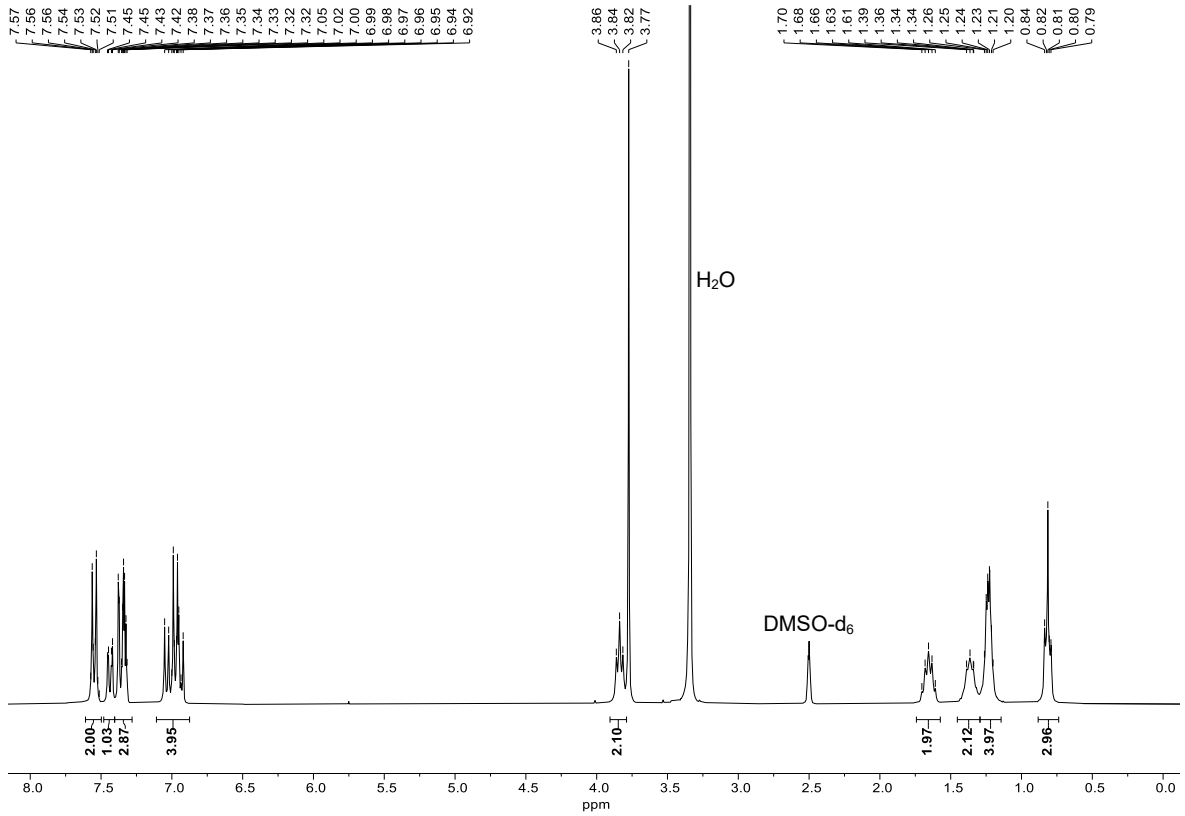


Abbildung 61: ^{1}H-NMR-Spektrum (DMSO-d$_6$, 300 MHz, *T* = 298 K) von **7l**.

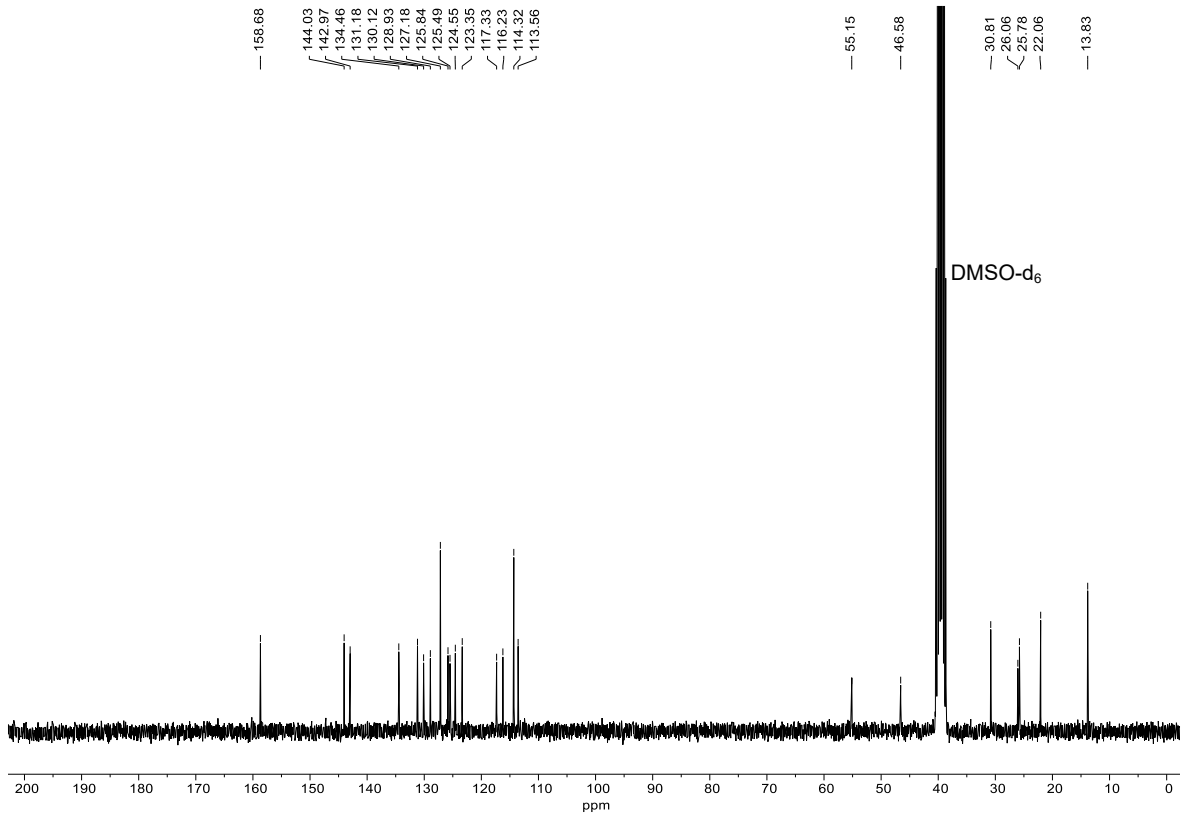


Abbildung 62: ^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d$_6$, 75 MHz, *T* = 298 K) von **7l**.

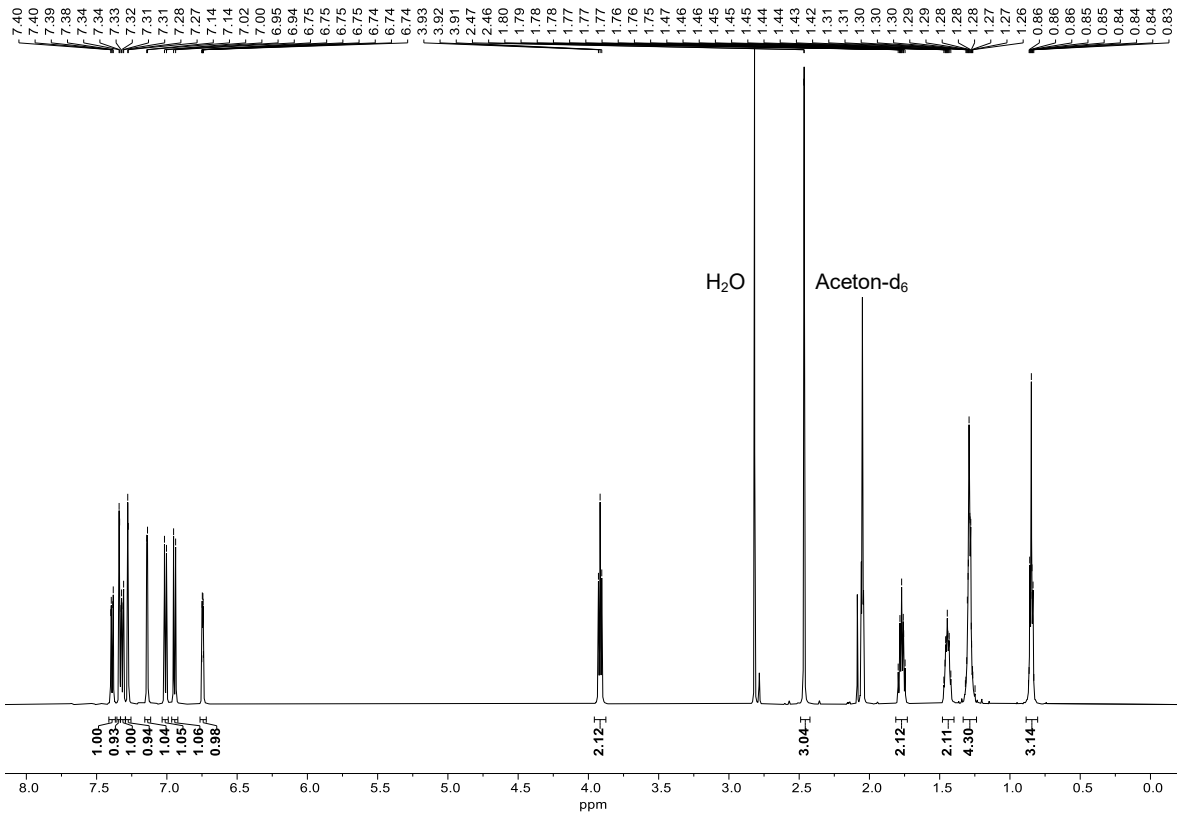


Abbildung 63: ^{1}H-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 600 MHz, *T* = 298 K) von **7m**.

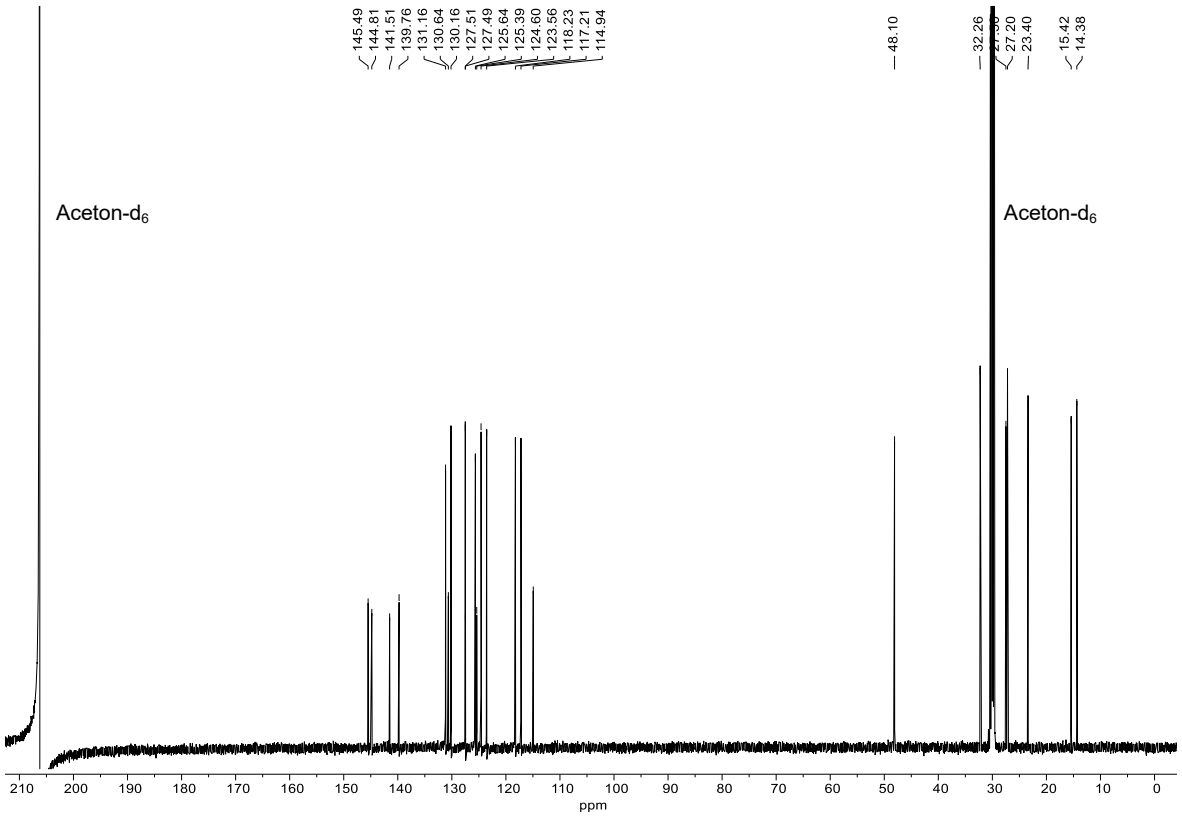


Abbildung 64: ^{13}C-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 150 MHz, *T* = 298 K) von **7m**.

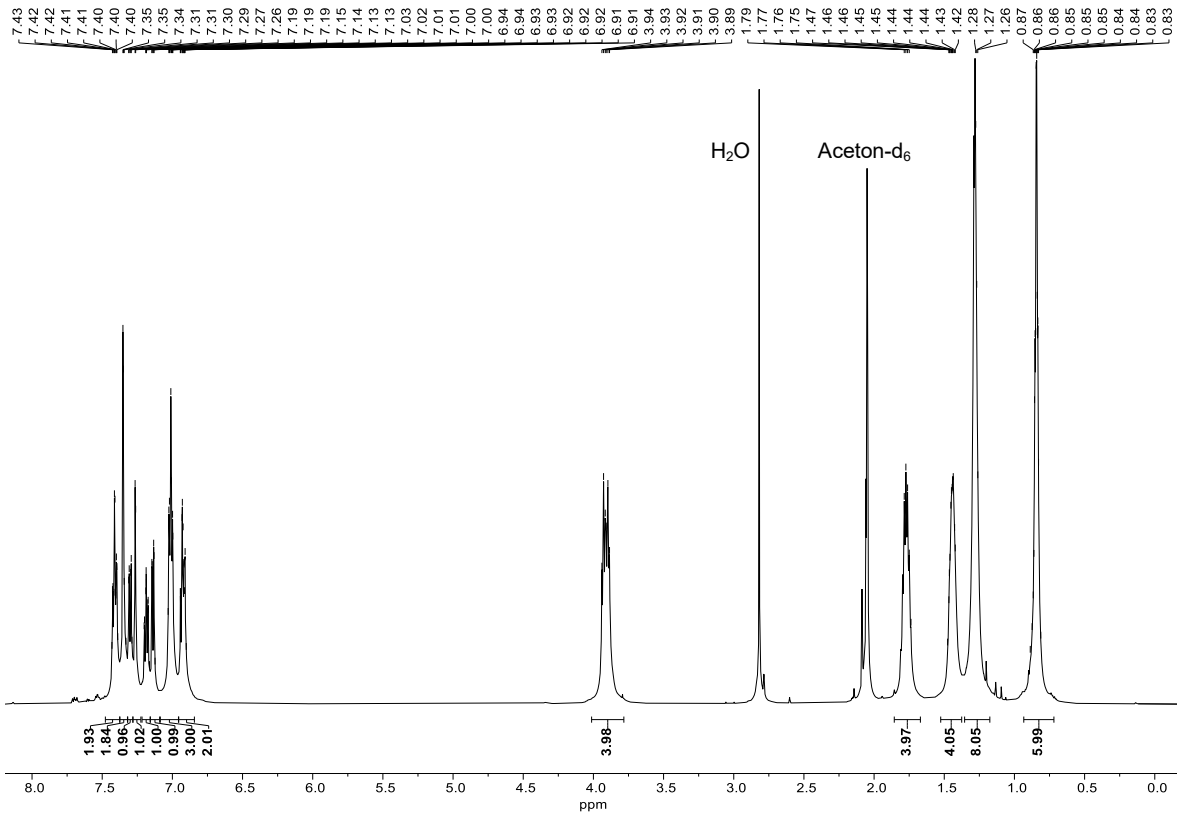


Abbildung 65: ^{1}H-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 600 MHz, *T* = 298 K) von **7n**.

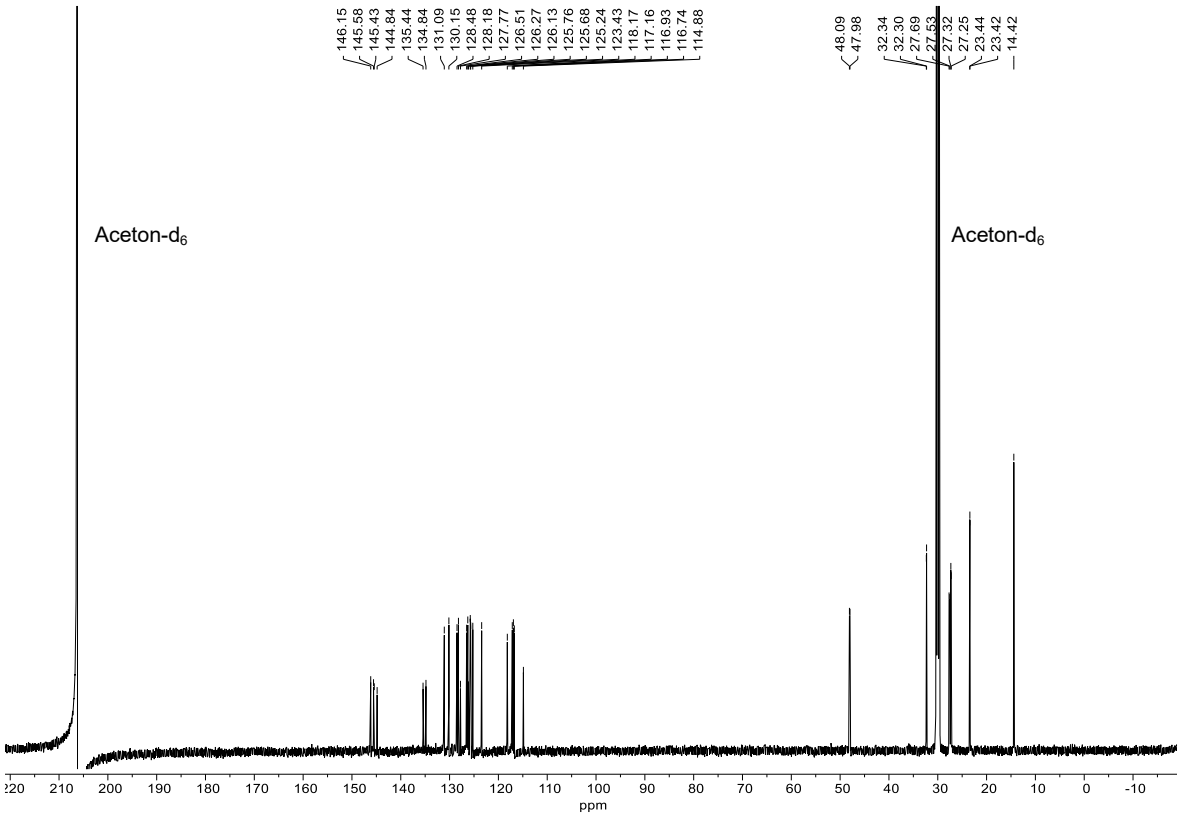


Abbildung 66: ^{13}C-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 150 MHz, *T* = 298 K) von **7n**.

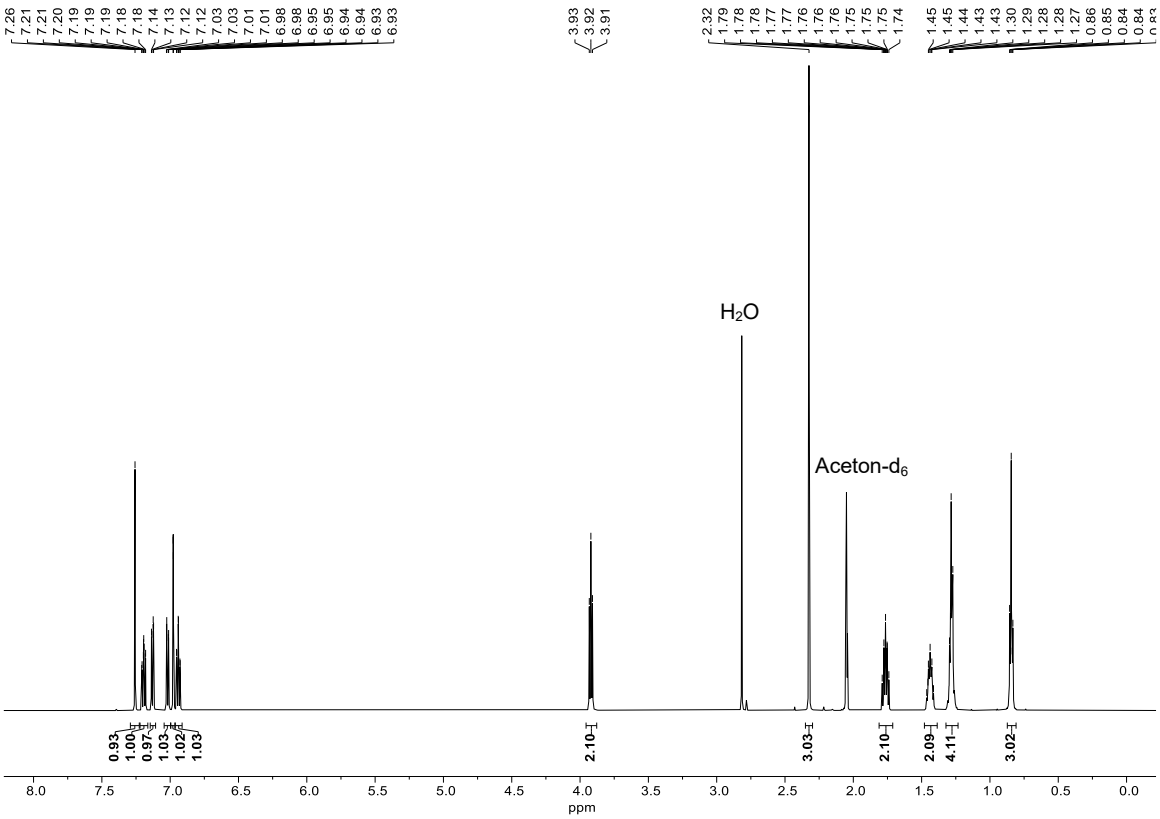


Abbildung 67: ^{1}H-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 600 MHz, *T* = 298 K) von **7o**.

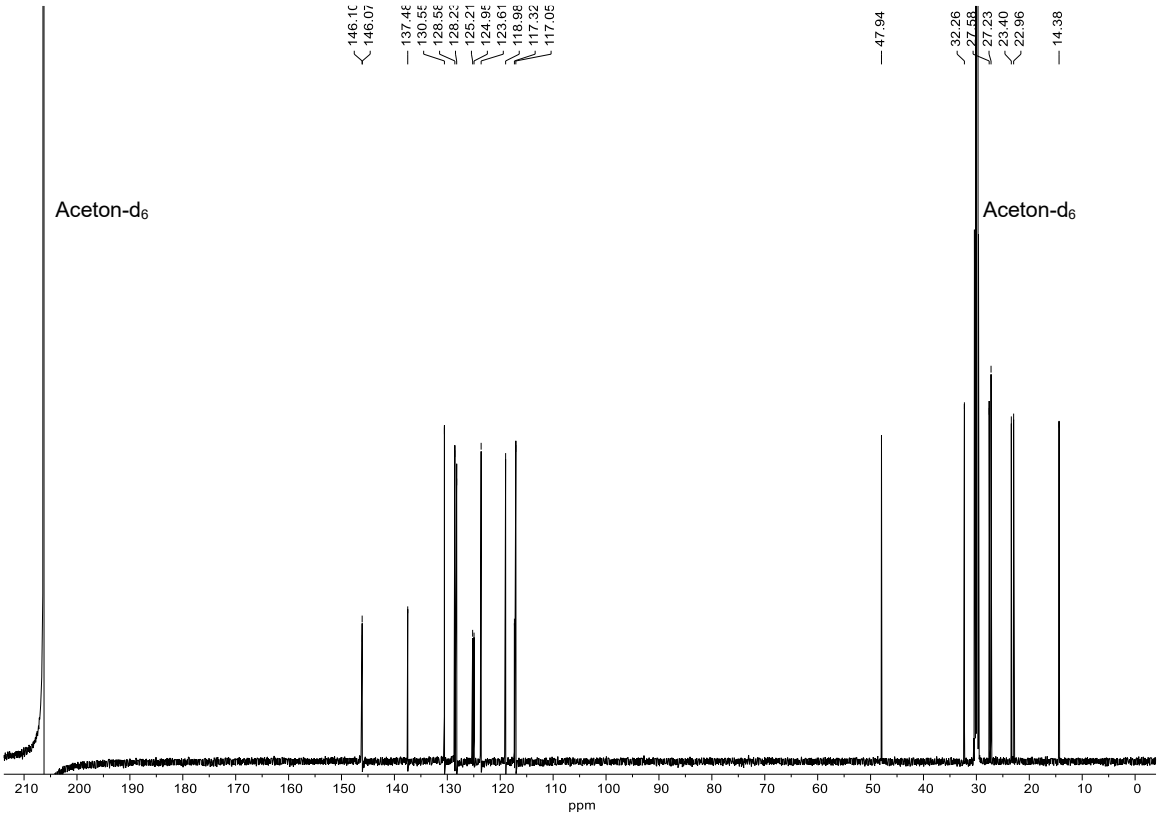


Abbildung 68: ^{13}C-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 150 MHz, *T* = 298 K) von **7o**.

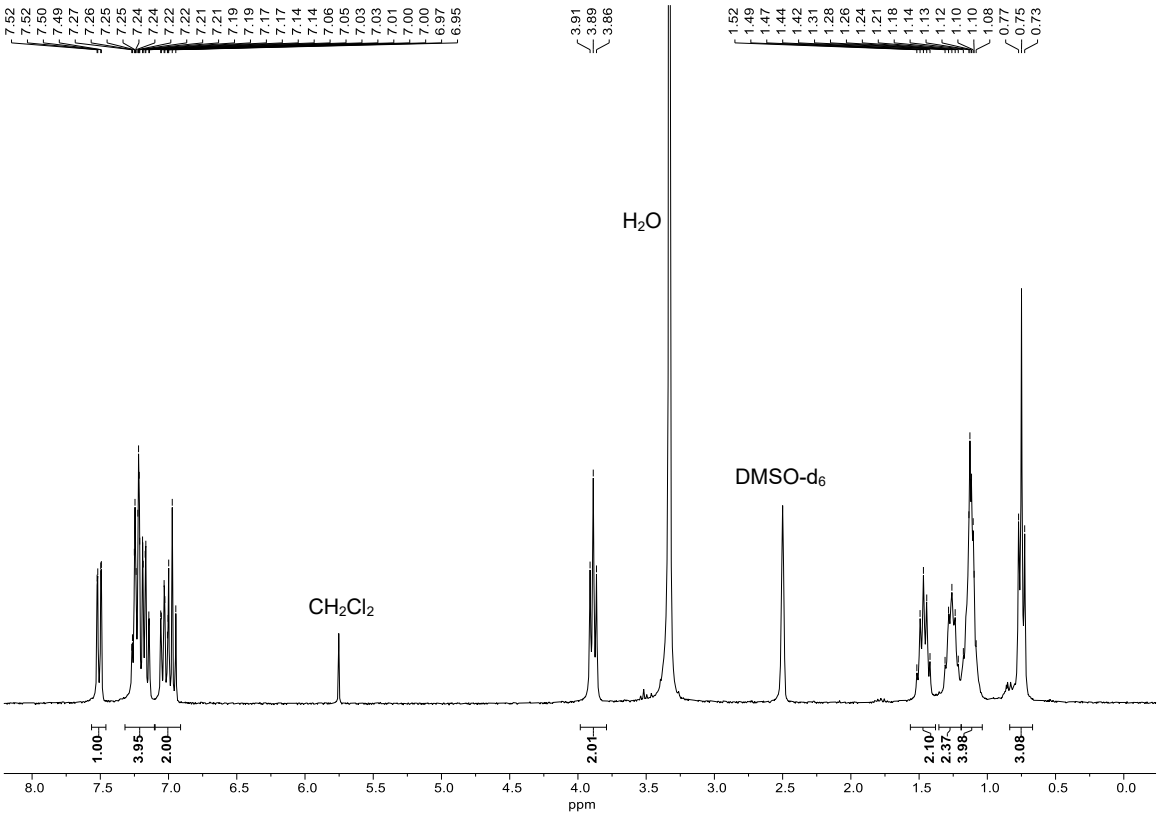


Abbildung 69: ^{1}H-NMR-Spektrum (DMSO-d$_6$, 300 MHz, *T* = 298 K) von **7r**.

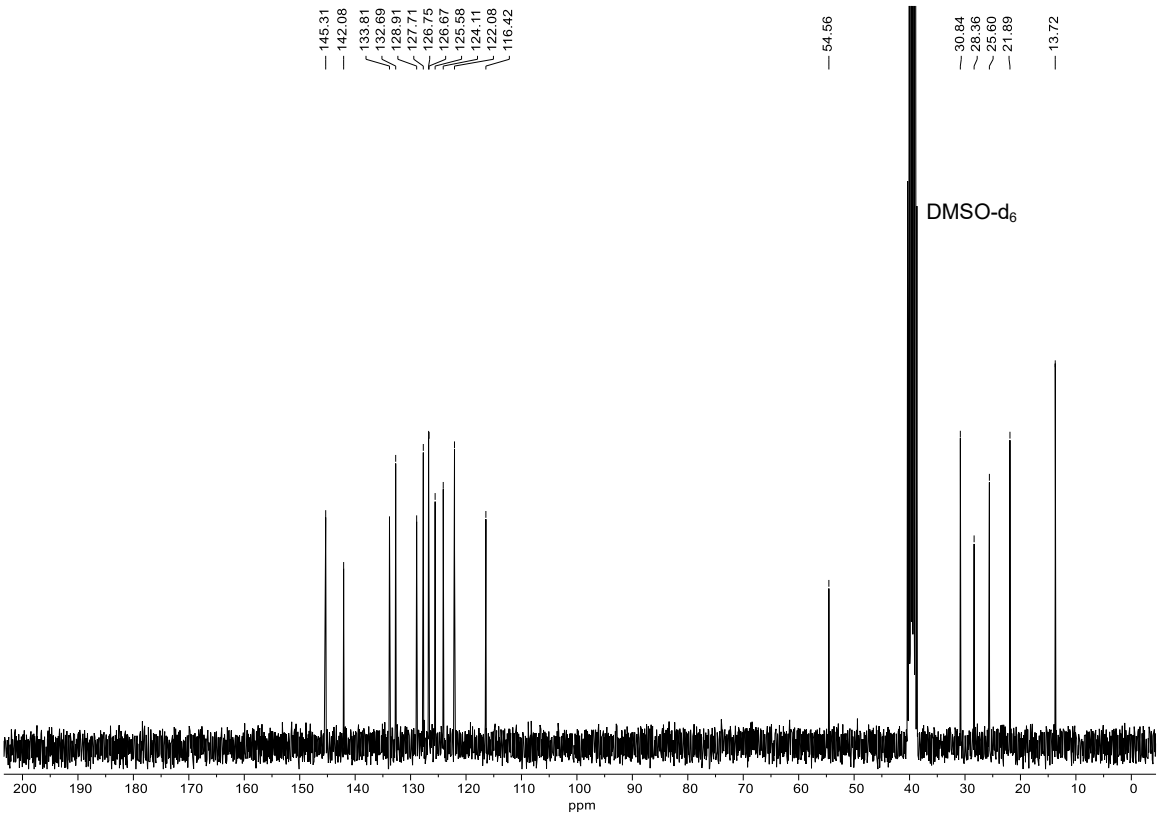


Abbildung 70: ^{13}C-NMR-Spektrum (DMSO-d$_6$, 75 MHz, *T* = 298 K) von **7r**.

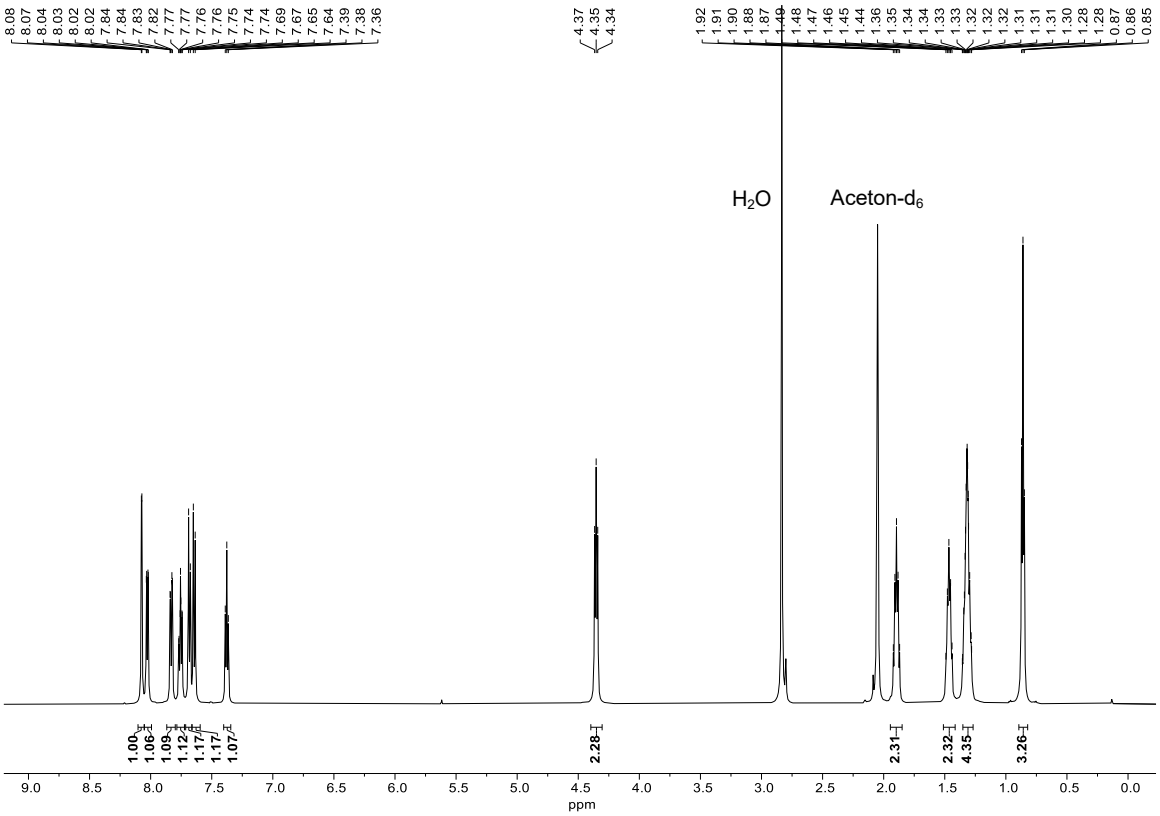


Abbildung 71: ^{1}H-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 600 MHz, *T* = 298 K) von **8**.

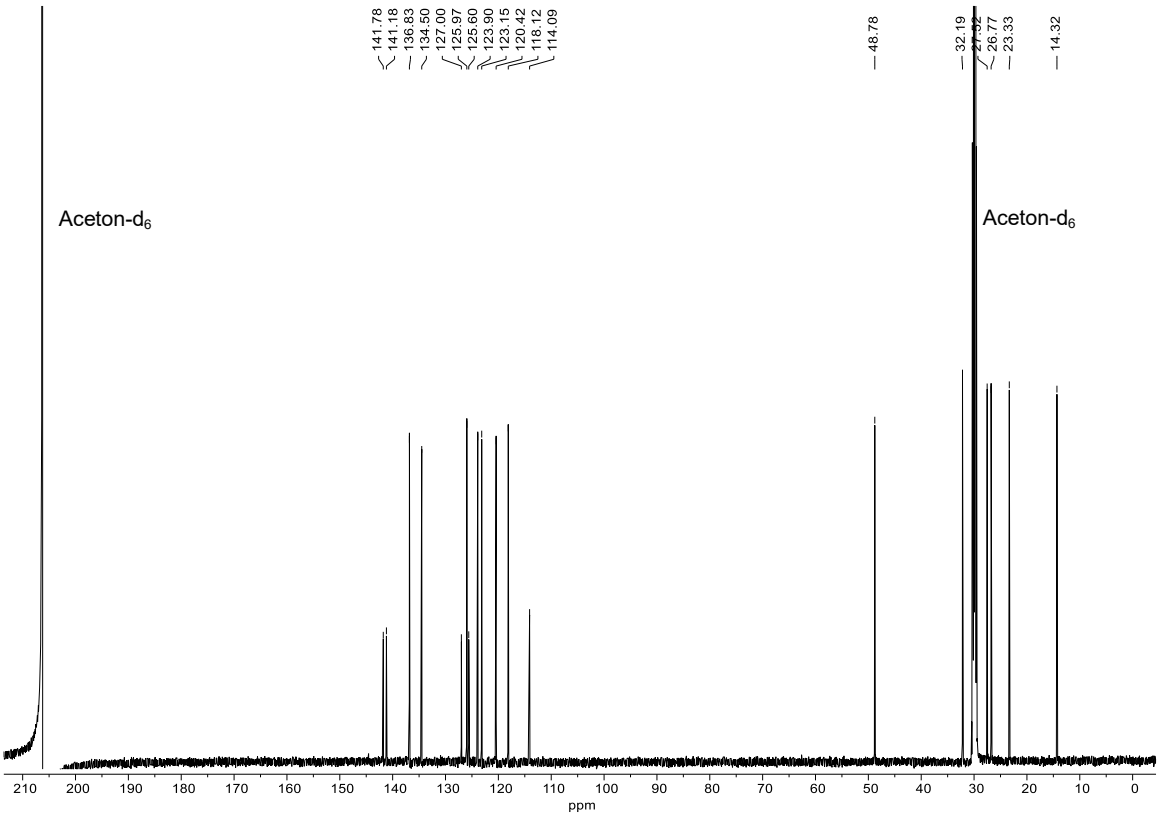


Abbildung 72: ^{13}C-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 150 MHz, *T* = 298 K) von **8**.

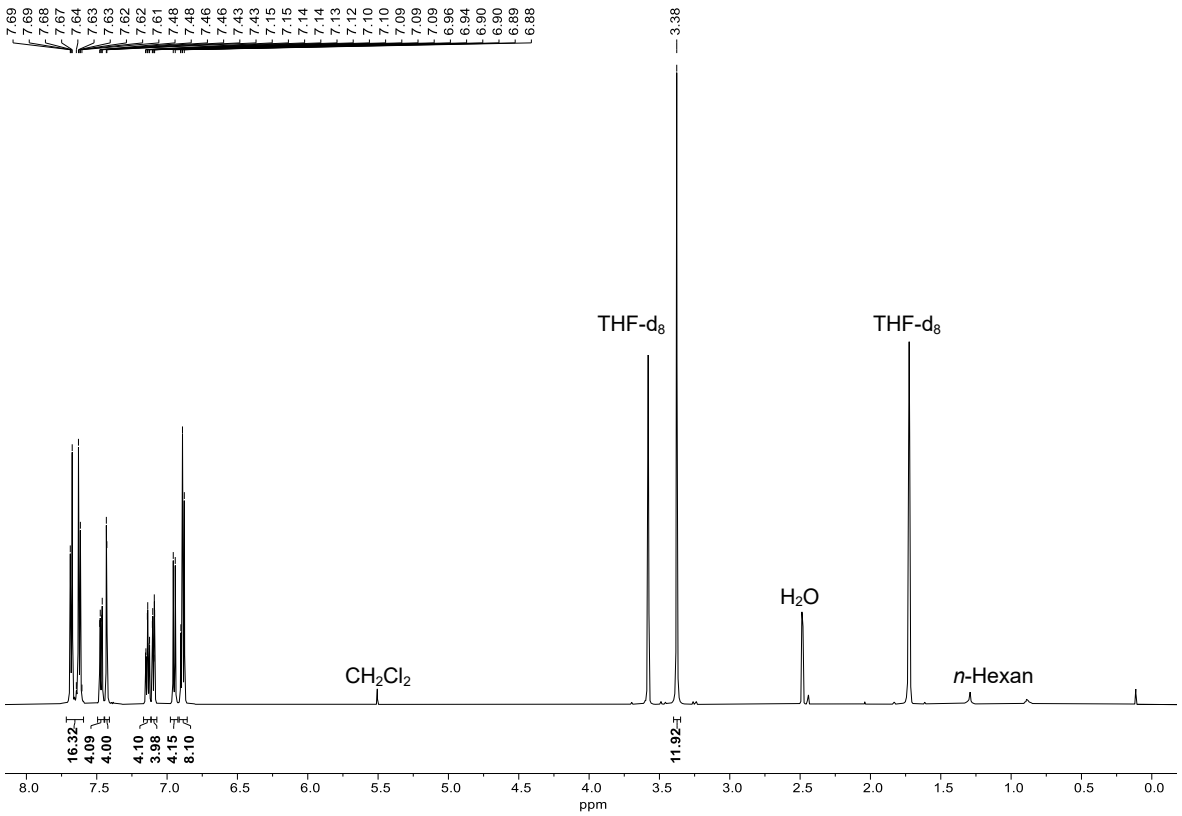


Abbildung 73: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **15a**.

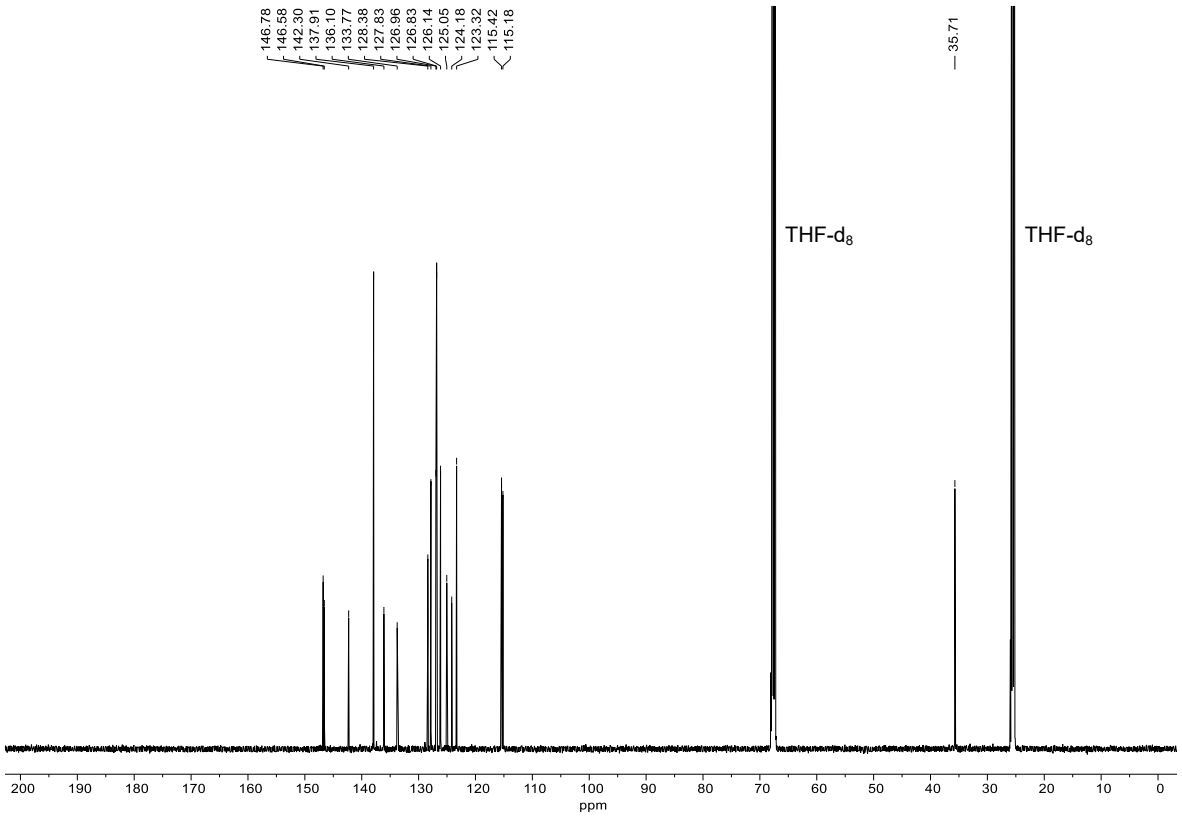


Abbildung 74: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **15a**.

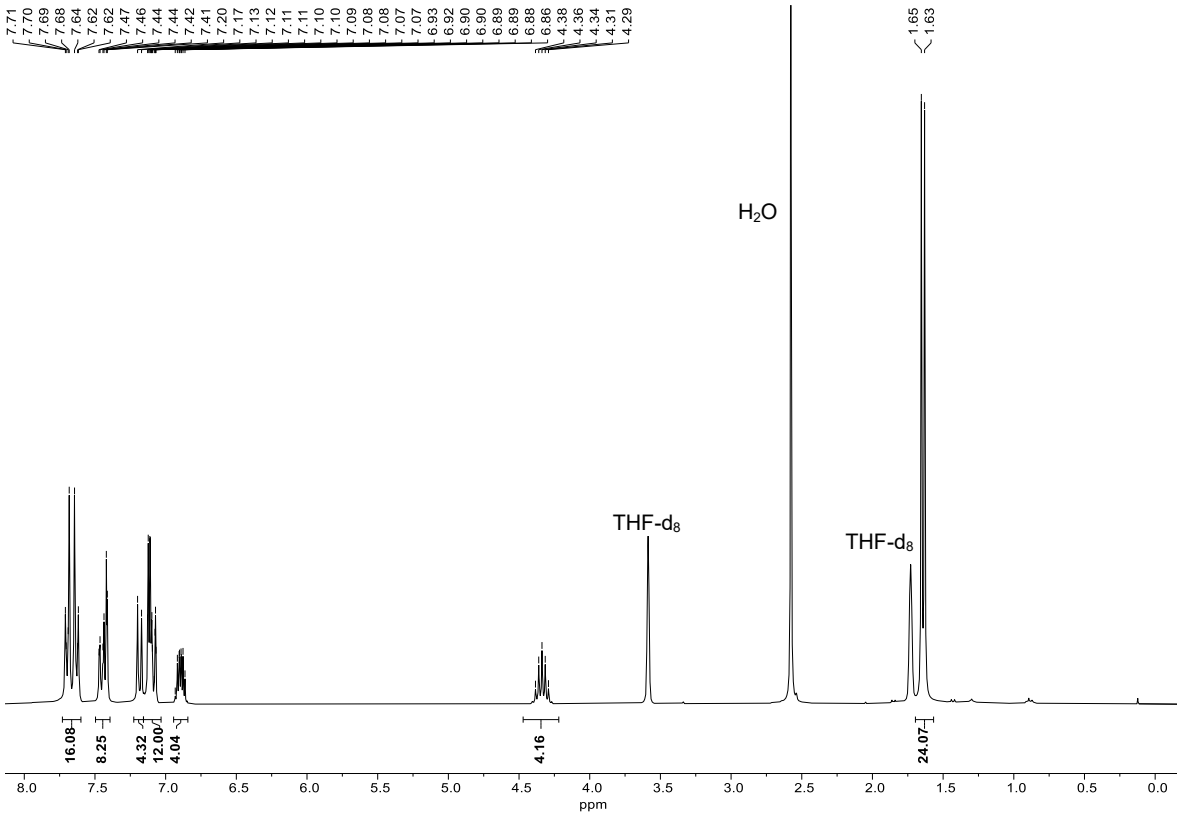


Abbildung 75: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 300 MHz, *T* = 298 K) von **15b**.

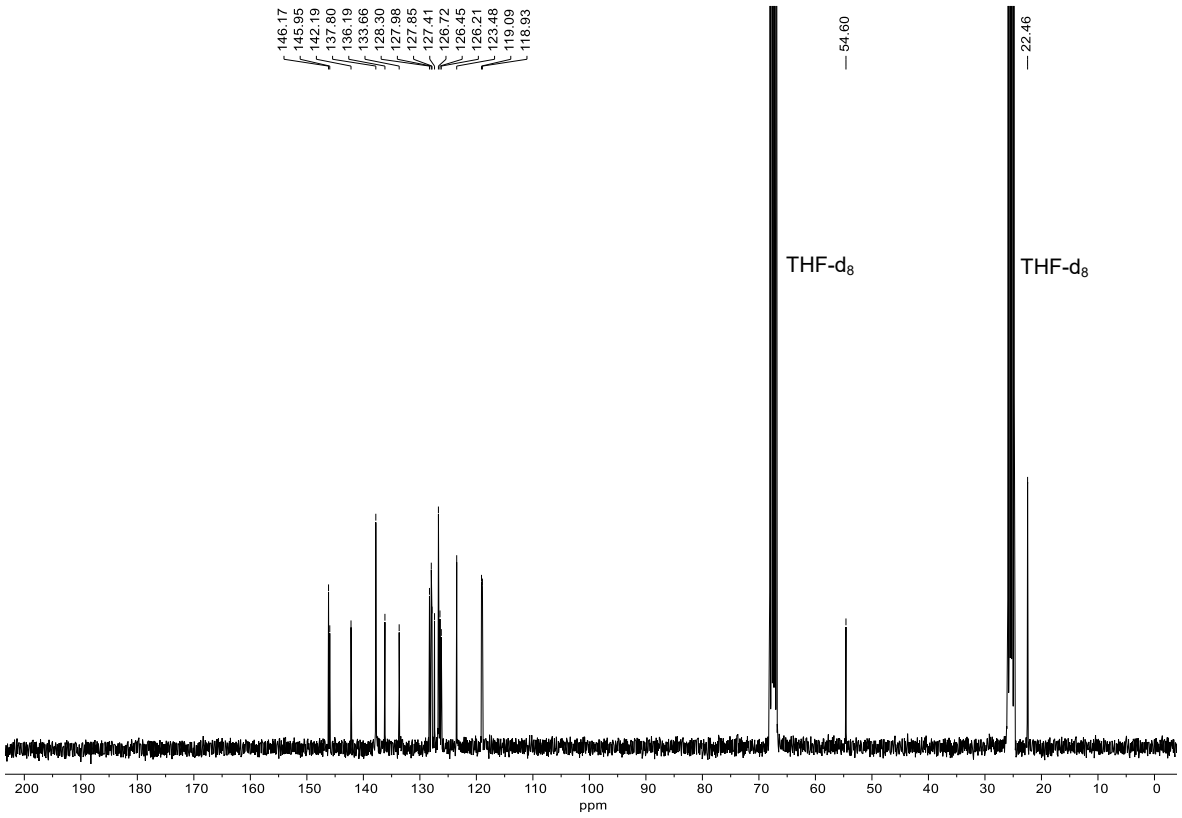


Abbildung 76: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 75 MHz, *T* = 298 K) von **15b**.

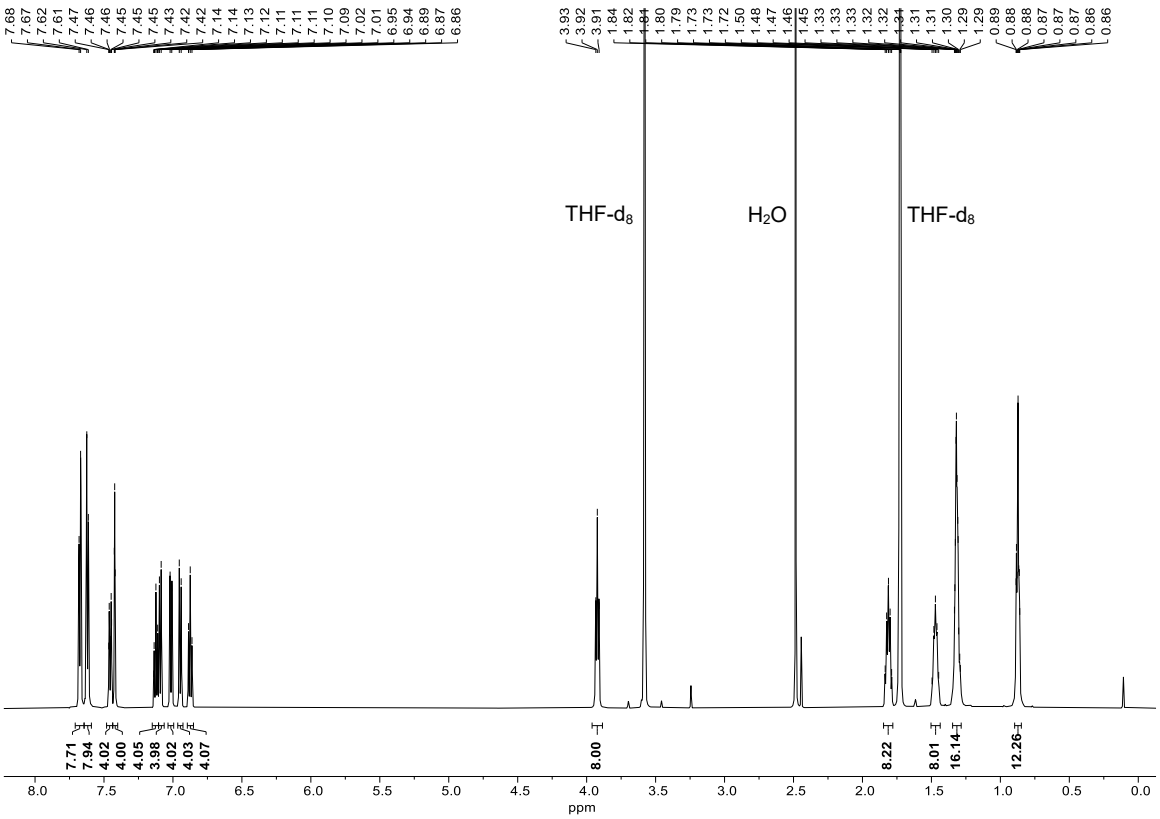


Abbildung 77: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **15c**.

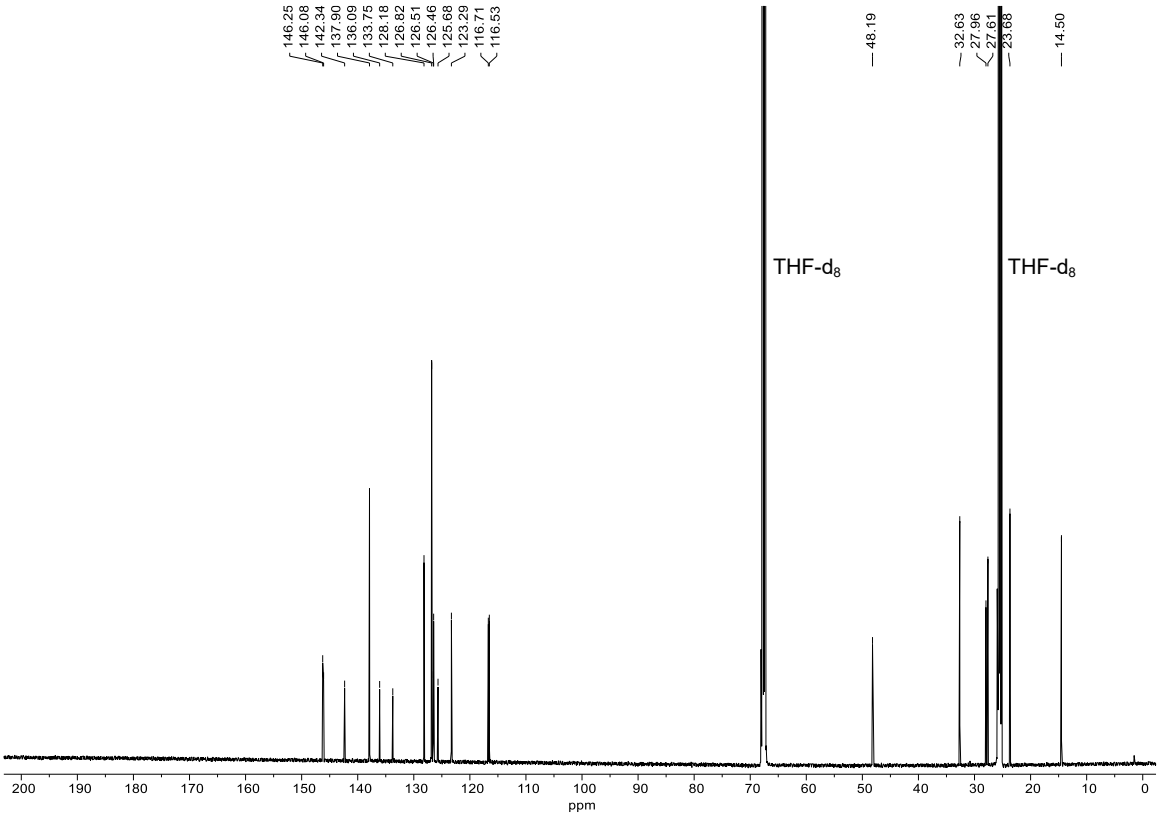


Abbildung 78: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **15c**.

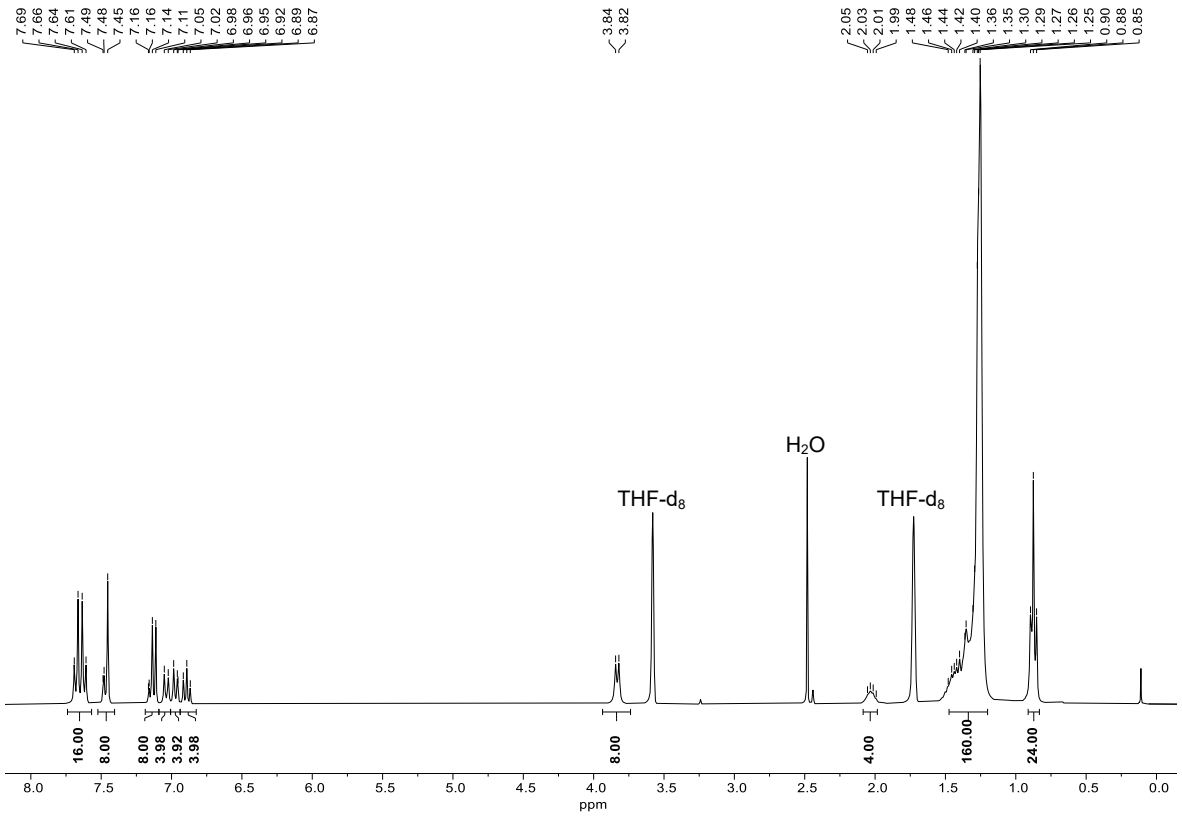


Abbildung 79: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 300 MHz, *T* = 298 K) von **15d**.

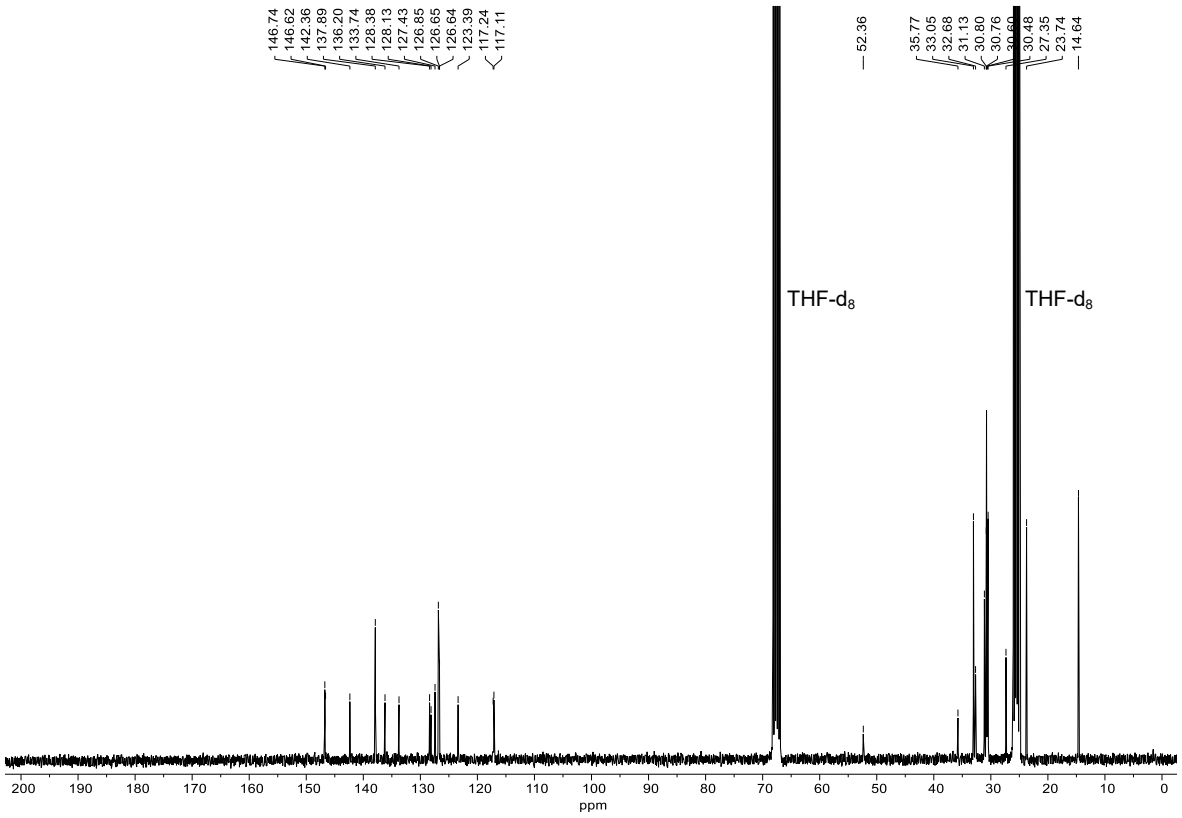


Abbildung 80: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 75 MHz, *T* = 298 K) von **15d**.

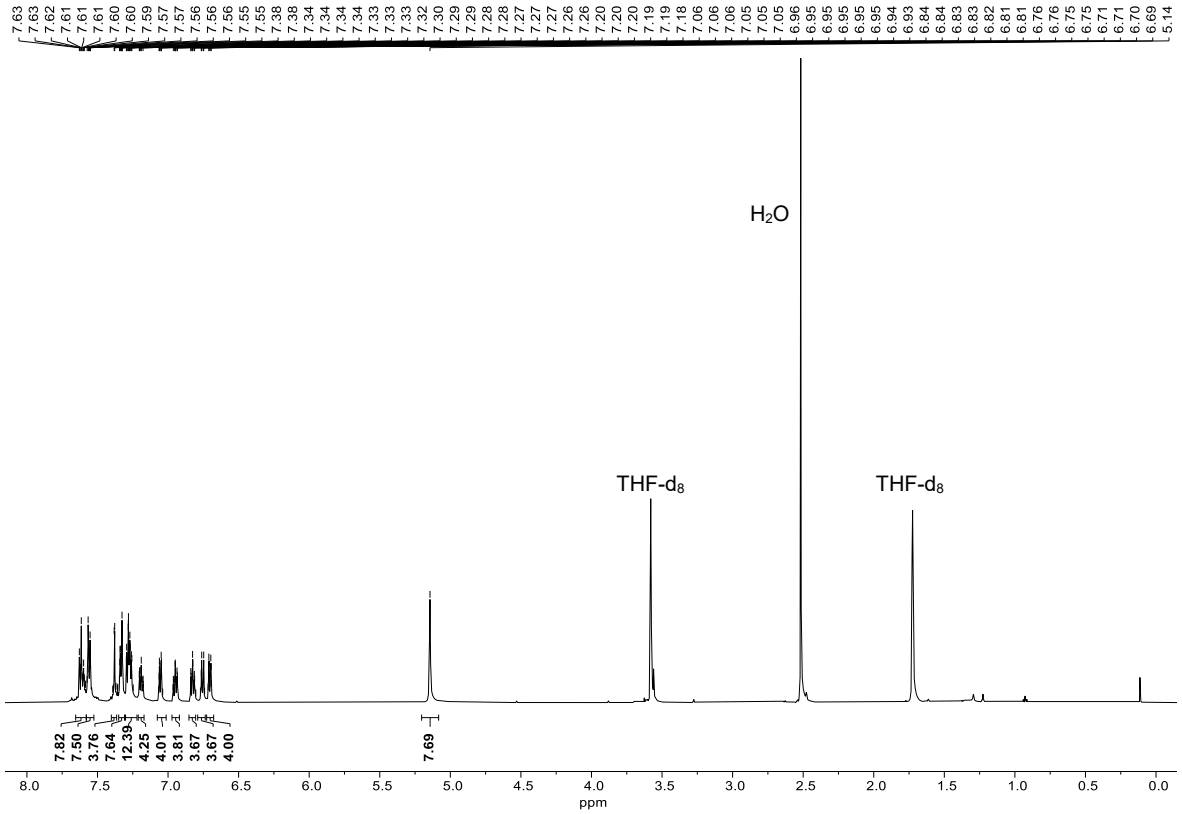


Abbildung 81: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **15e**.

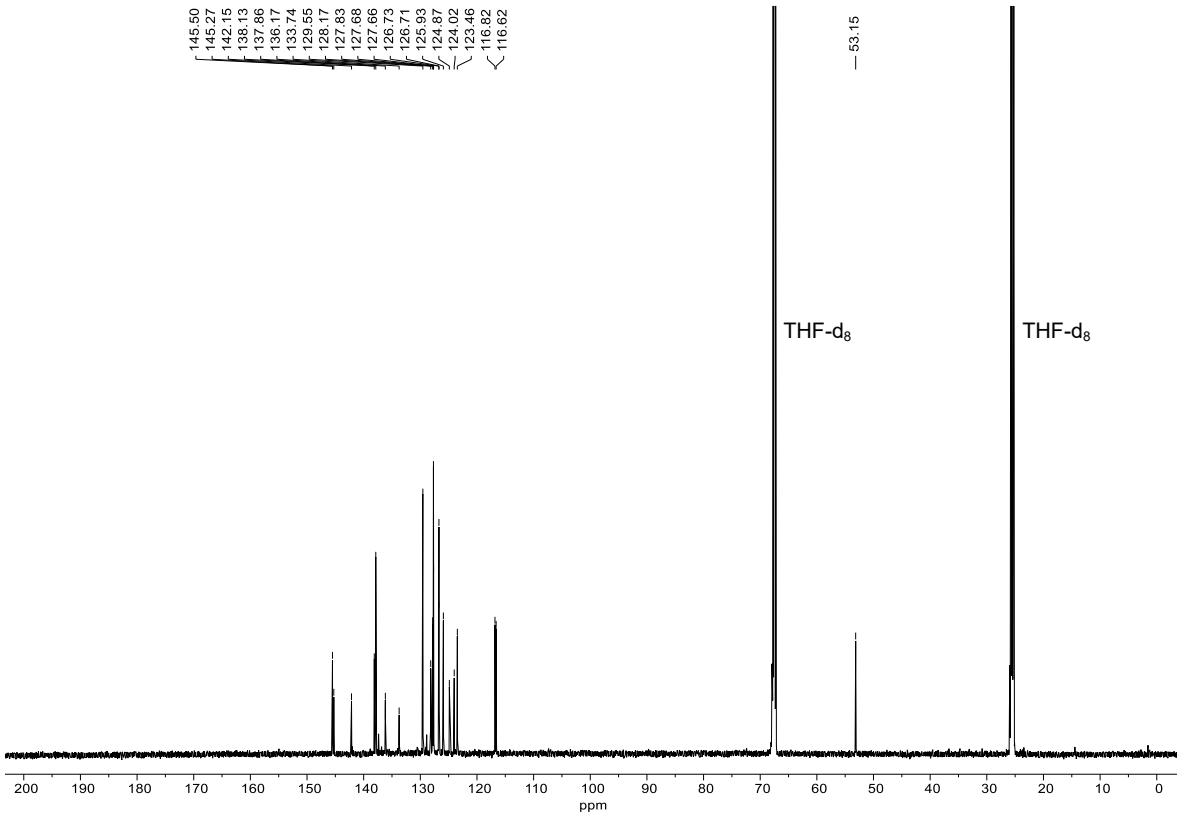


Abbildung 82: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **15e**.

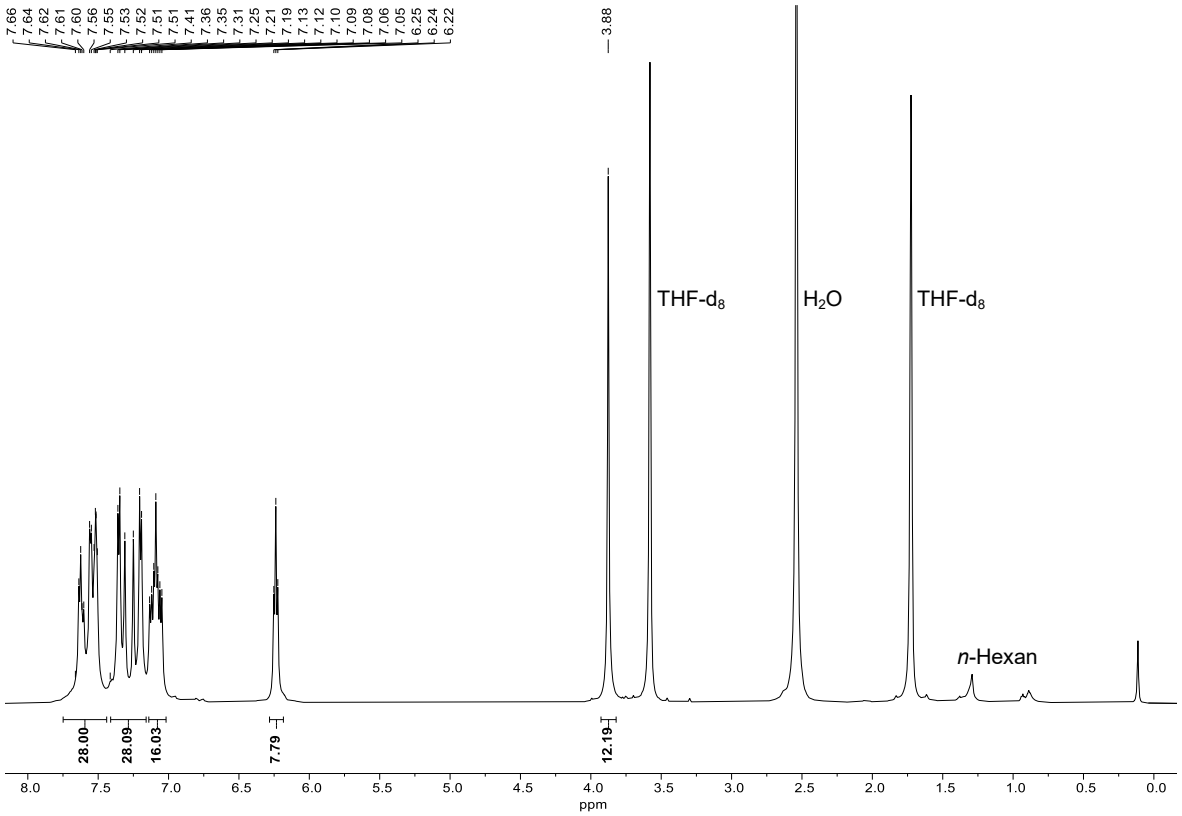


Abbildung 83: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **15f**.

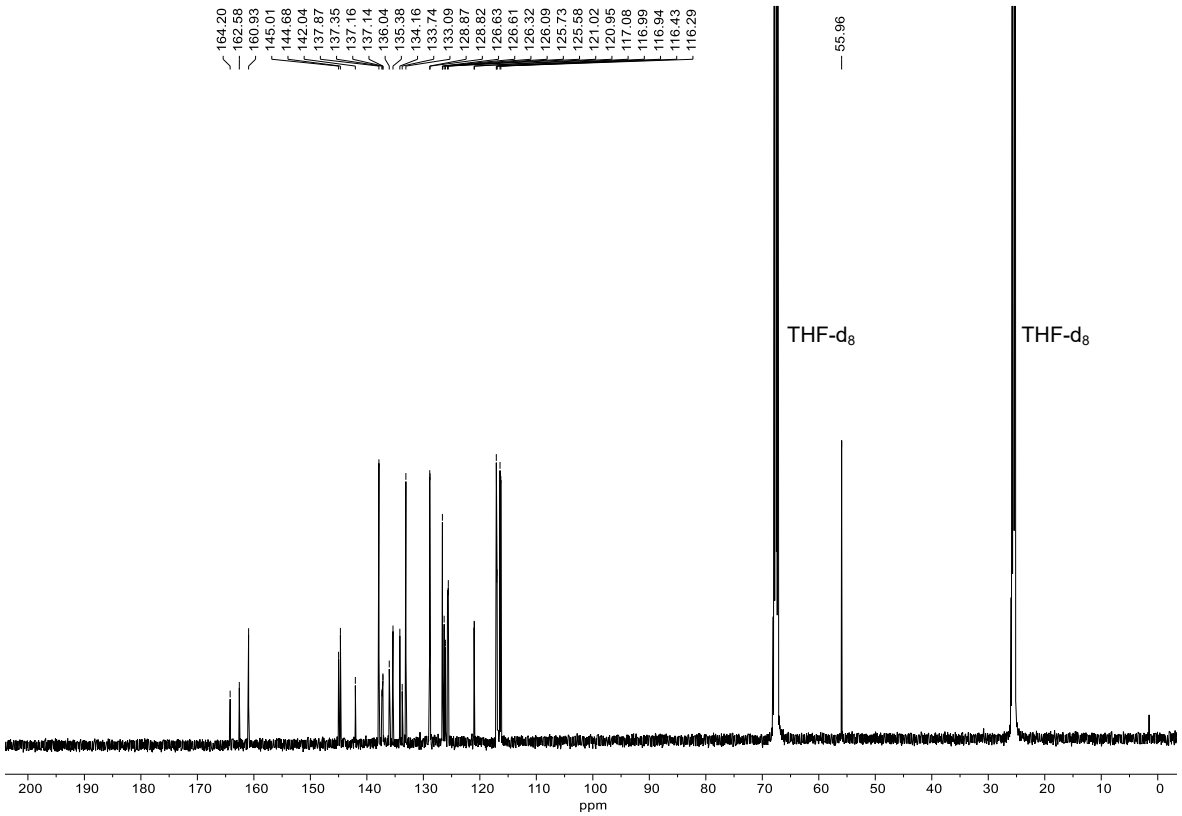


Abbildung 84: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **15f**.

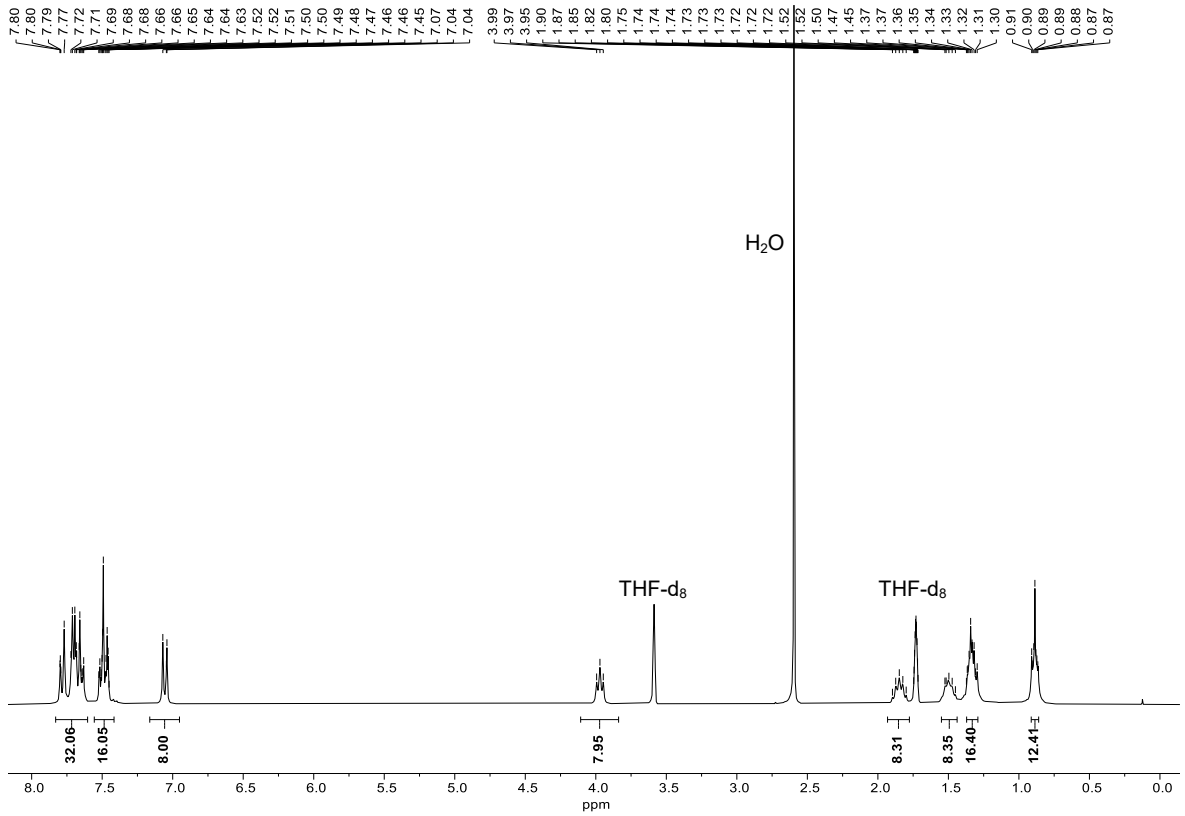


Abbildung 85: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 300 MHz, *T* = 298 K) von **15g**.

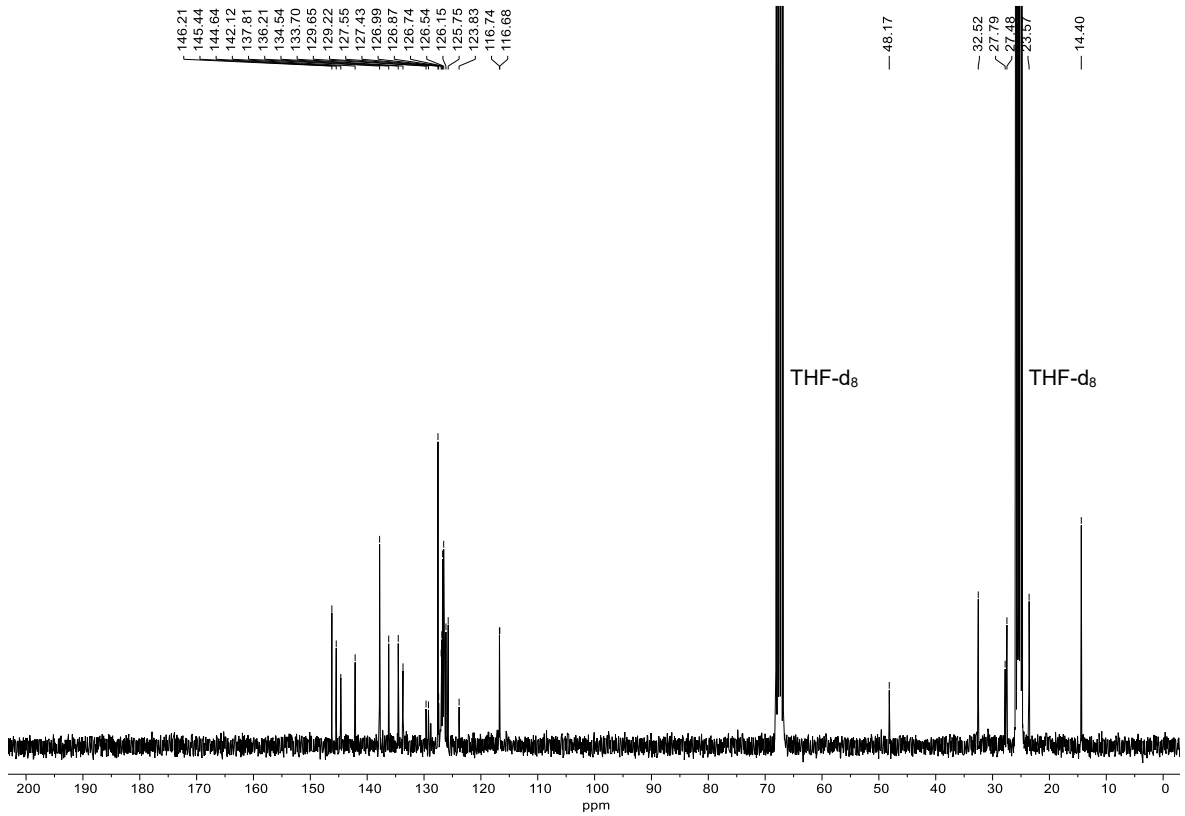


Abbildung 86: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 75 MHz, *T* = 298 K) von **15g**.

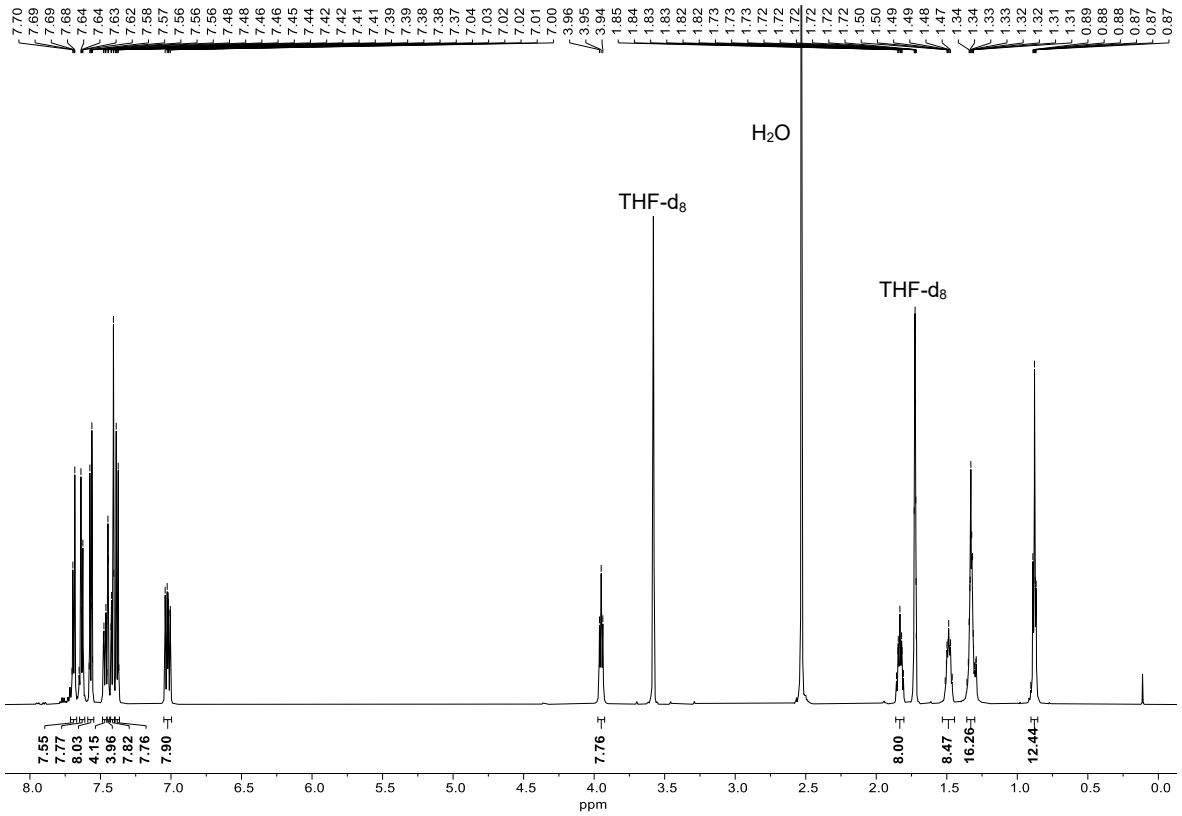


Abbildung 87: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **15h**.

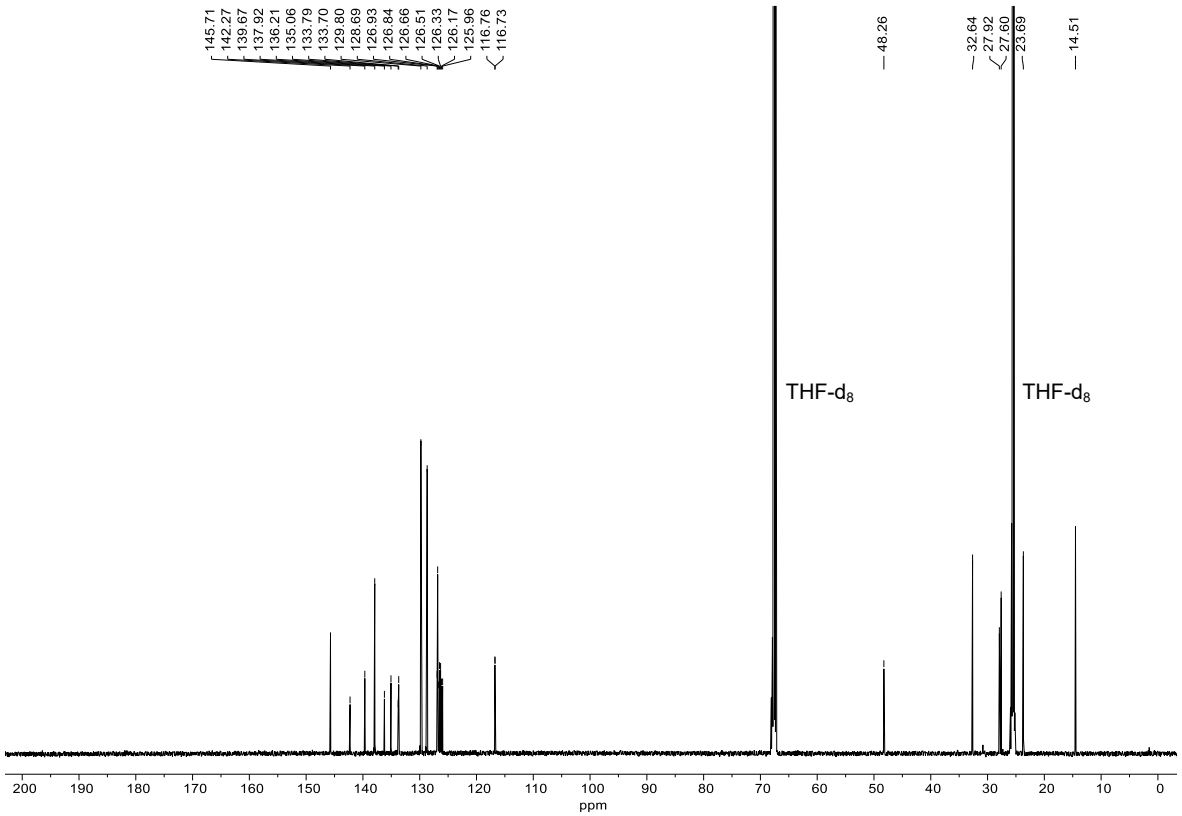


Abbildung 88: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **15h**.

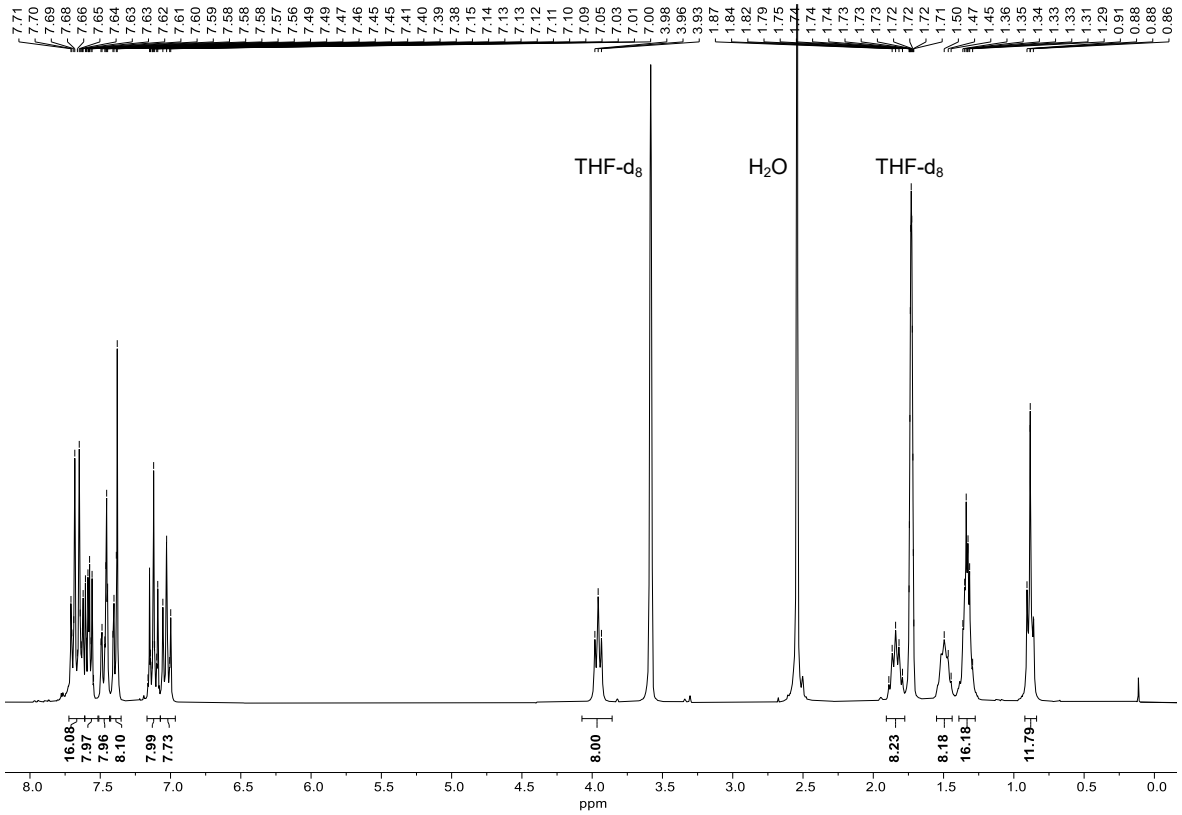


Abbildung 89: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 300 MHz, *T* = 298 K) von **15i**.

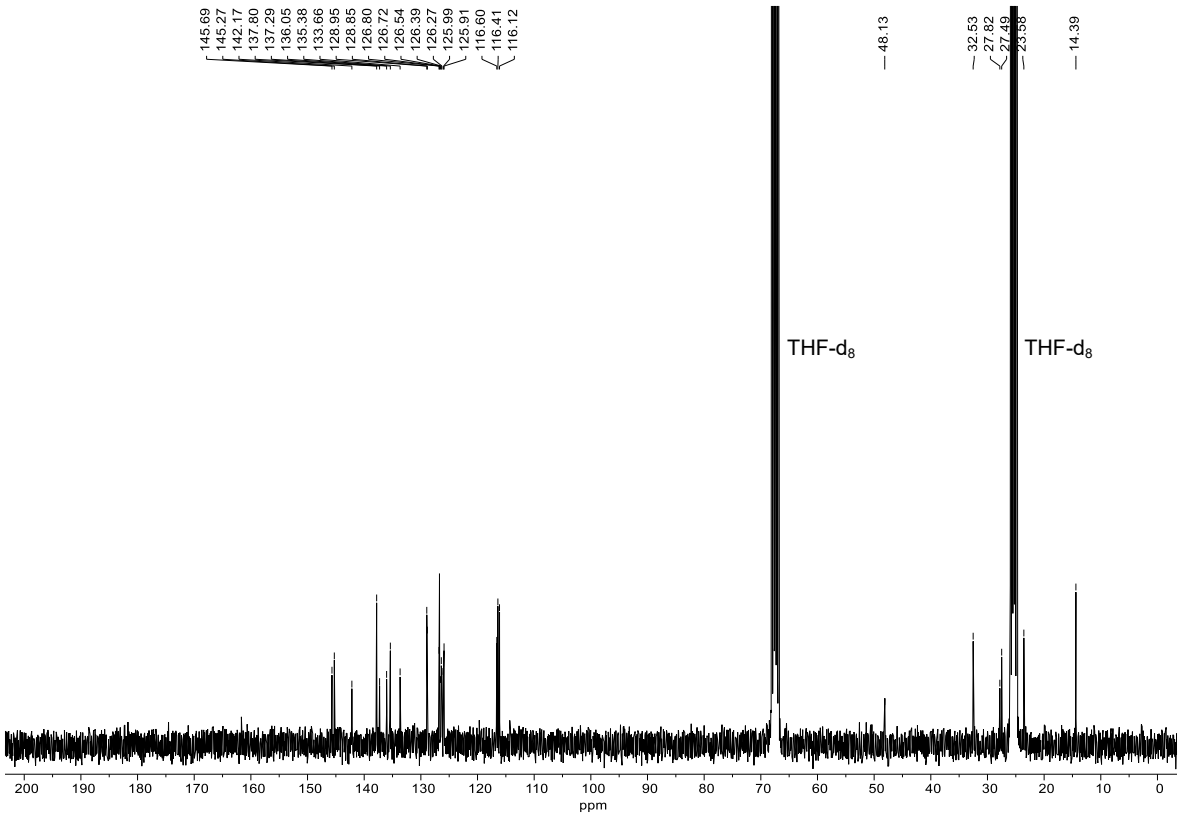


Abbildung 90: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 75 MHz, *T* = 298 K) von **15i**.

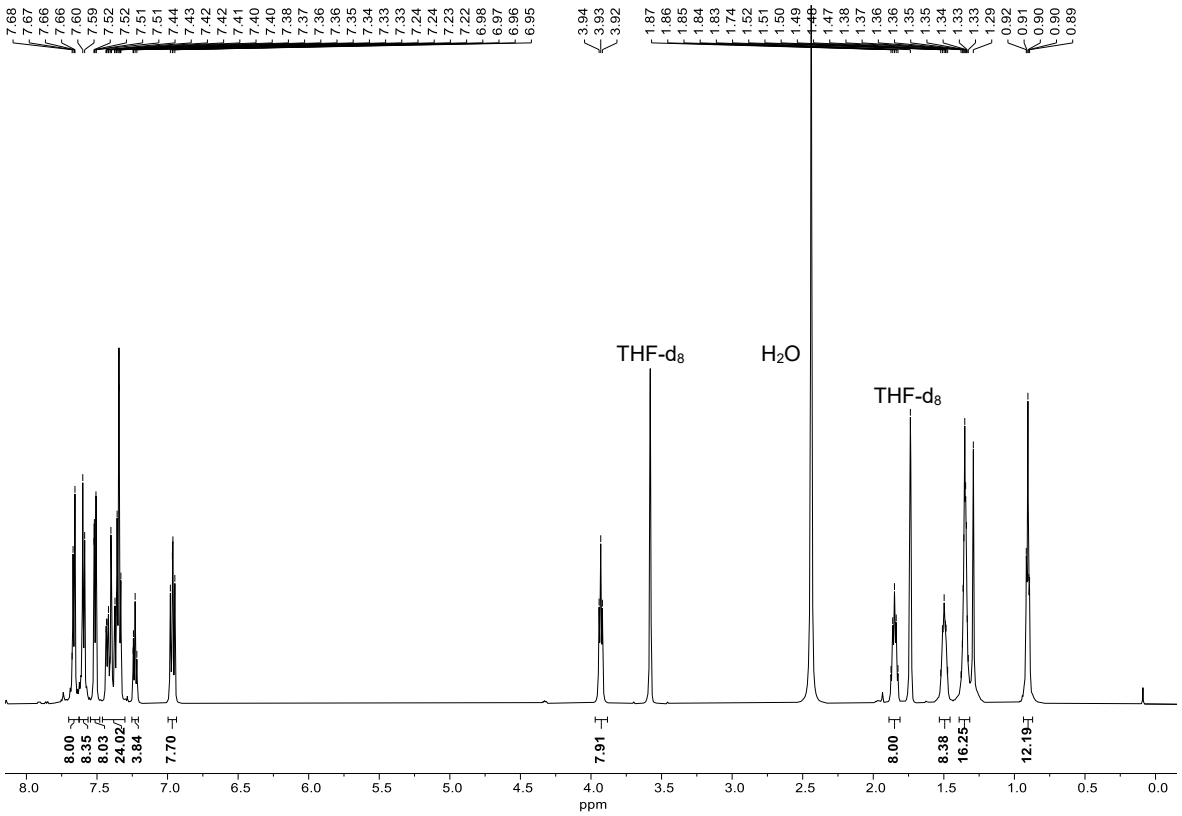


Abbildung 91: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **15j**.

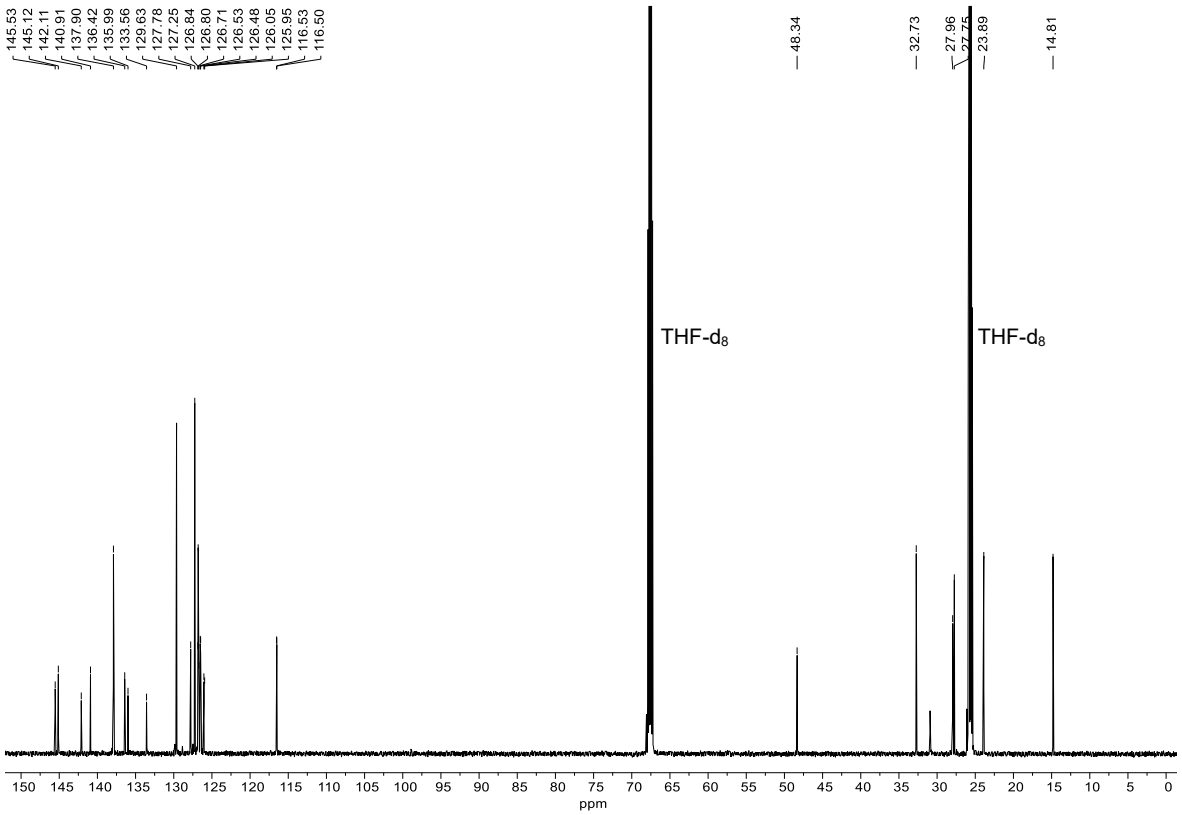


Abbildung 92: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **15j**.

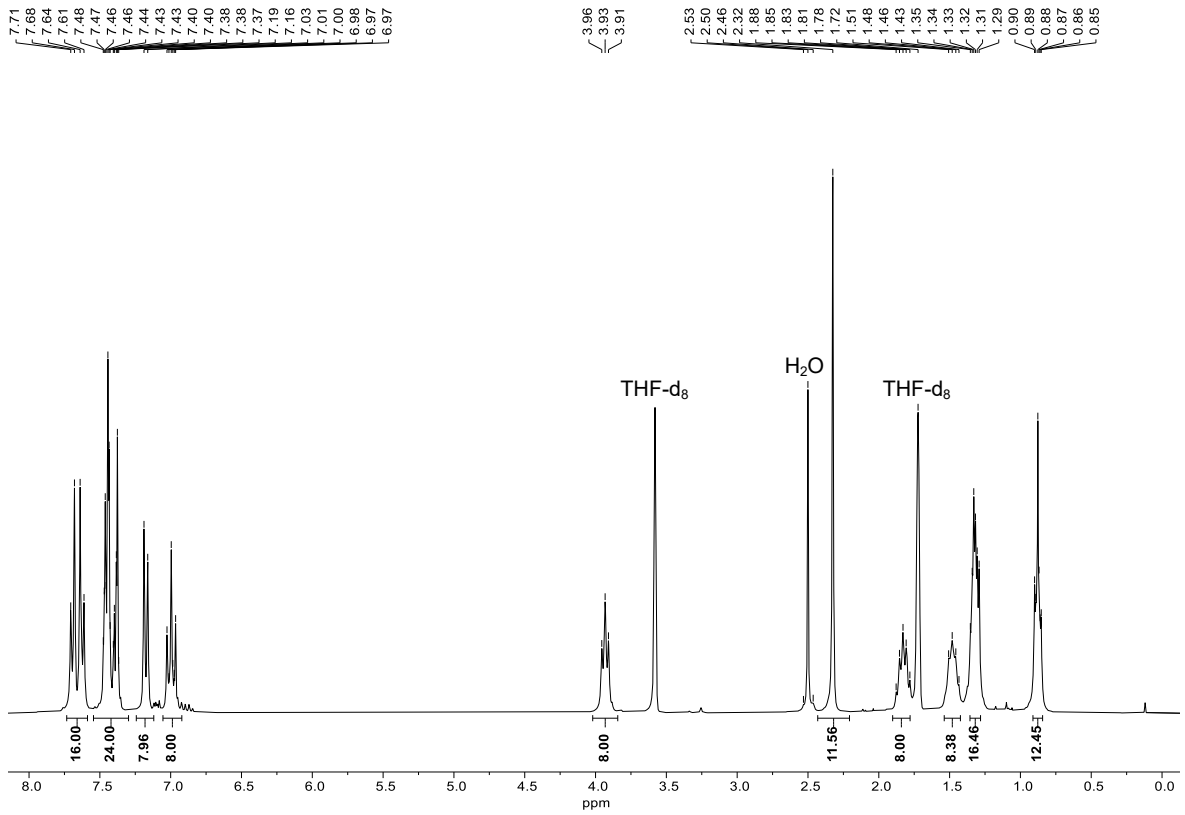


Abbildung 93: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 300 MHz, *T* = 298 K) von **15k**.

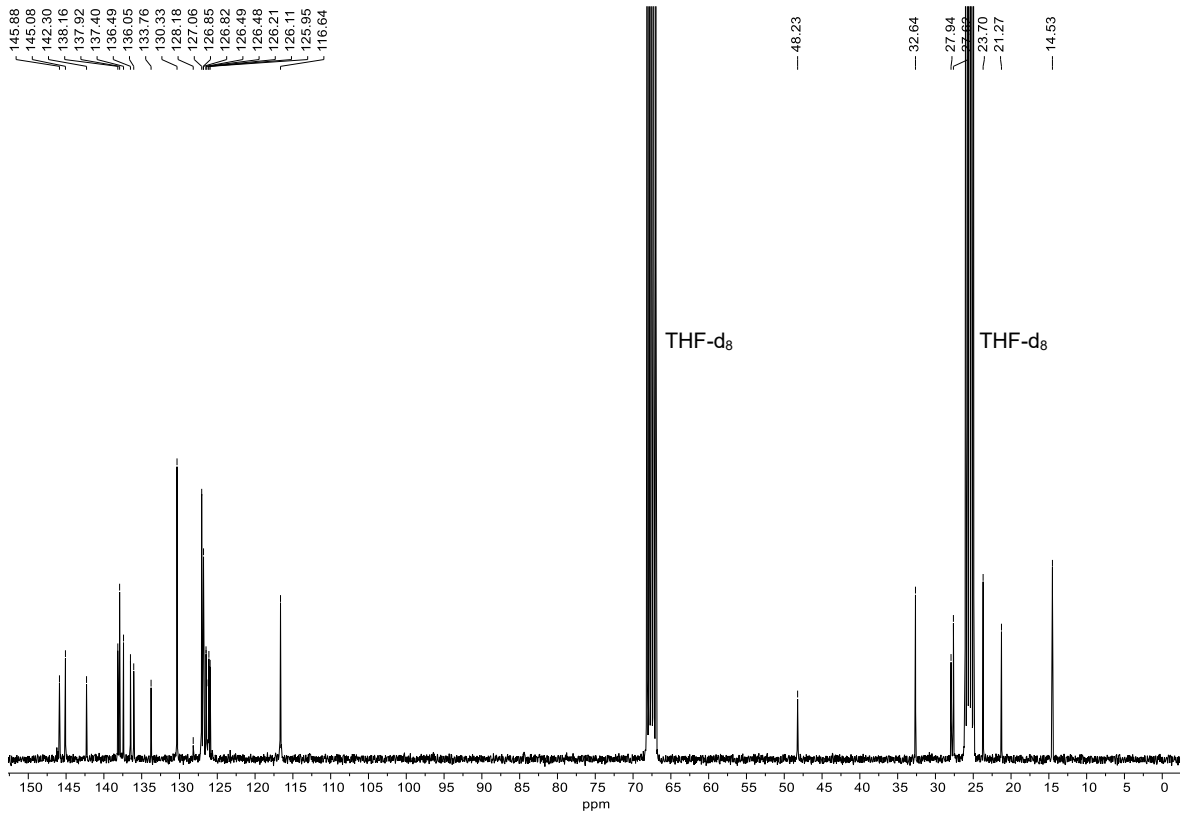


Abbildung 94: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 75 MHz, *T* = 298 K) von **15k**.

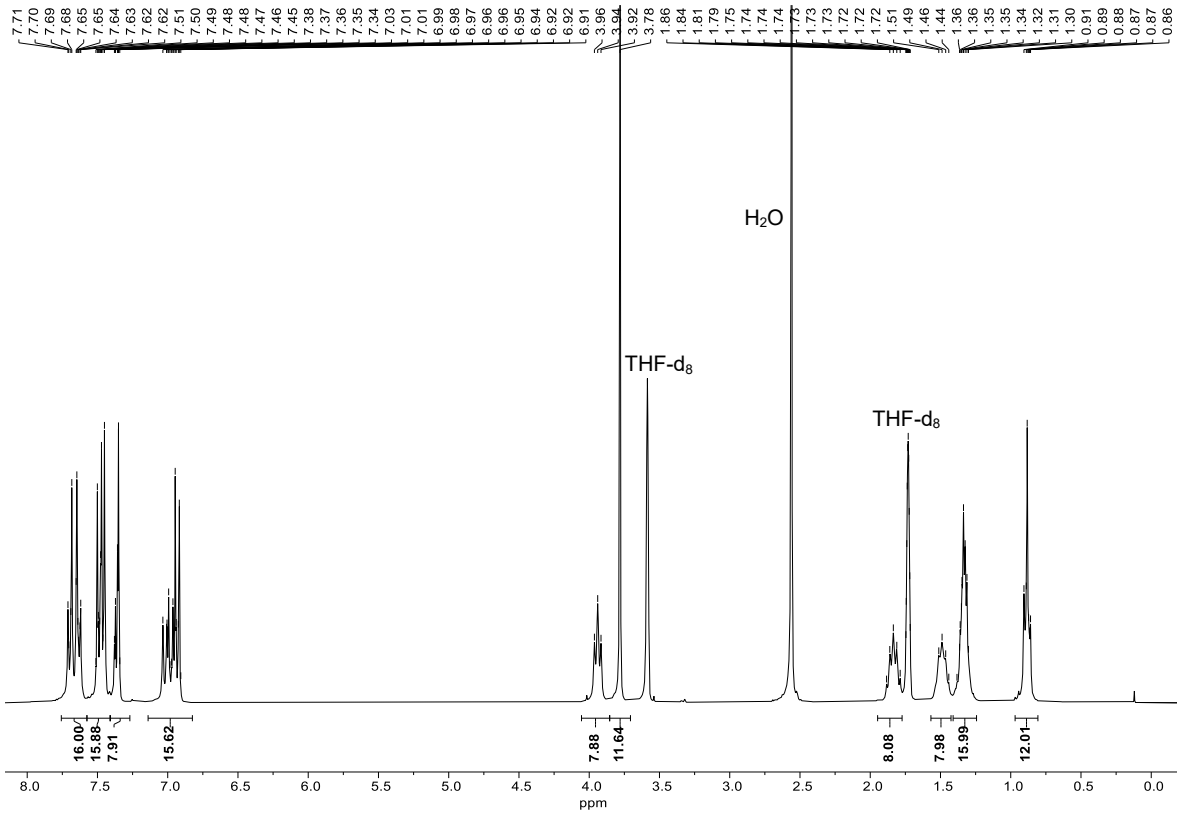


Abbildung 95: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 300 MHz, *T* = 298 K) von **15l**.

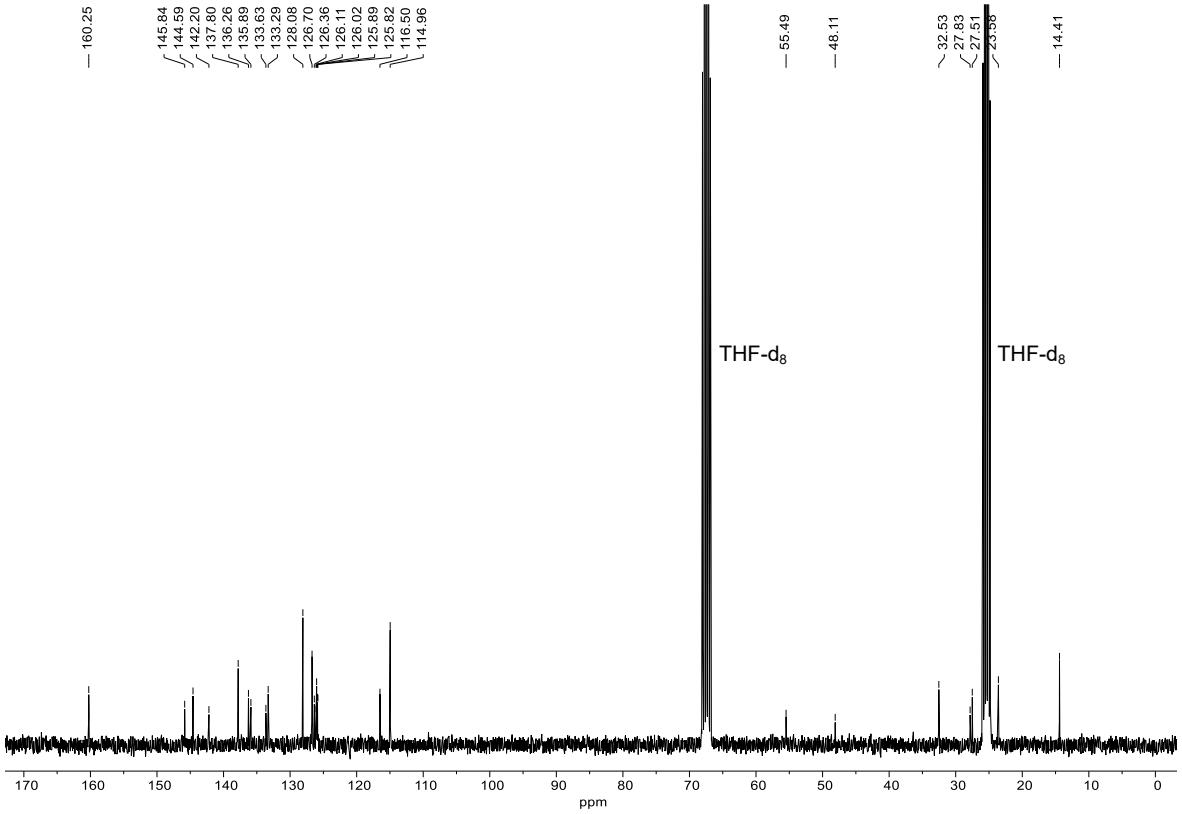


Abbildung 96: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 75 MHz, *T* = 298 K) von **15l**.

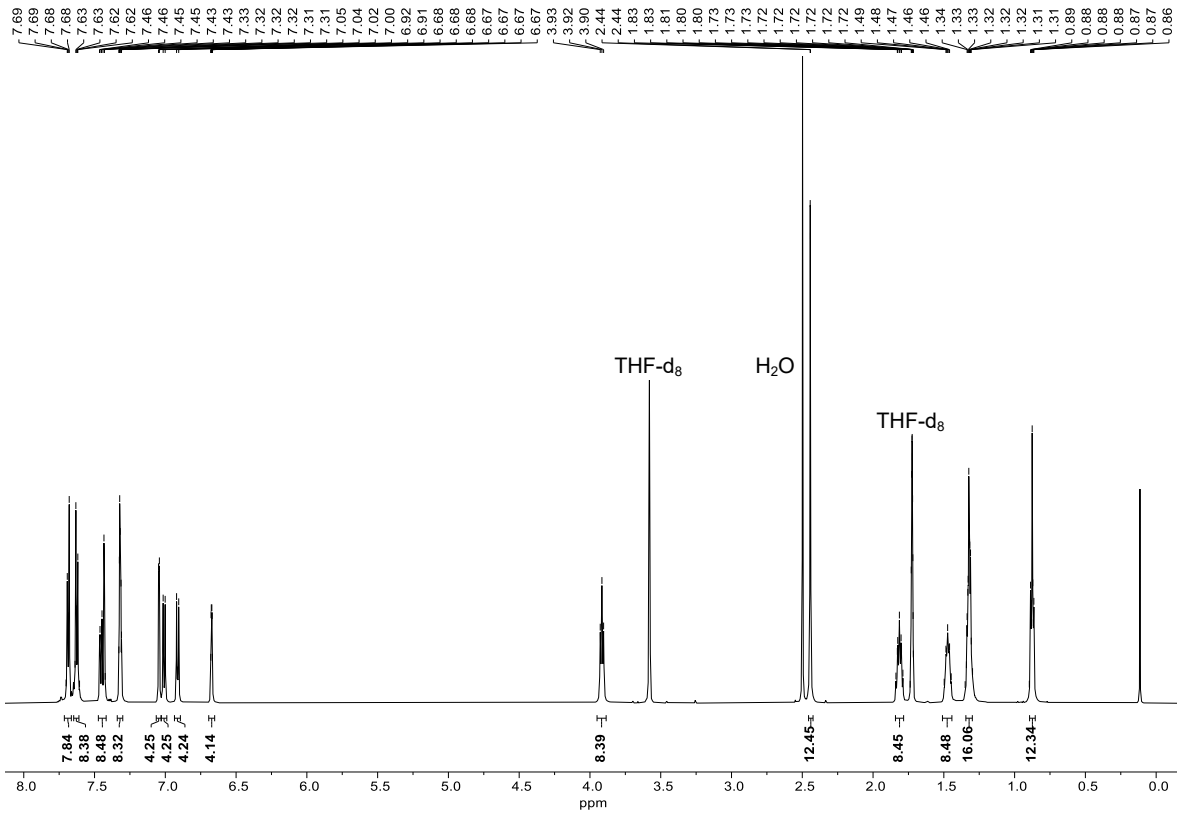


Abbildung 97: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **15m**.

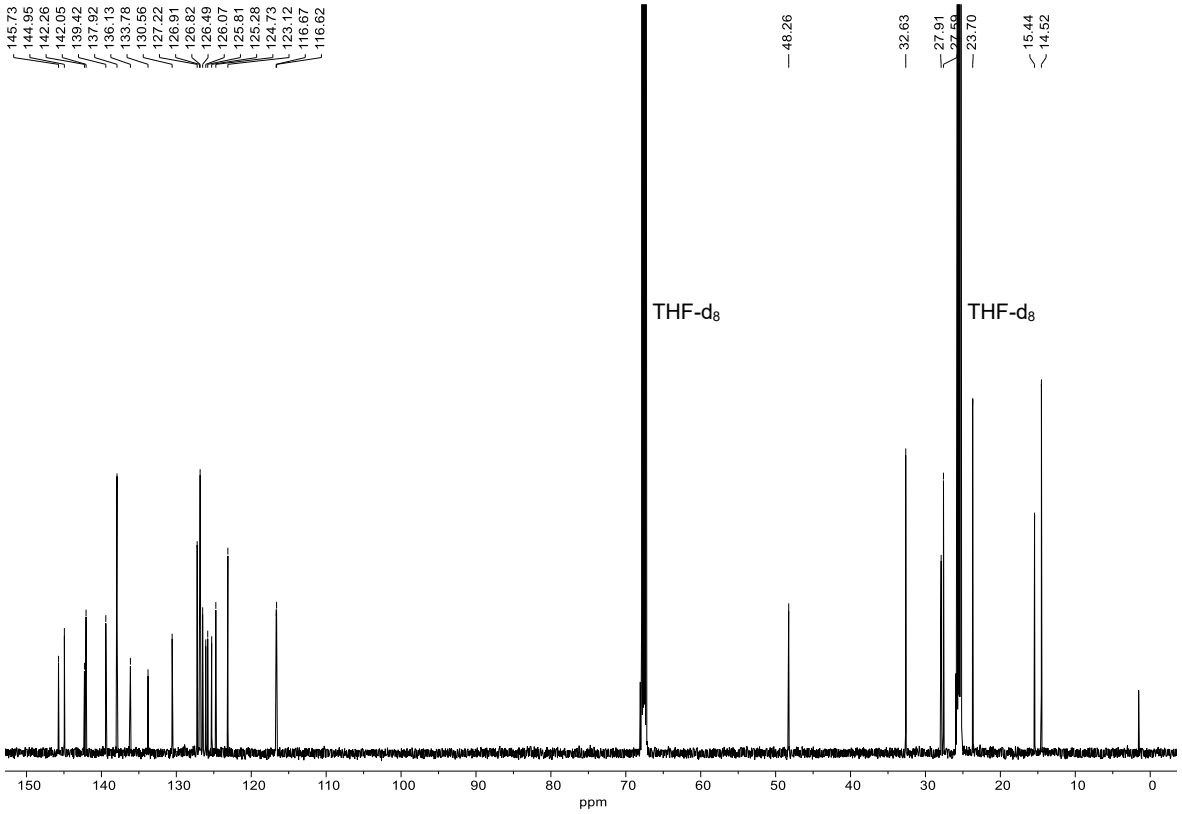


Abbildung 98: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **15m**.

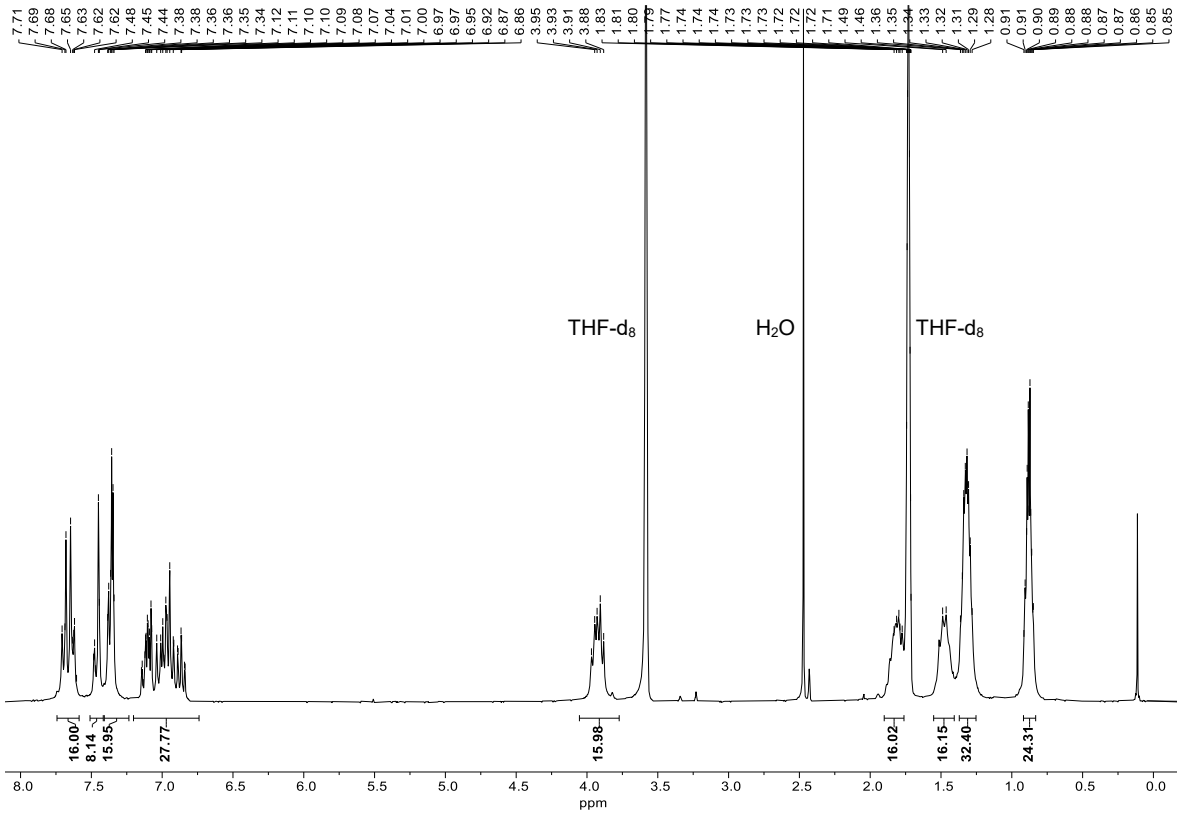


Abbildung 99: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **15n**.

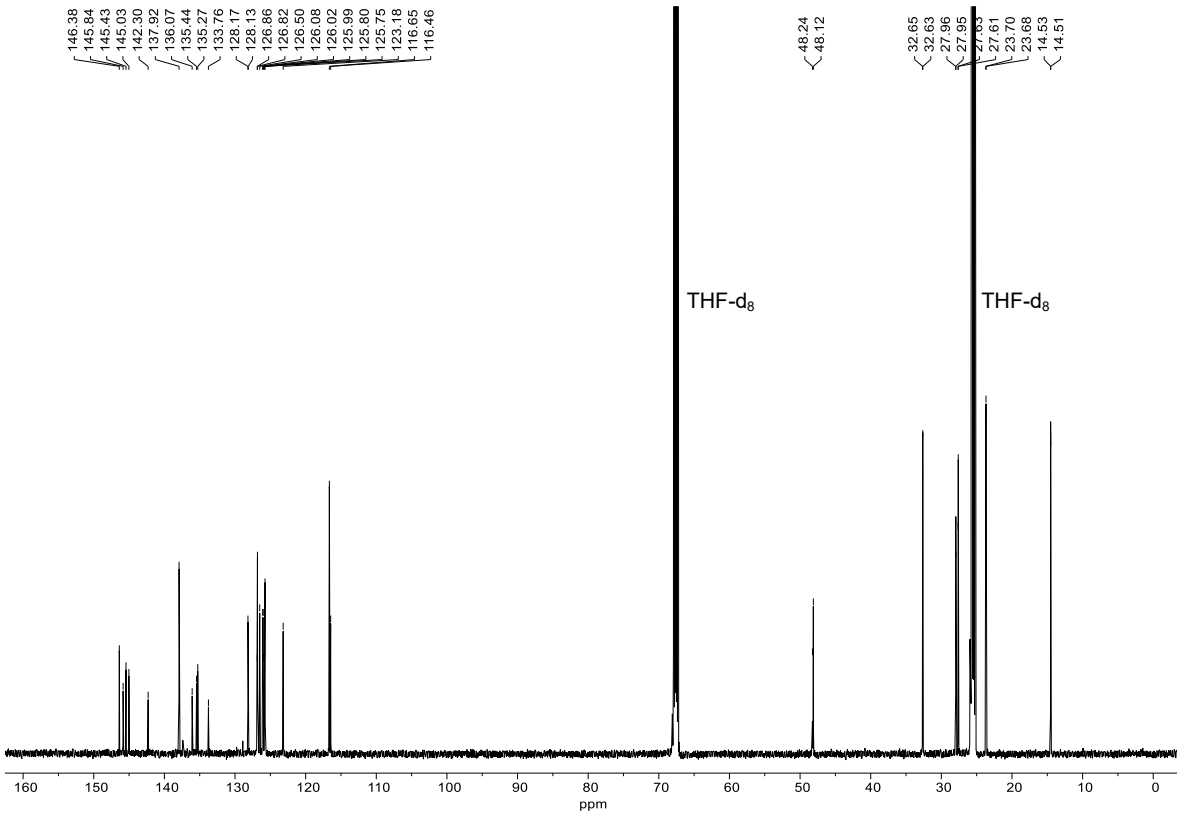


Abbildung 100: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **15n**.

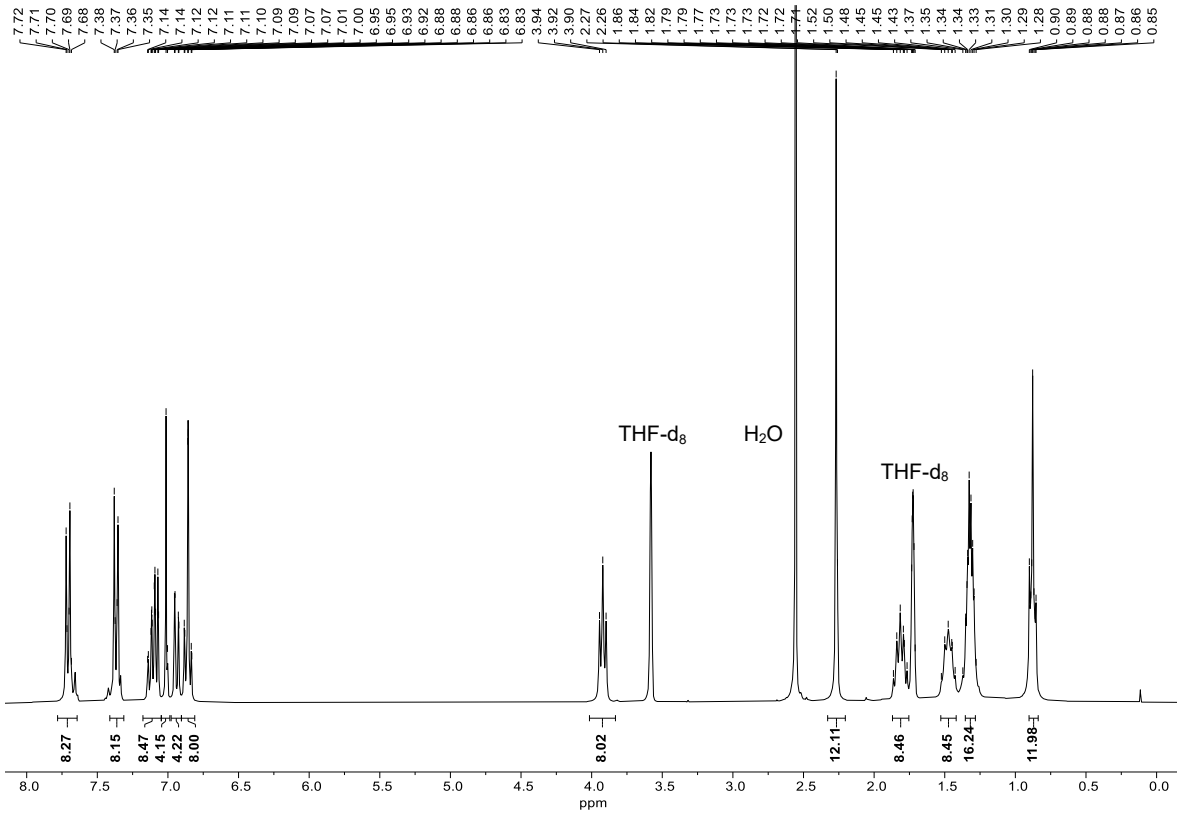


Abbildung 101:[1]H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 300 MHz, *T* = 298 K) von **15o**.

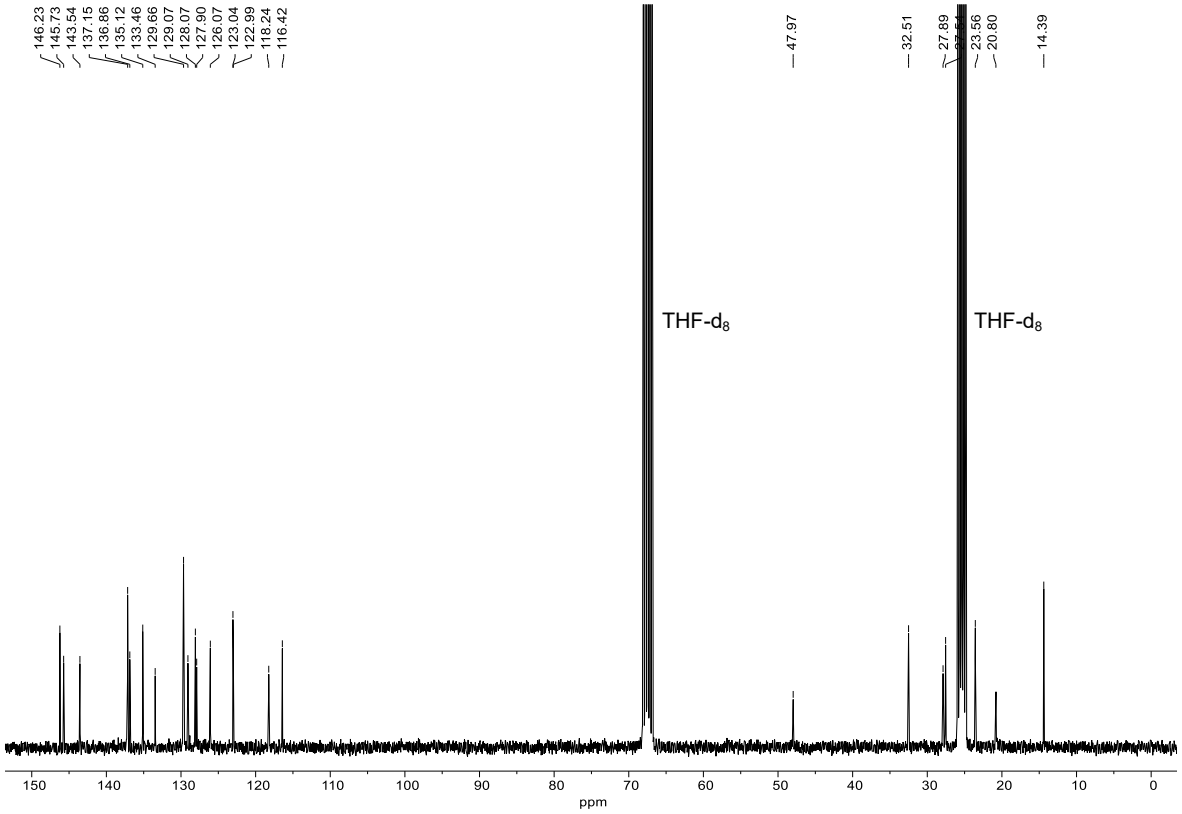


Abbildung 102: [13]C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 75 MHz, *T* = 298 K) von **15o**.

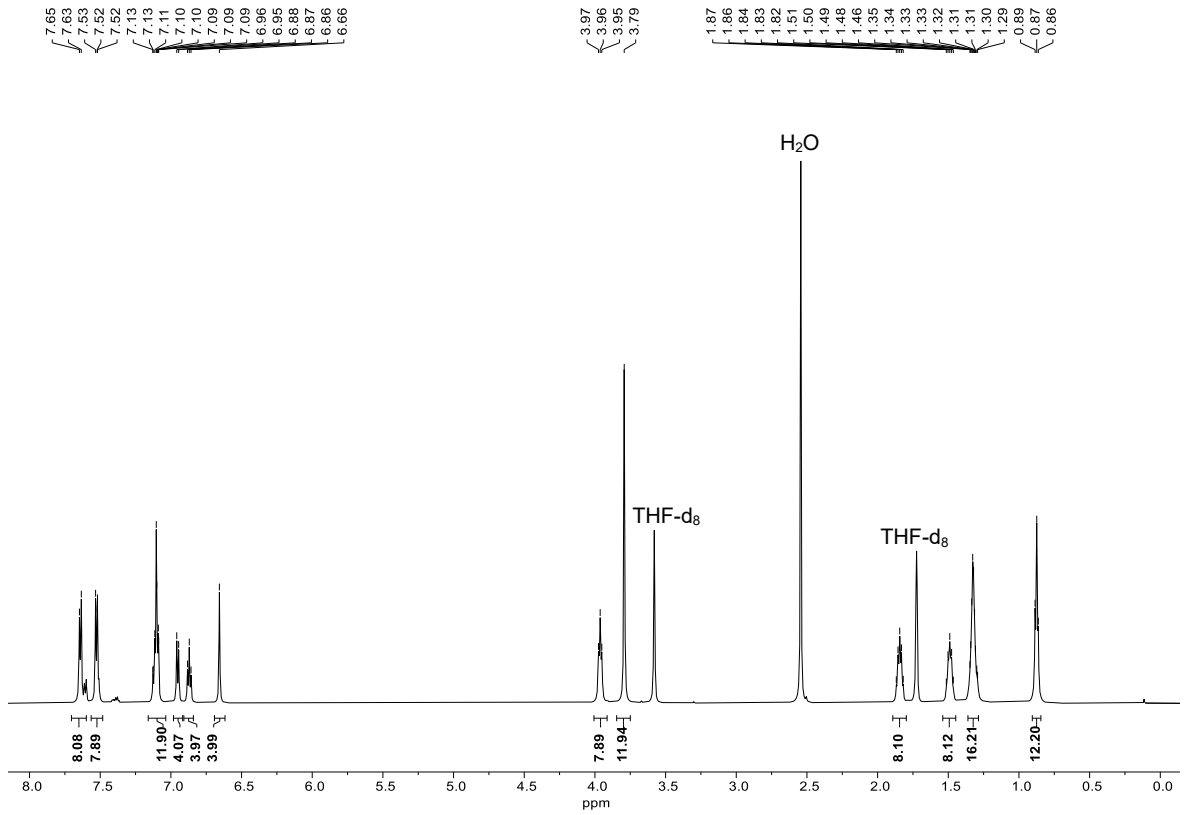


Abbildung 103: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **15p**.

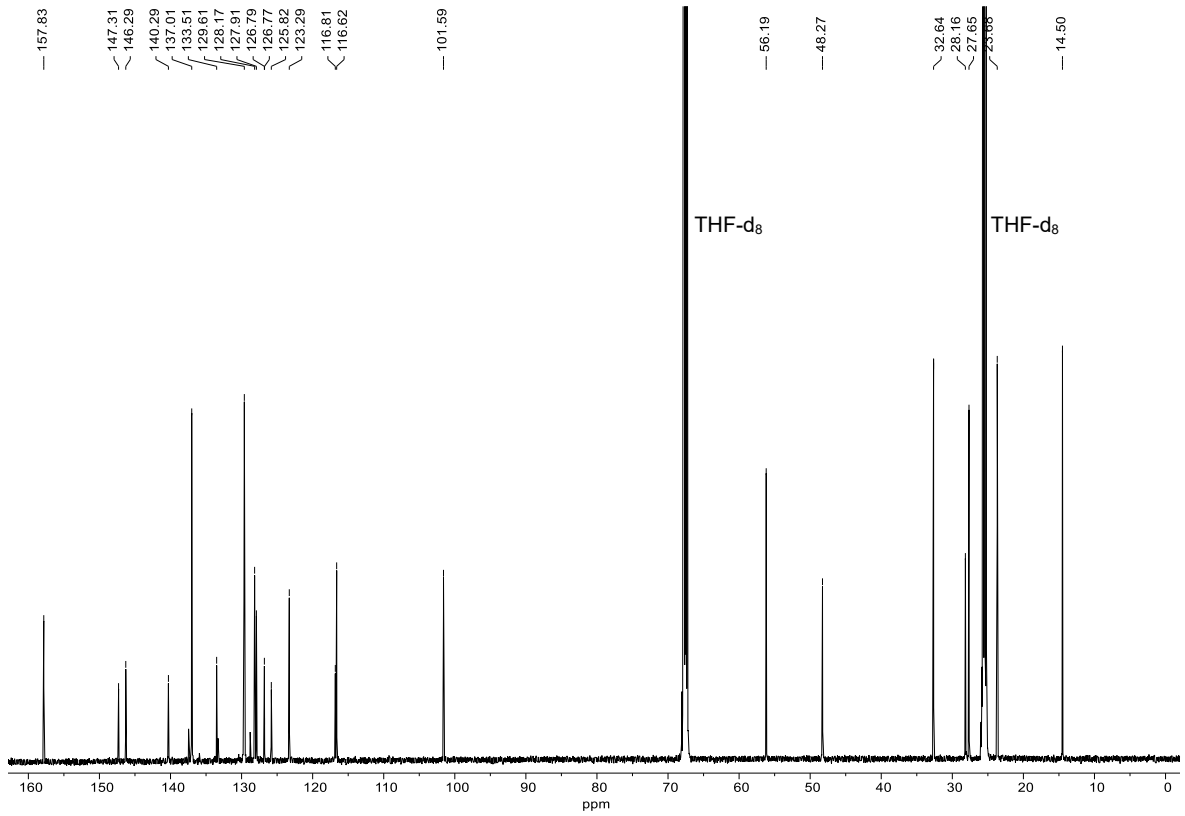


Abbildung 104: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **15p**.

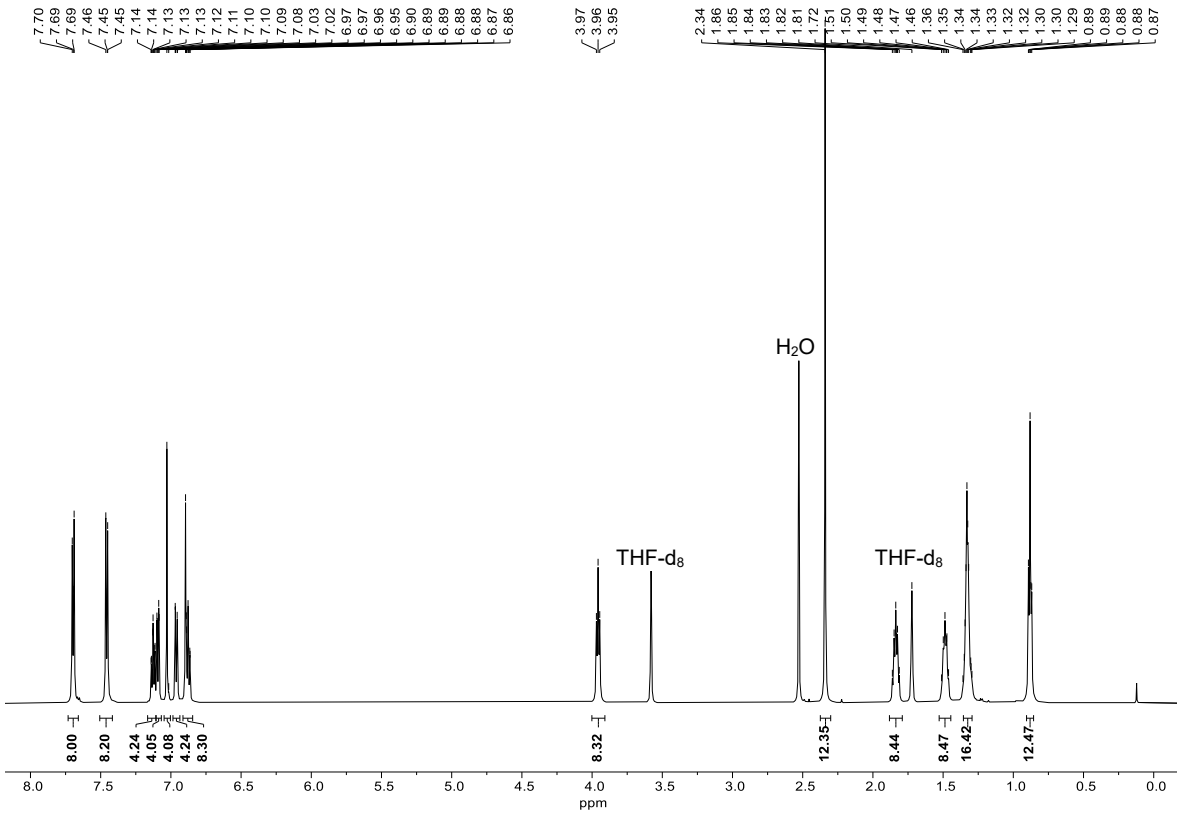


Abbildung 105: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **15q**.

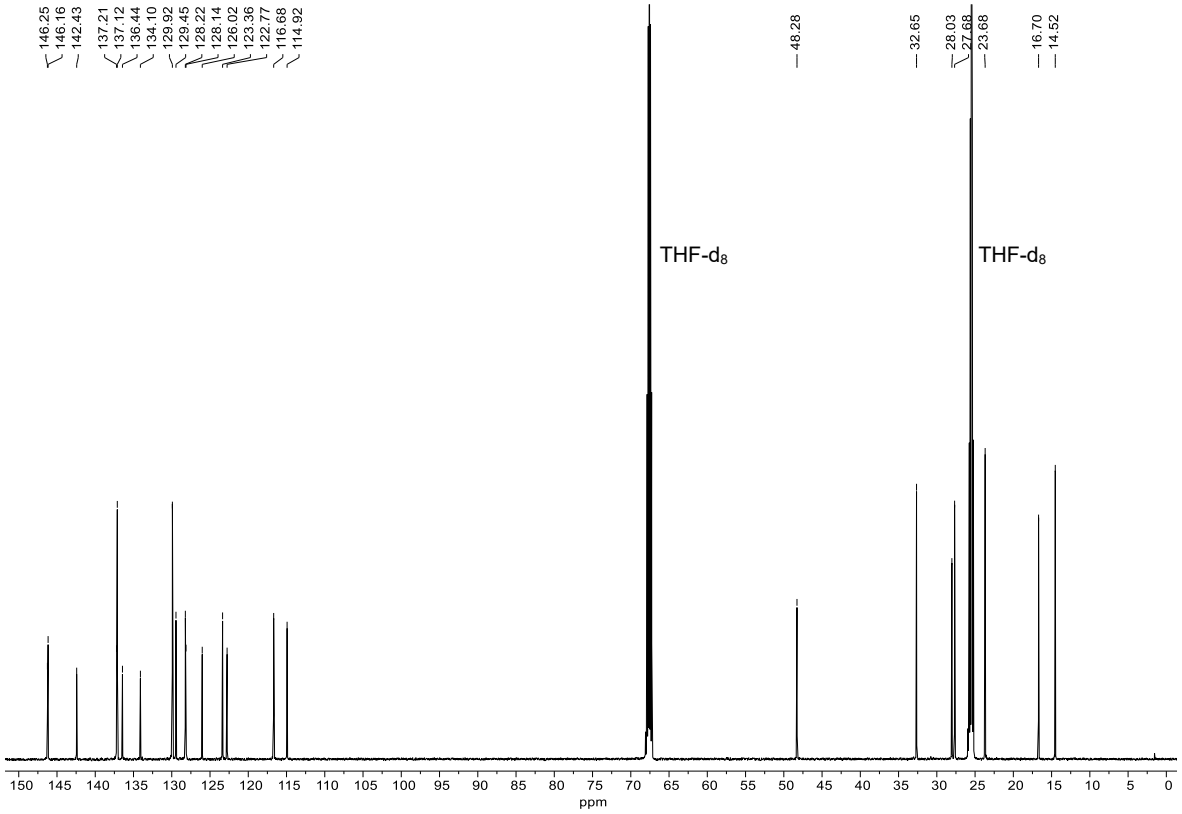


Abbildung 106: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **15q**.

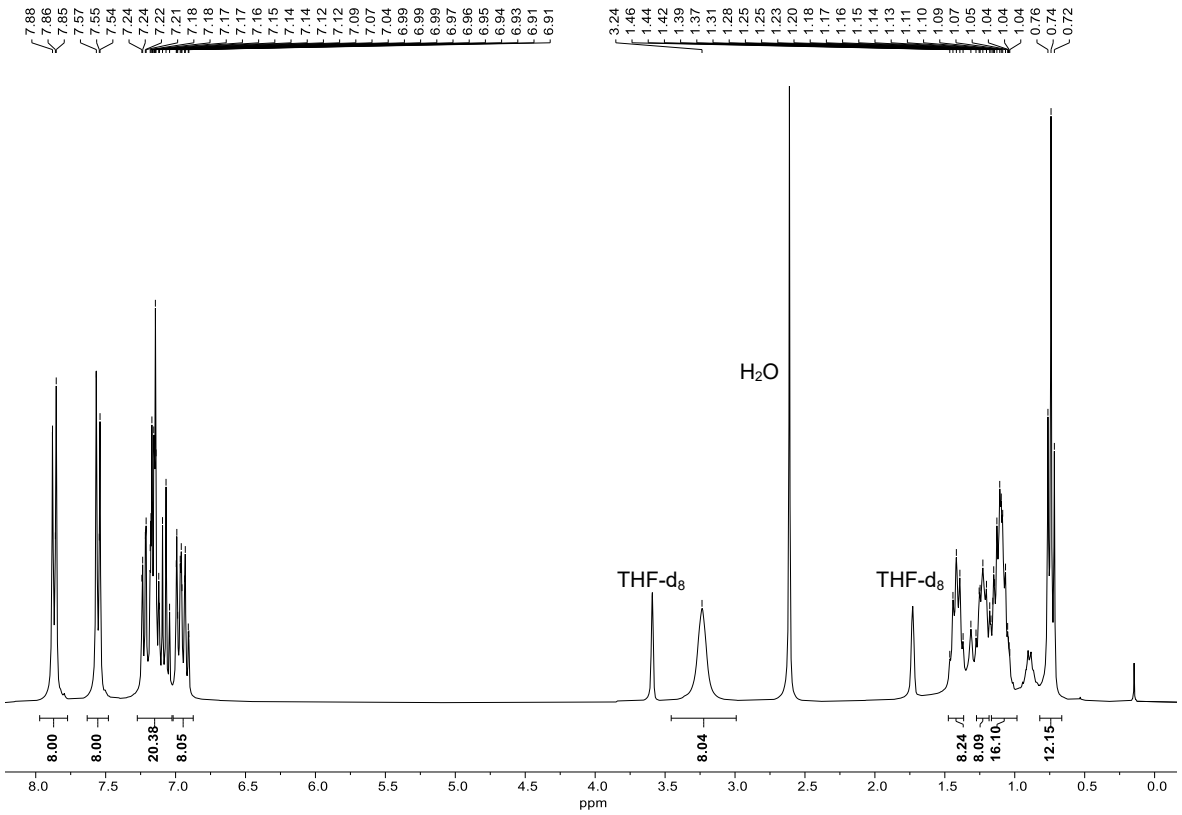


Abbildung 107: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 300 MHz, *T* = 298 K) von **15r**.

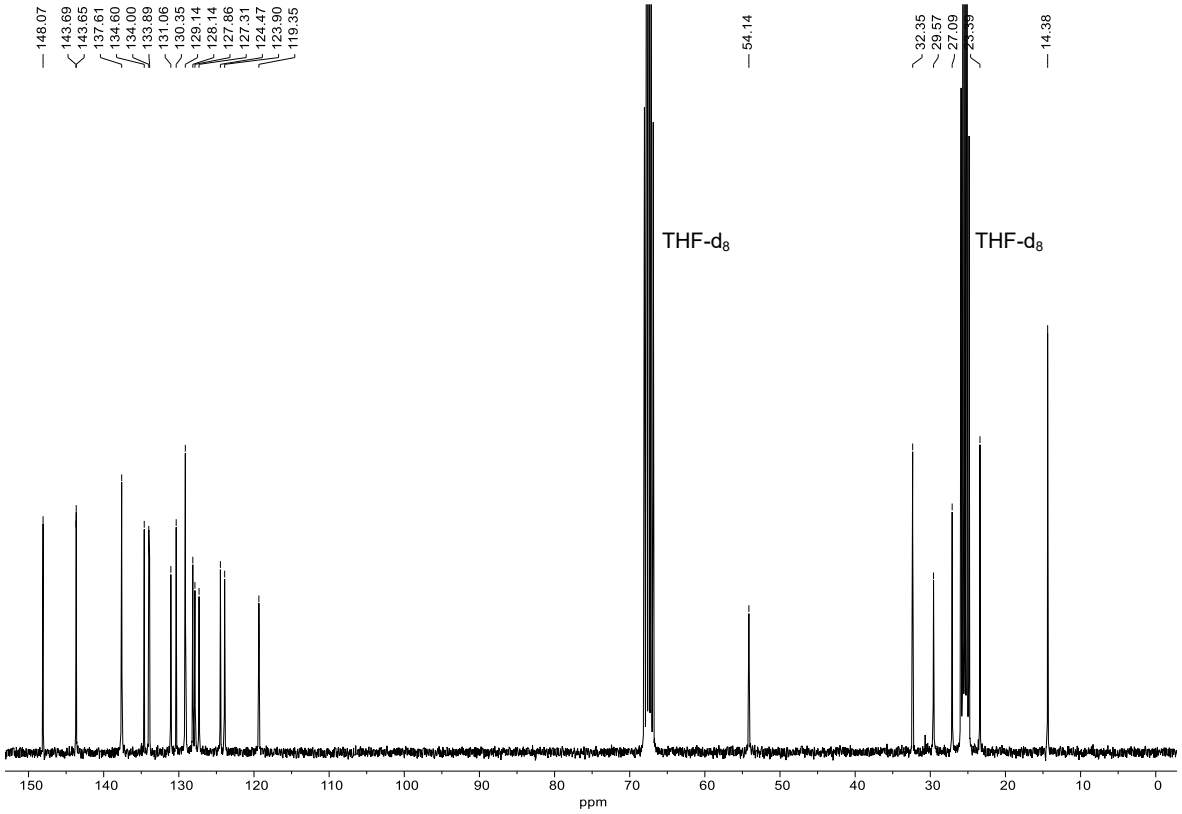


Abbildung 108: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 75 MHz, *T* = 298 K) von **15r**.

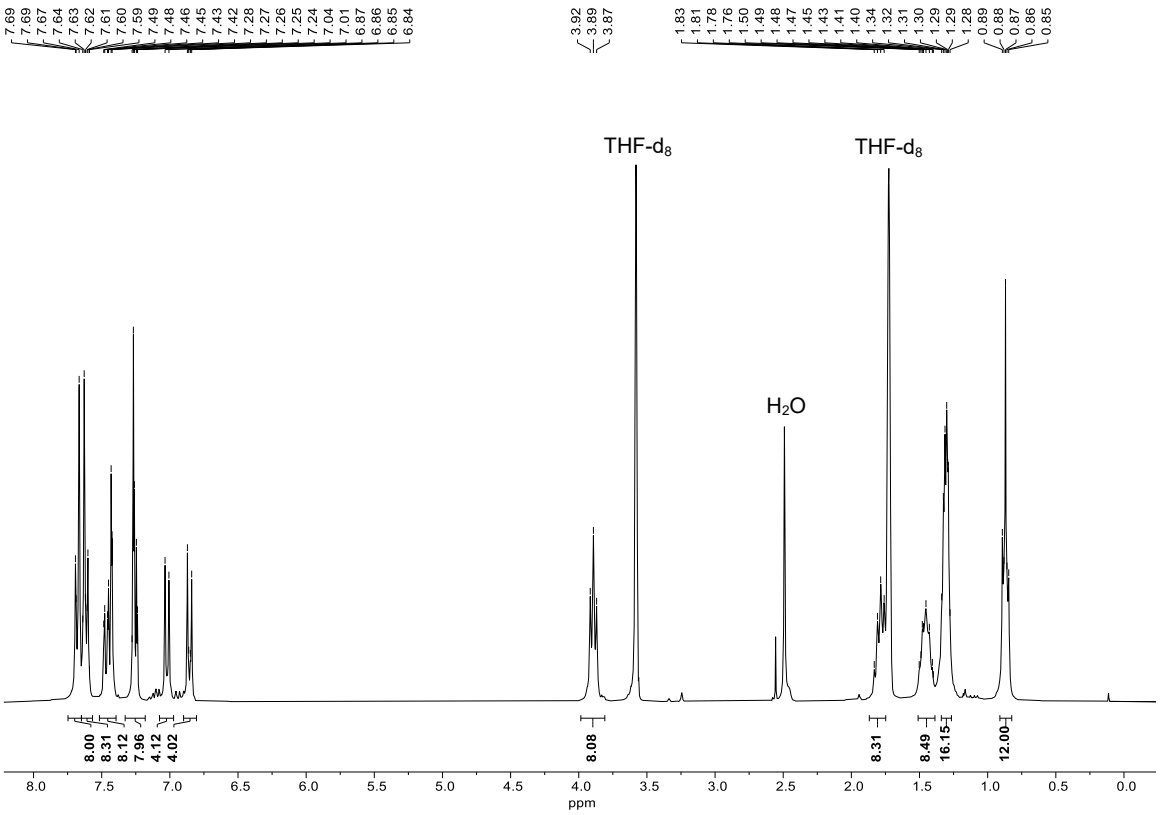


Abbildung 109: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 300 MHz, *T* = 298 K) von **16**.

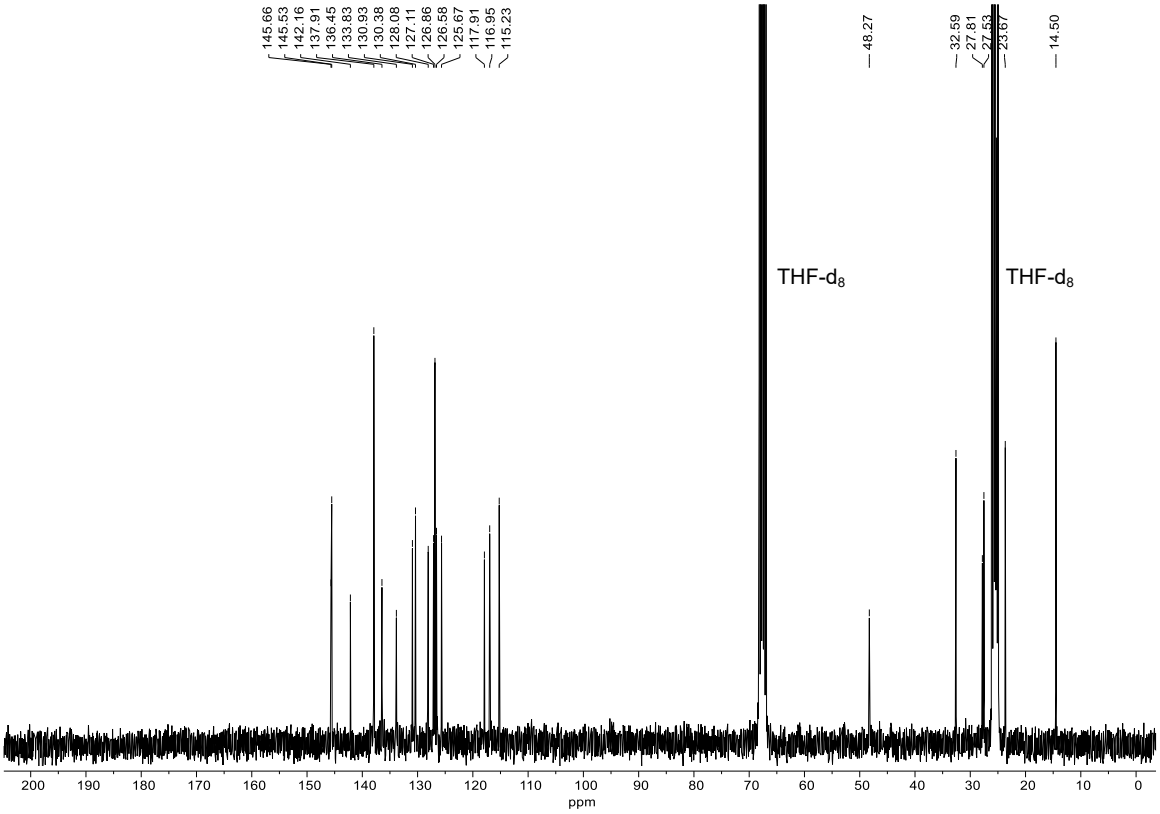


Abbildung 110: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 75 MHz, *T* = 298 K) von **16**.

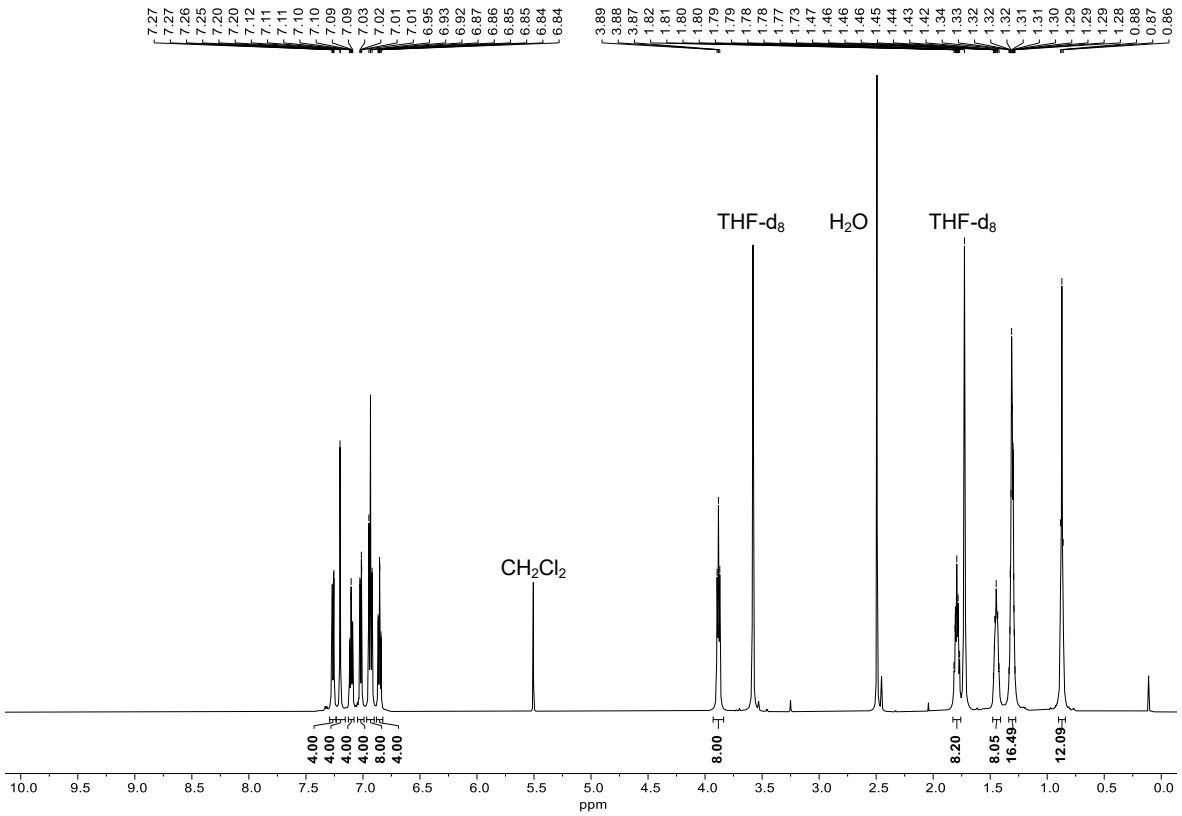


Abbildung 111: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **17a**.

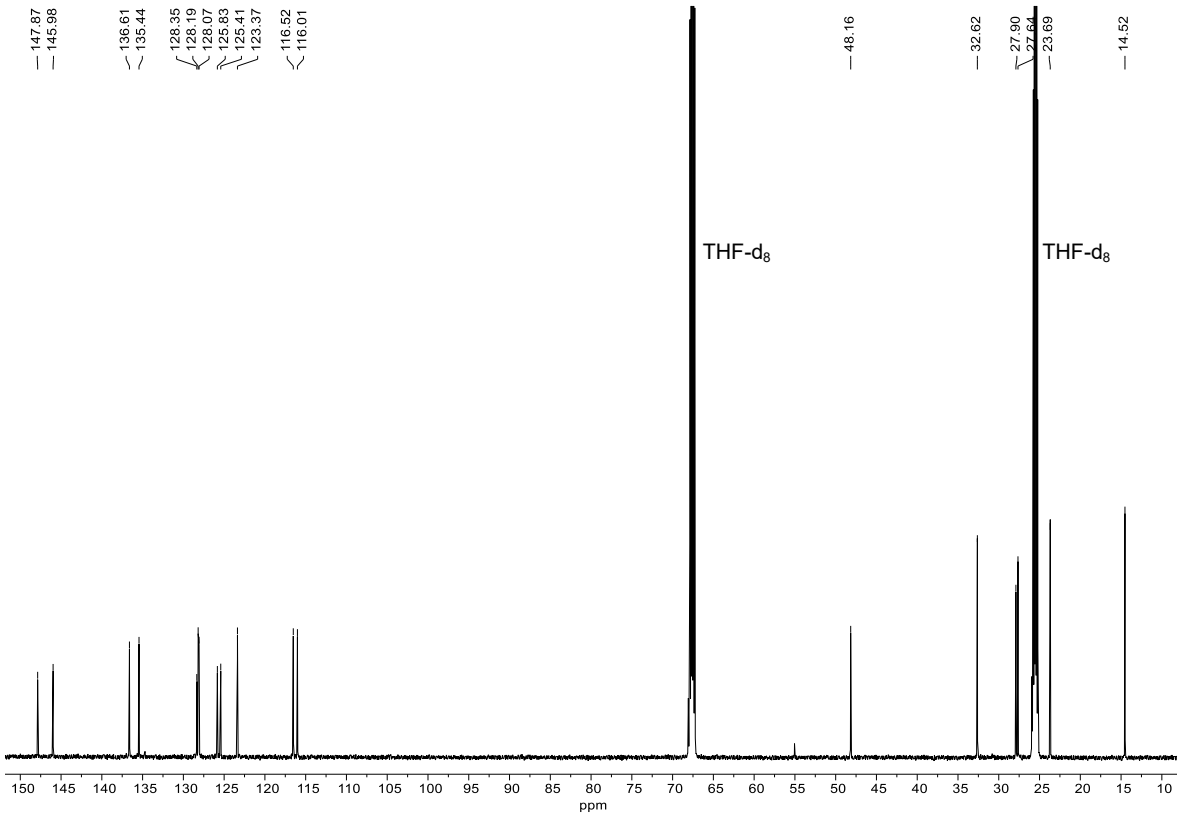


Abbildung 112: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **17a**.

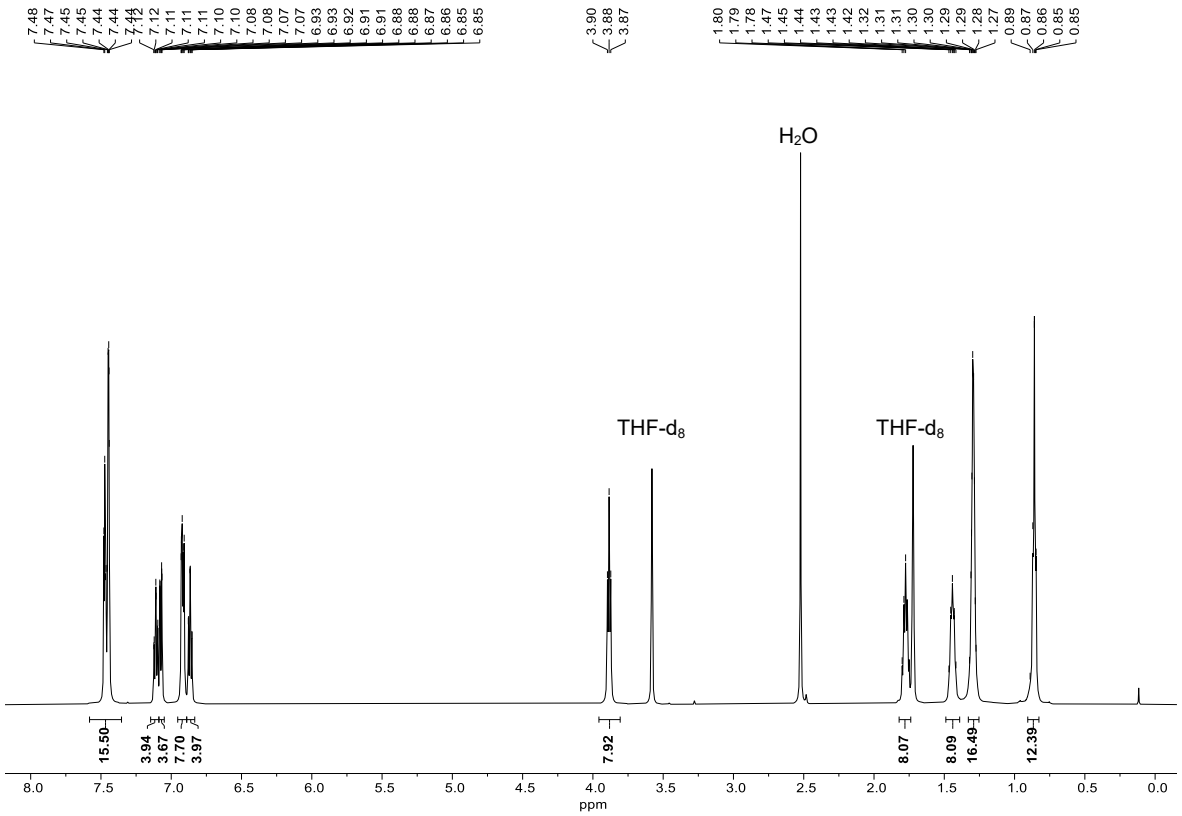


Abbildung 113: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **17b**.

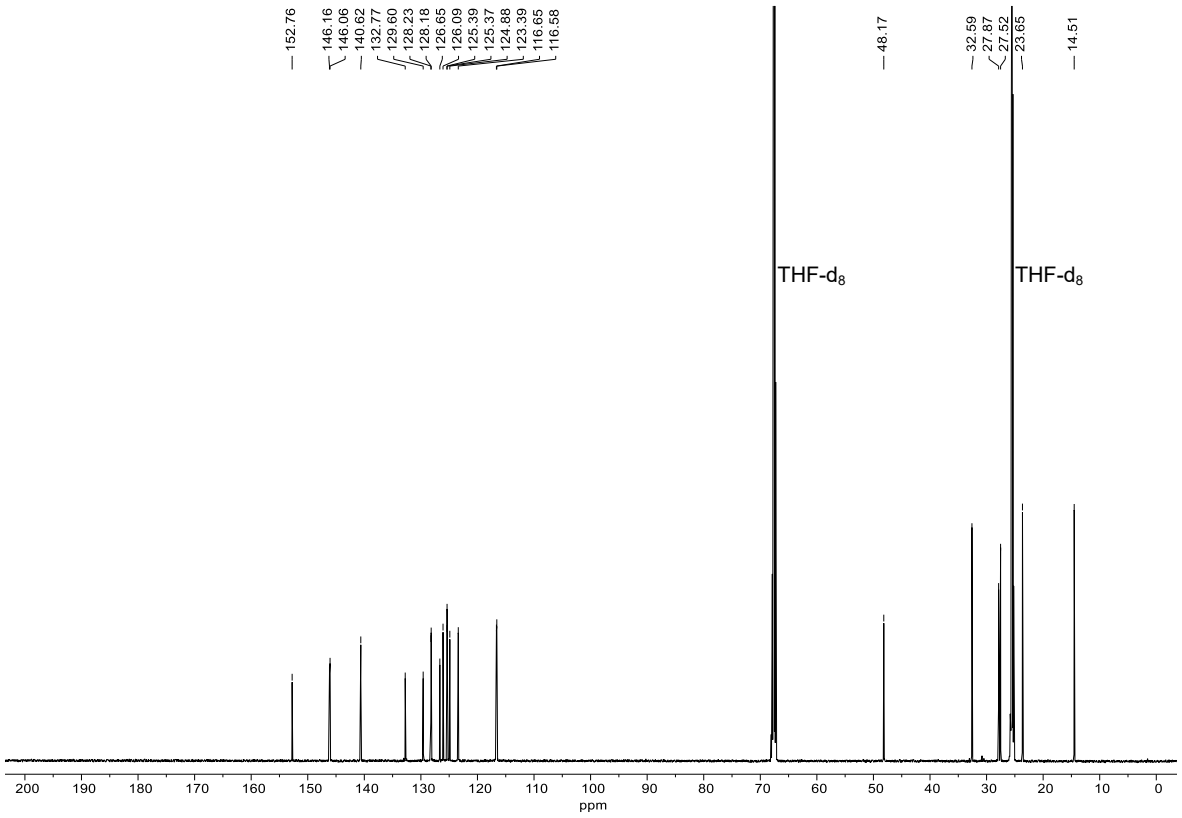


Abbildung 114: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **17b**.

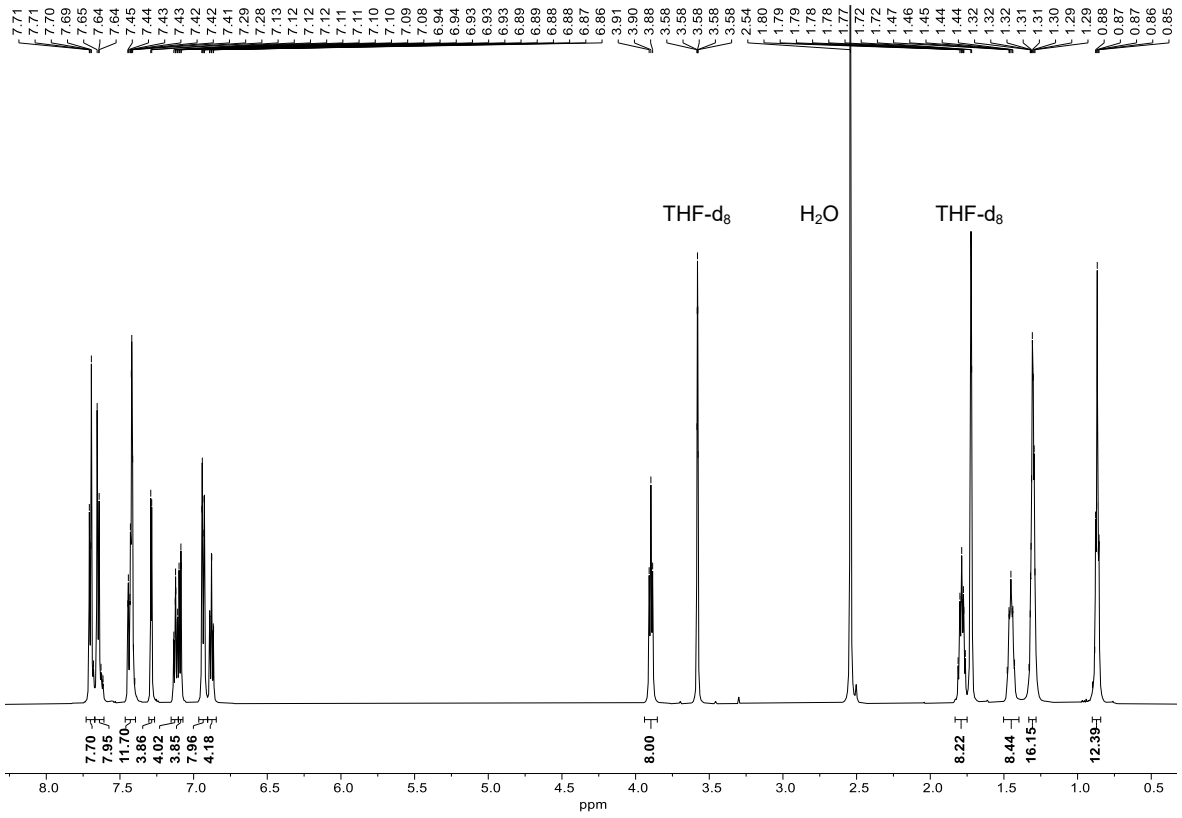


Abbildung 115: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **17c**.

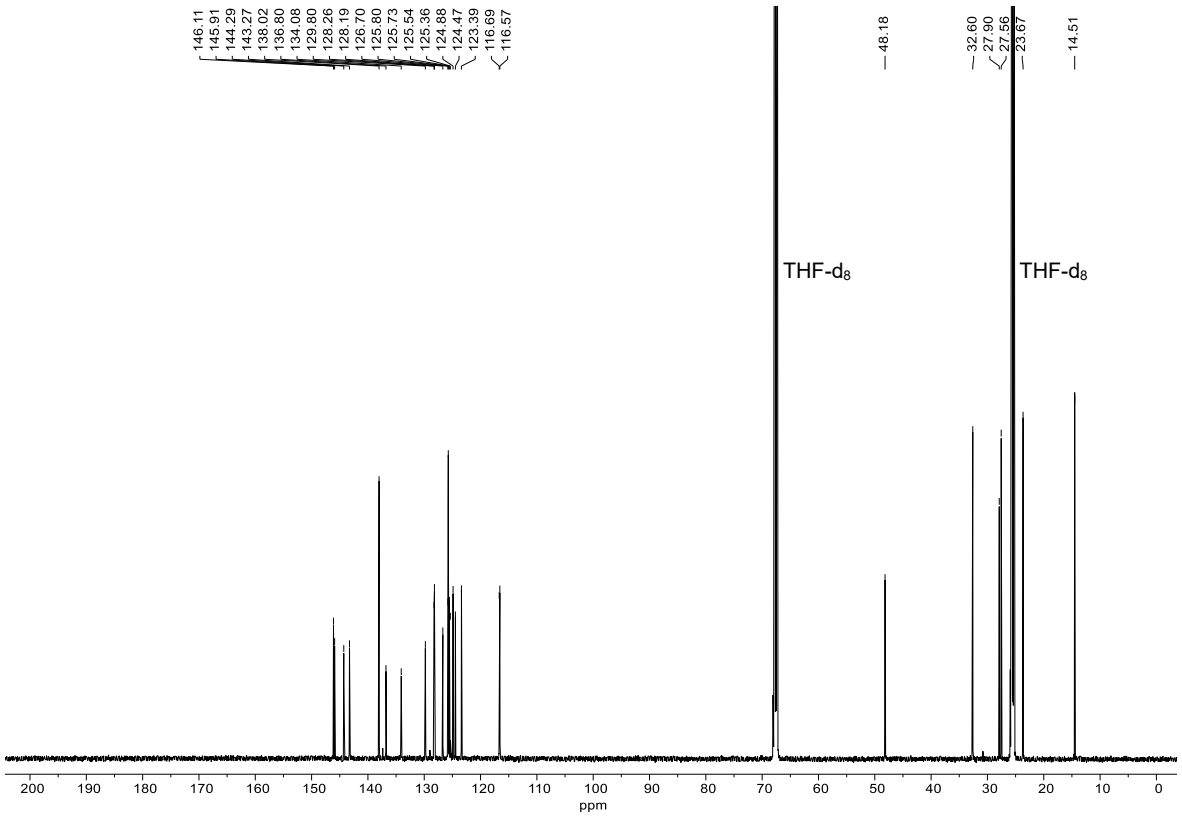


Abbildung 116: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **17c**.

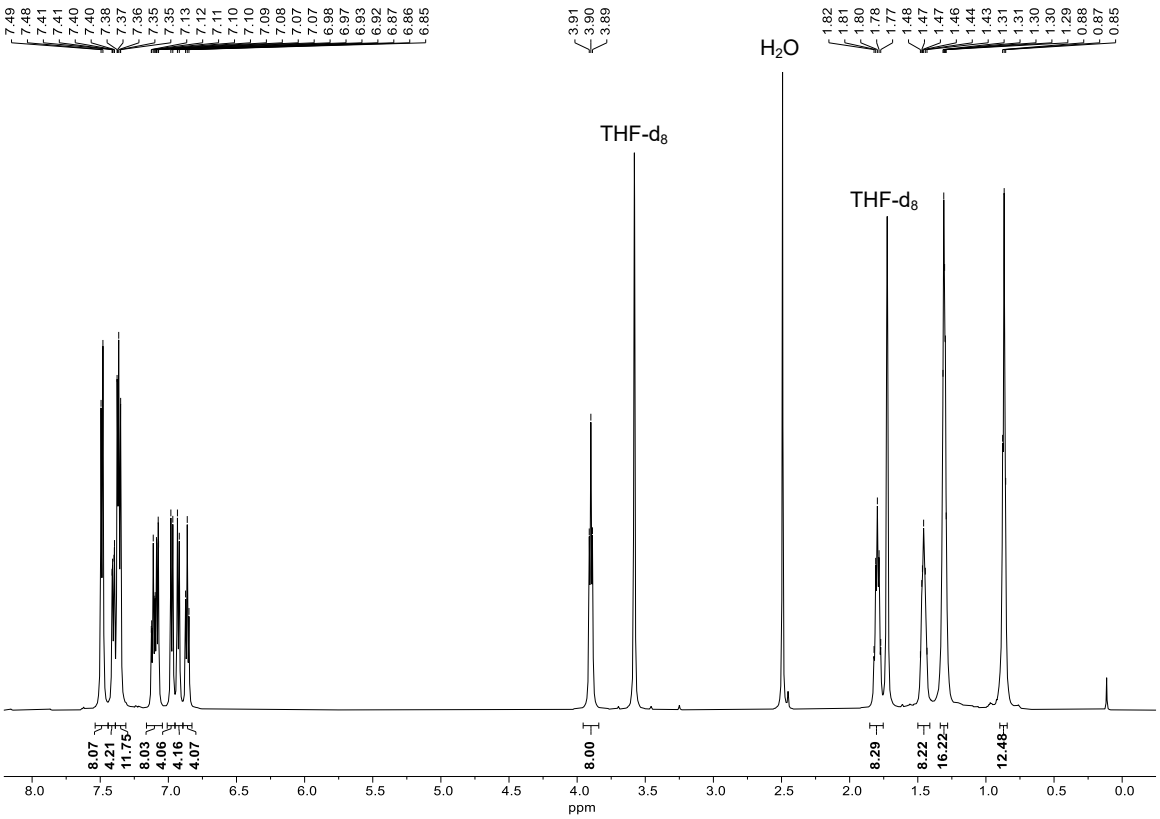


Abbildung 117: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d$_8$, 600 MHz, *T* = 298 K) von **19a**.

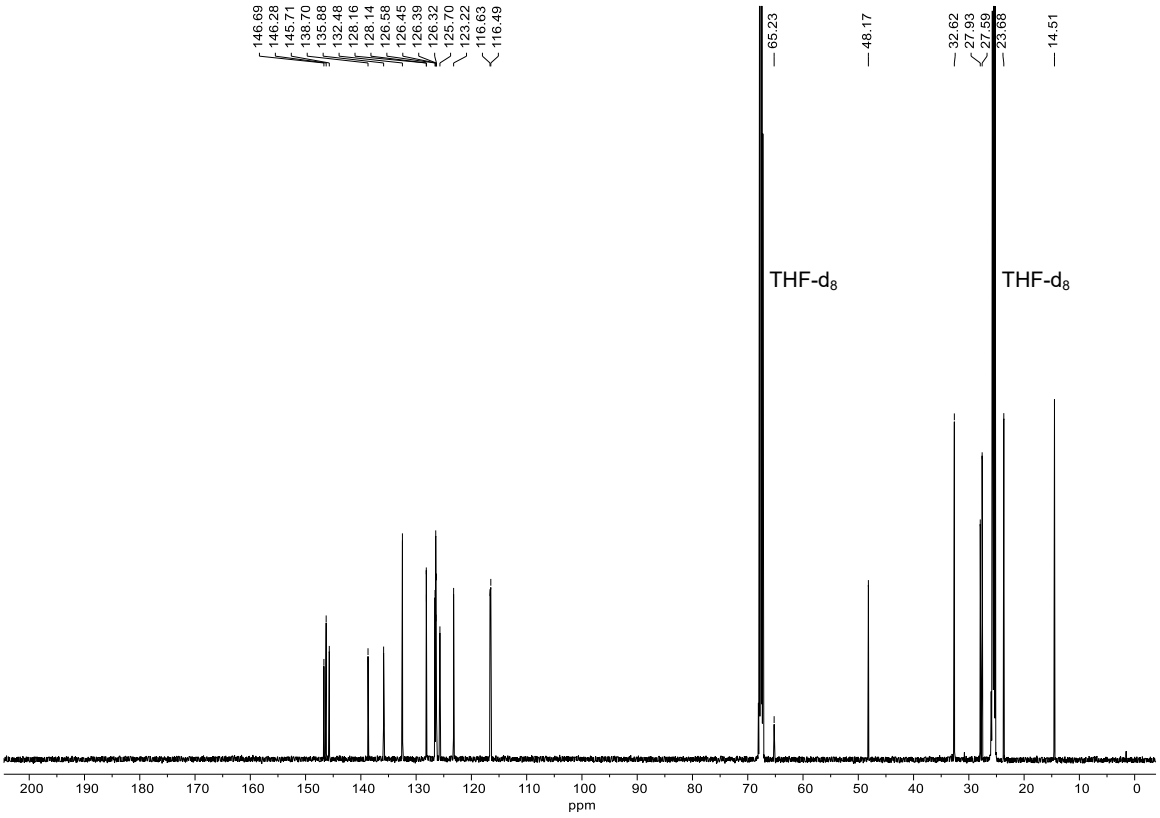


Abbildung 118: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d$_8$, 150 MHz, *T* = 298 K) von **19a**.

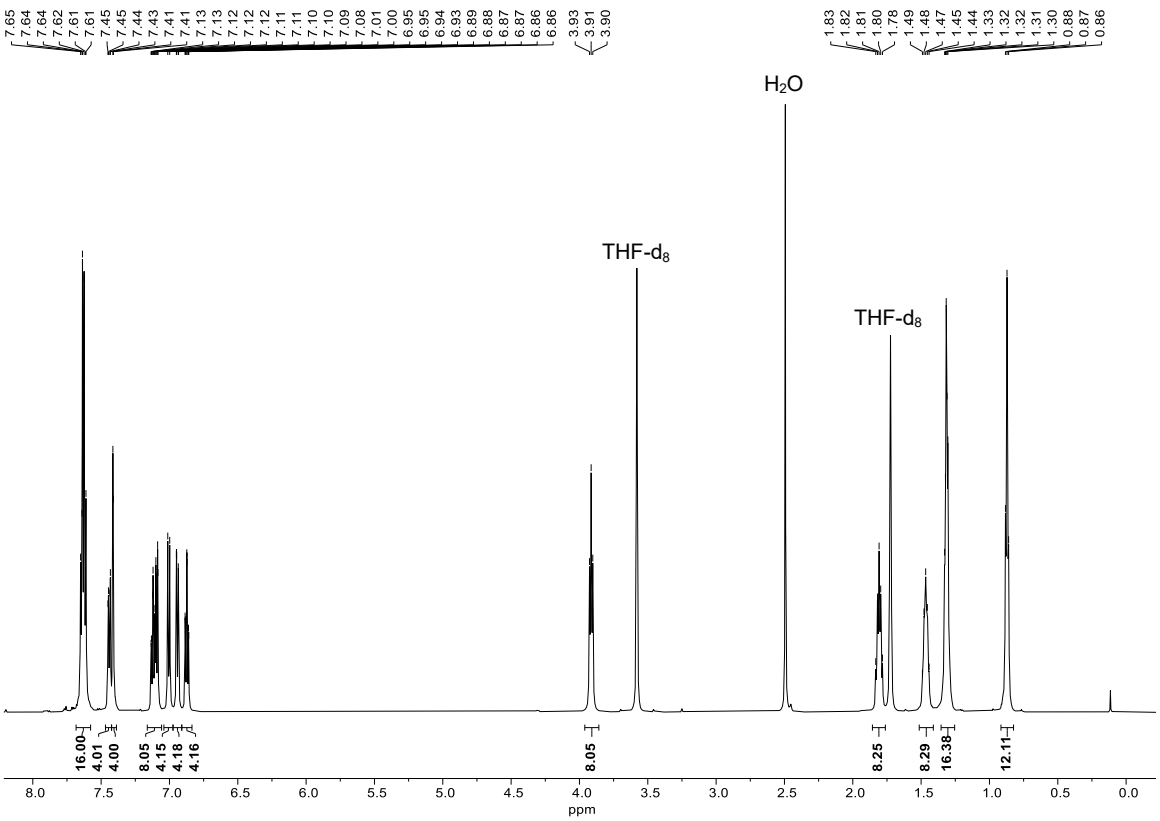


Abbildung 119: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, T = 298 K) von **19b**.

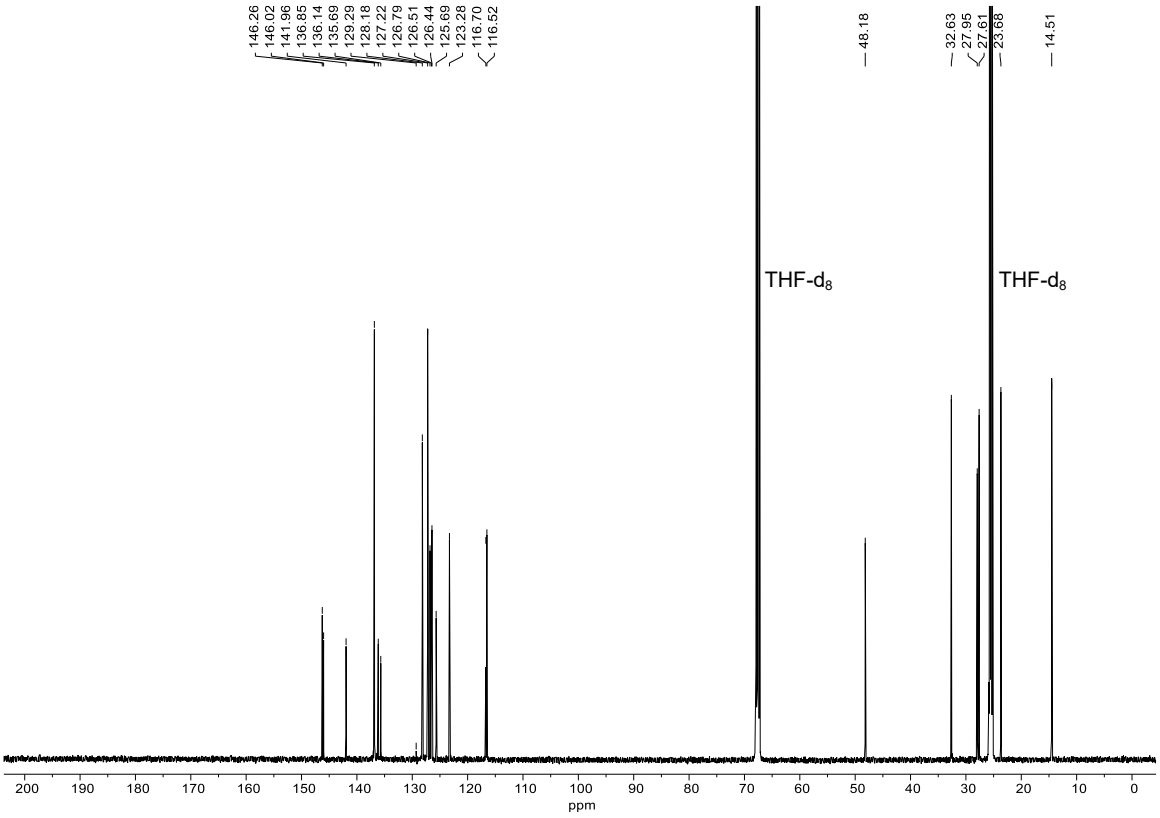


Abbildung 120: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, T = 298 K) von **19b**.

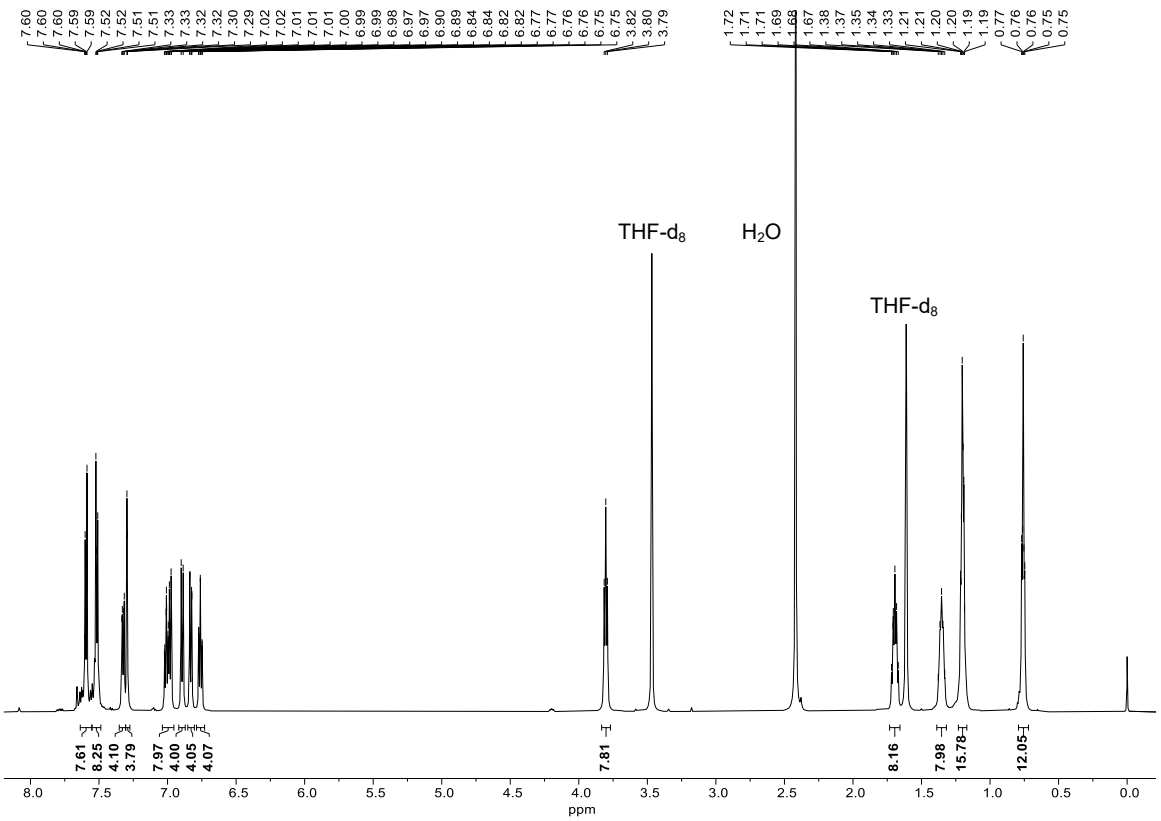


Abbildung 121: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **19c**.

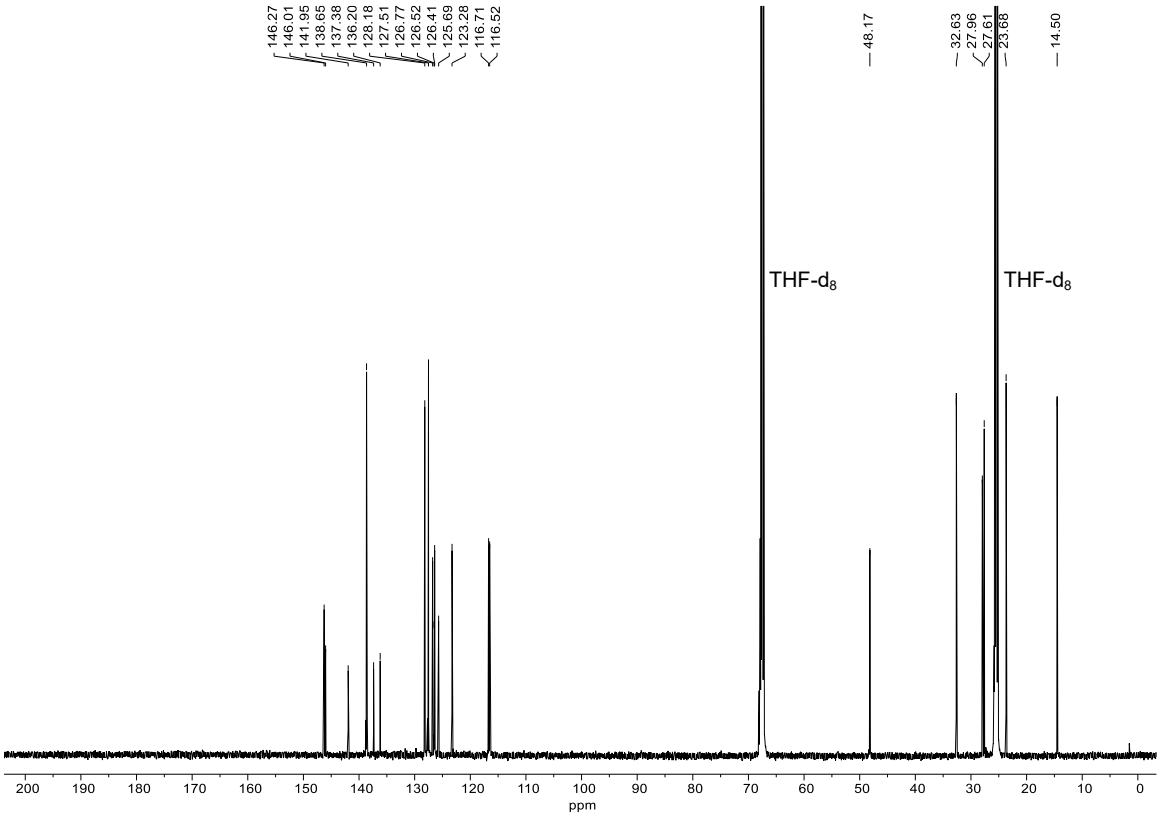


Abbildung 122: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **19c**.

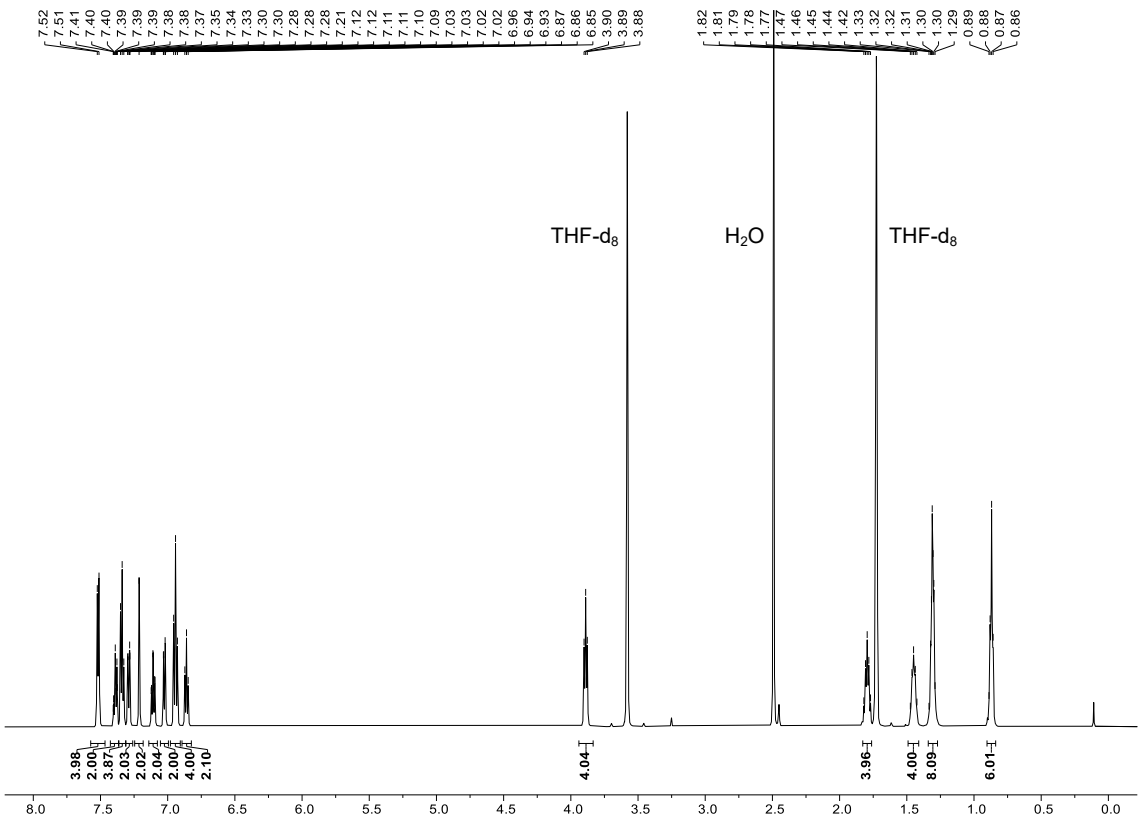


Abbildung 123: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **20a**.

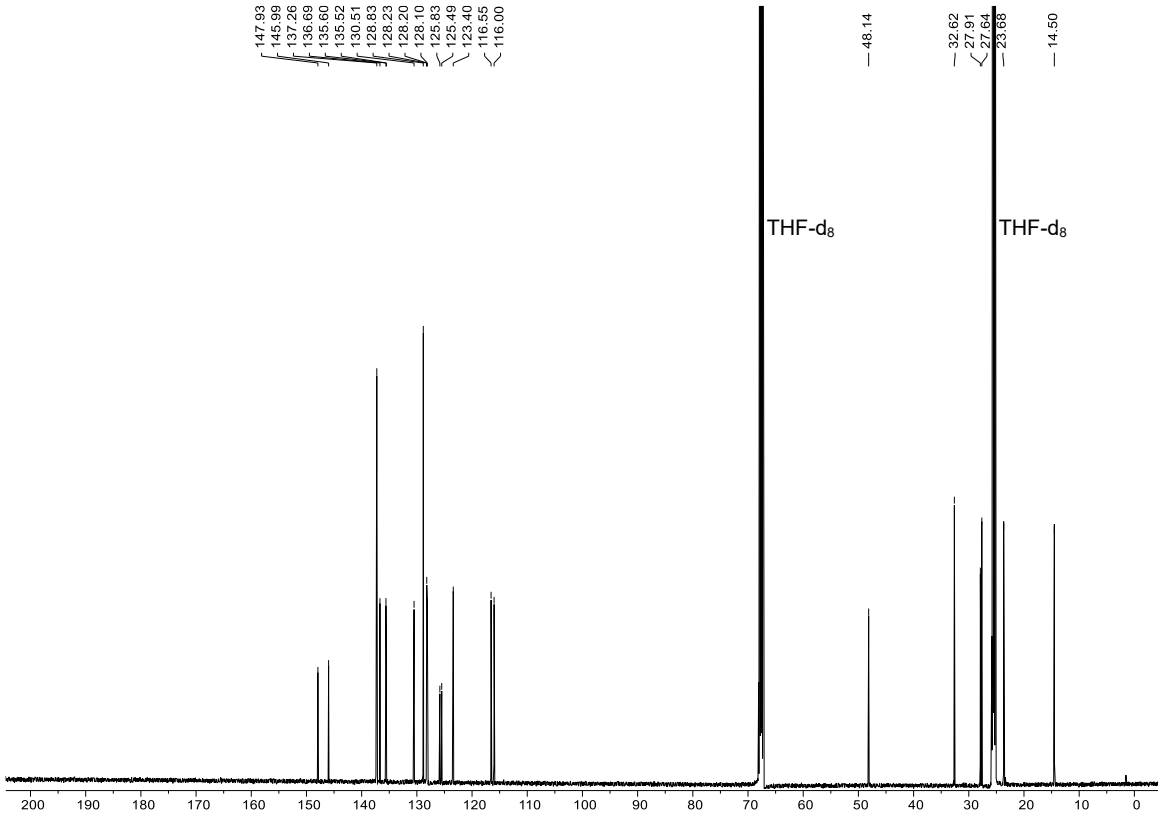


Abbildung 124: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **20a**.

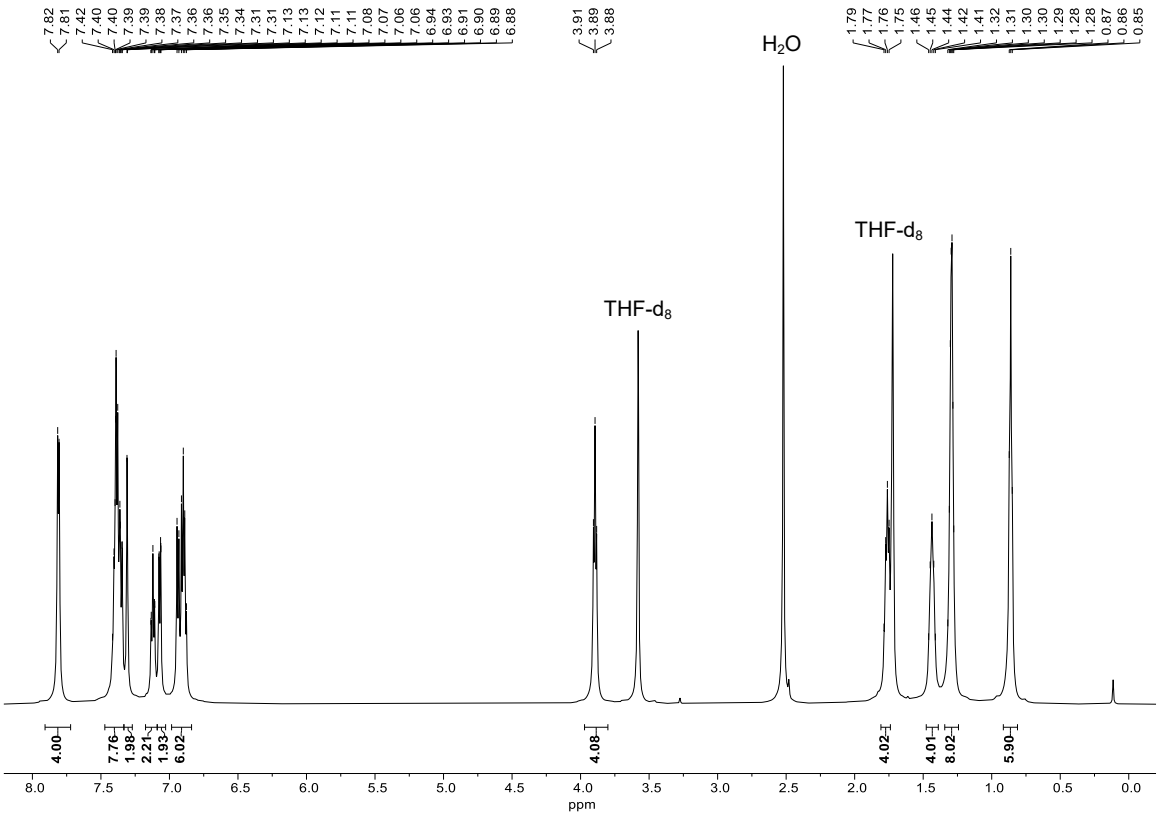


Abbildung 125: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **20b**.

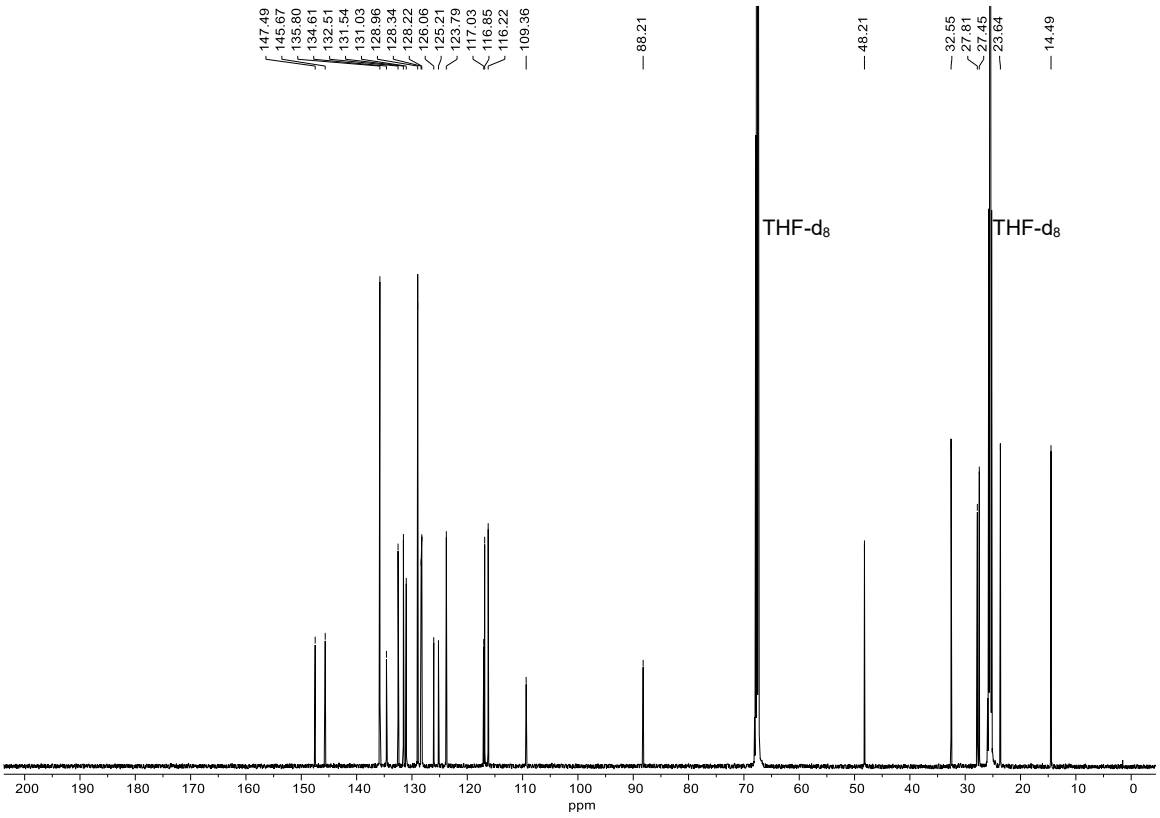


Abbildung 126: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **20b**.

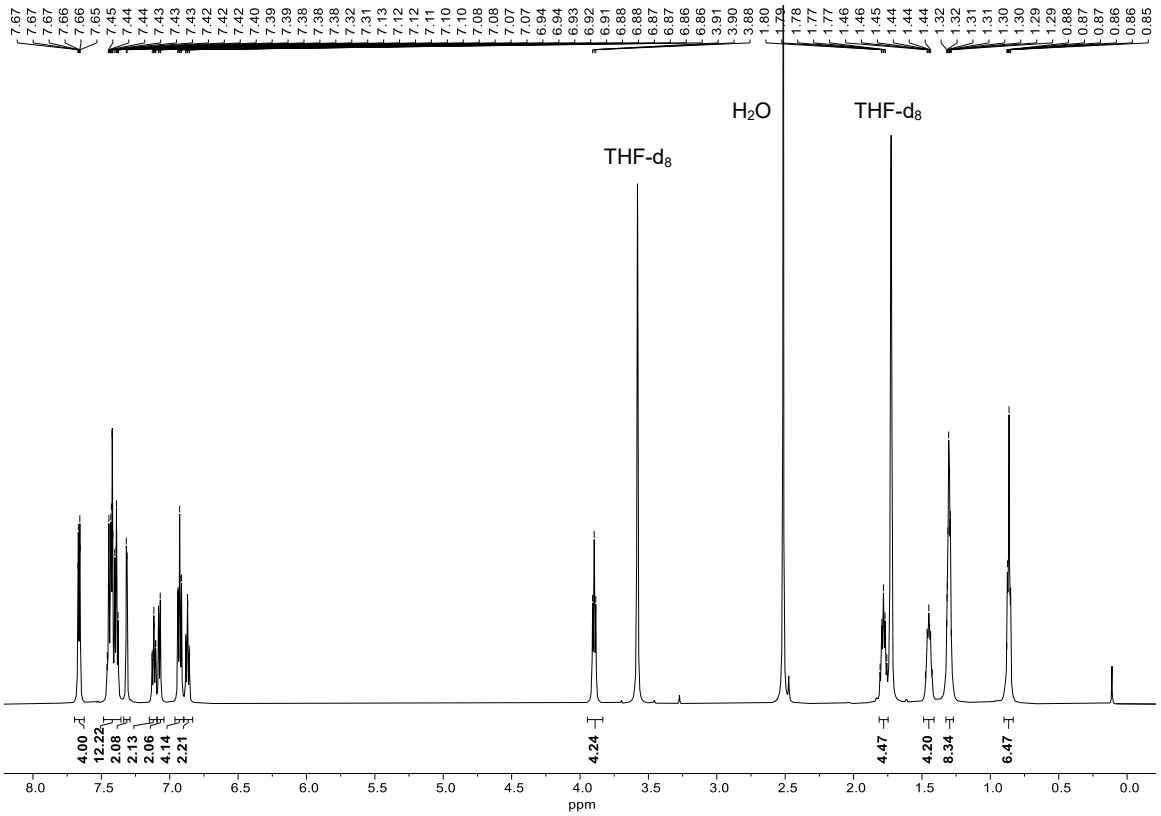


Abbildung 127: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **20c**.

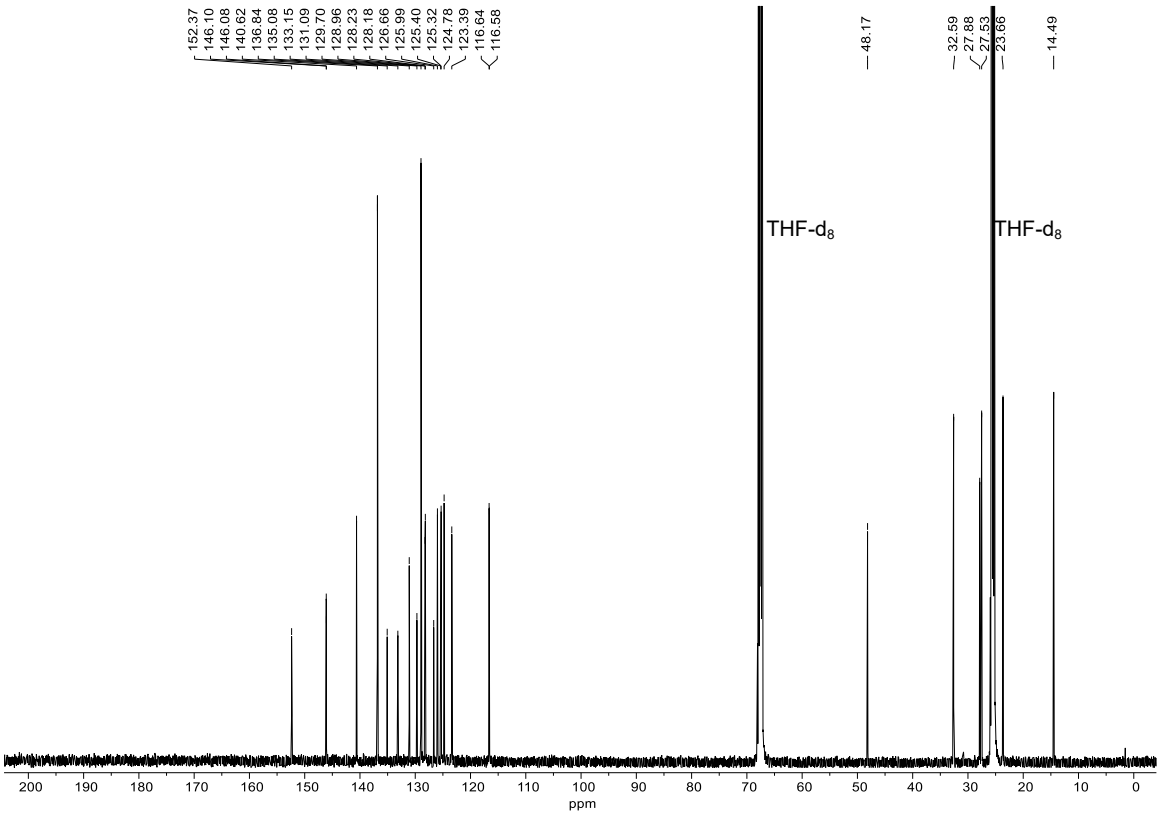


Abbildung 128: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **20c**.

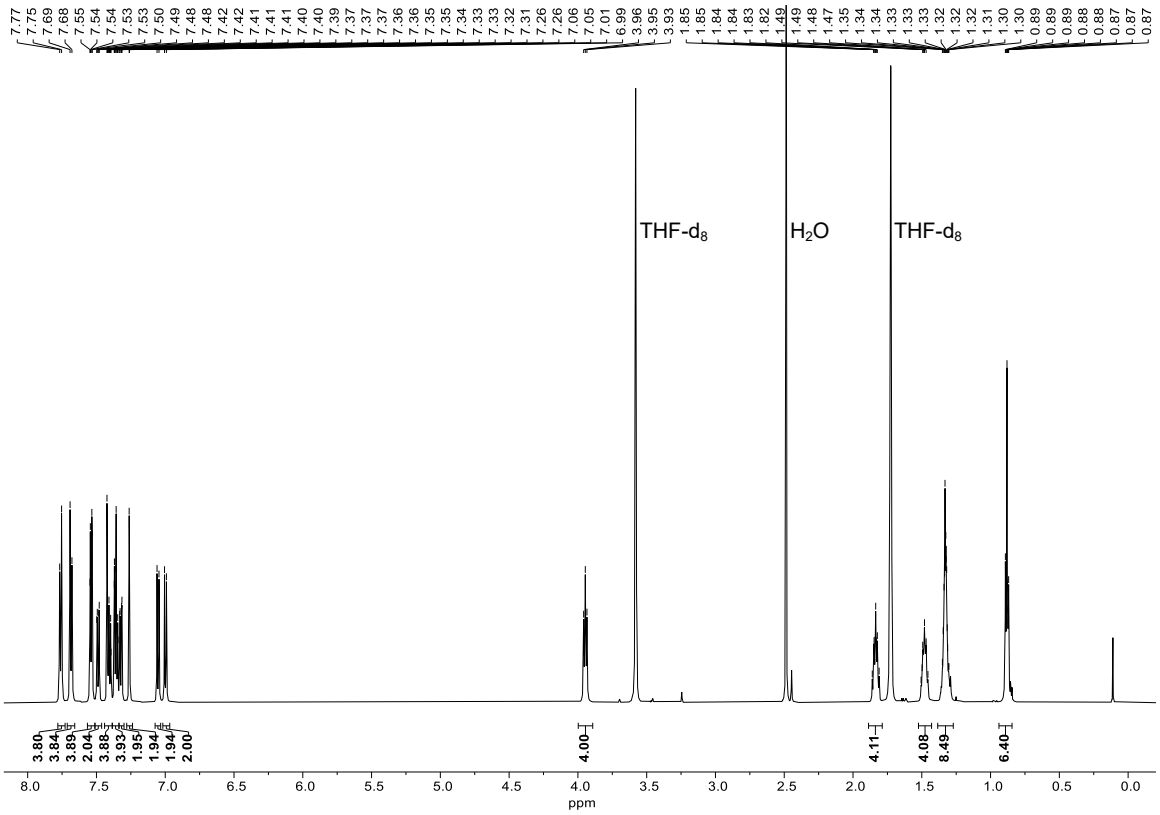


Abbildung 129: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **20d**.

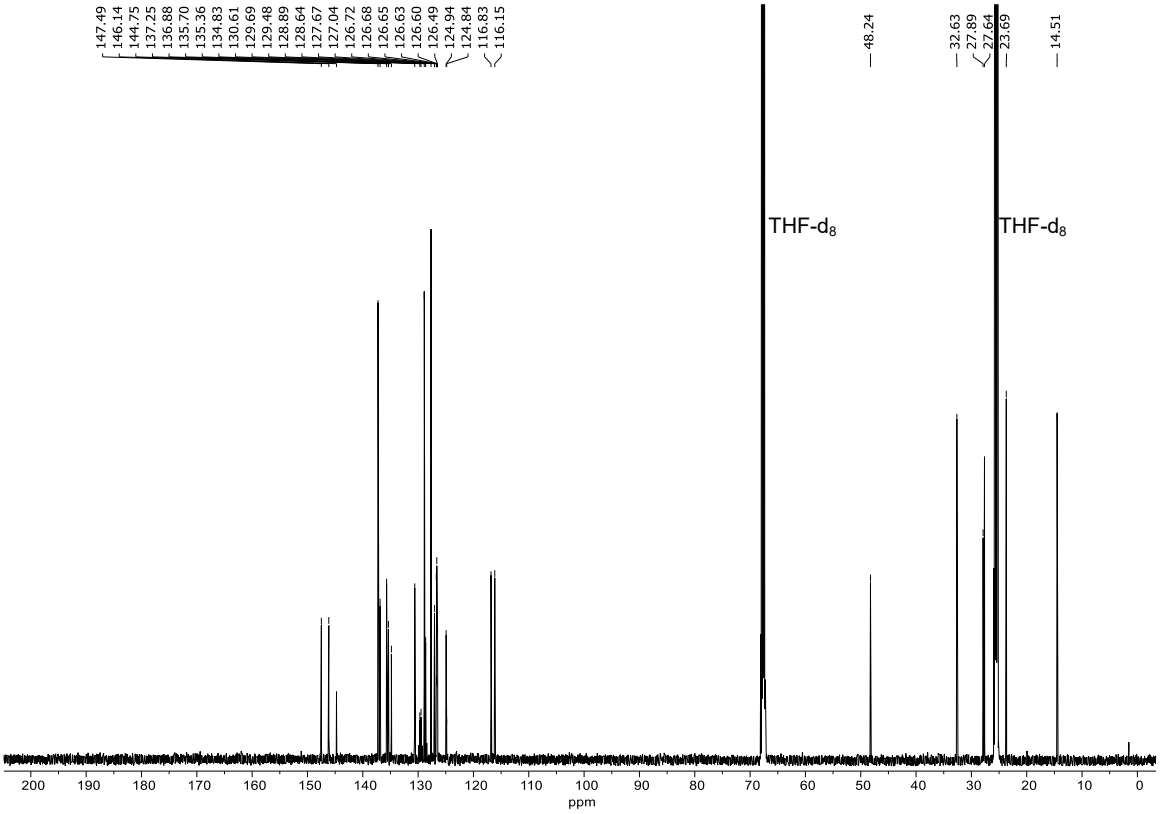


Abbildung 130: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **20d**.

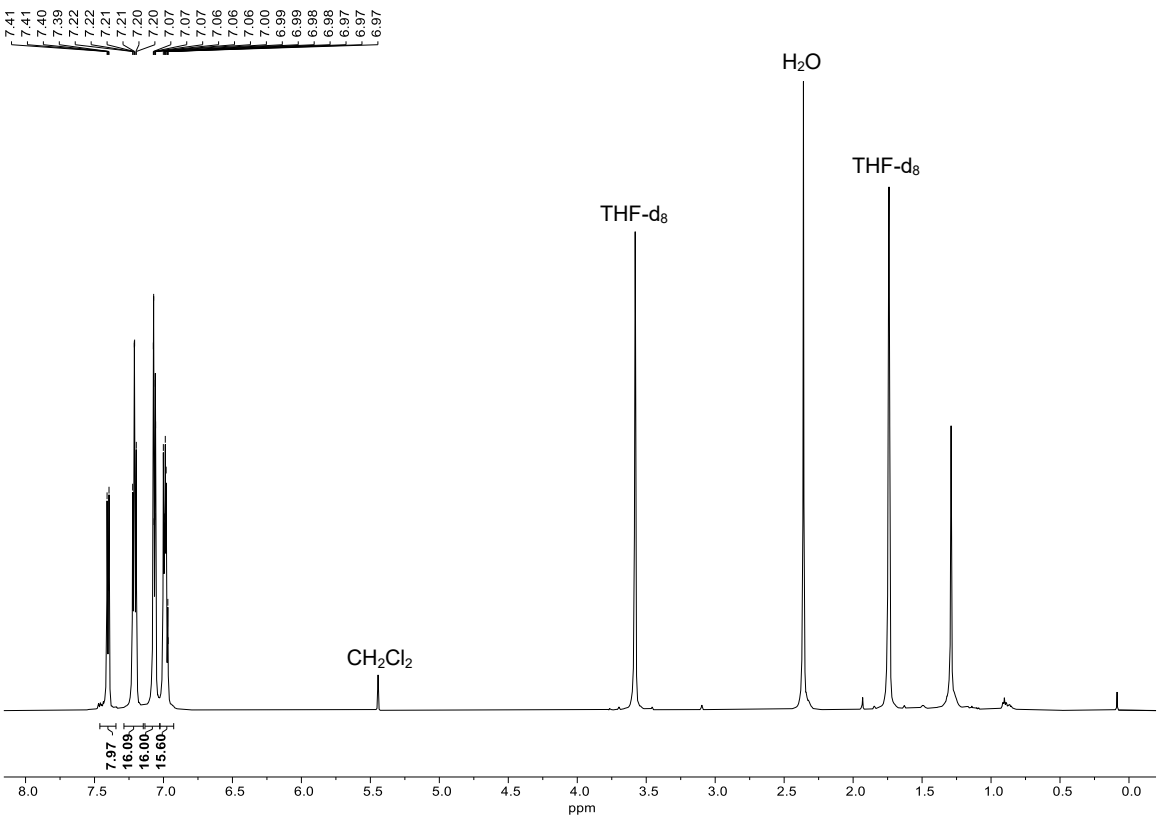


Abbildung 131: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **21a**.

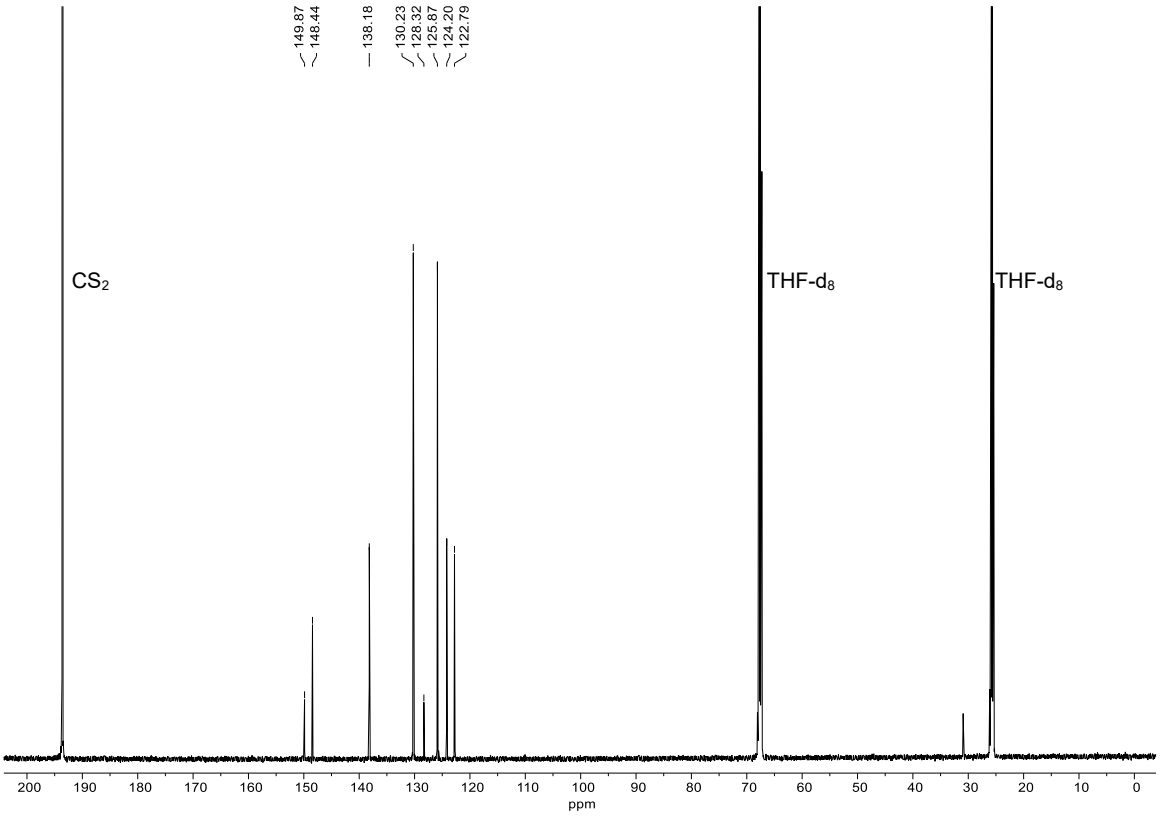


Abbildung 132: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **21a**.

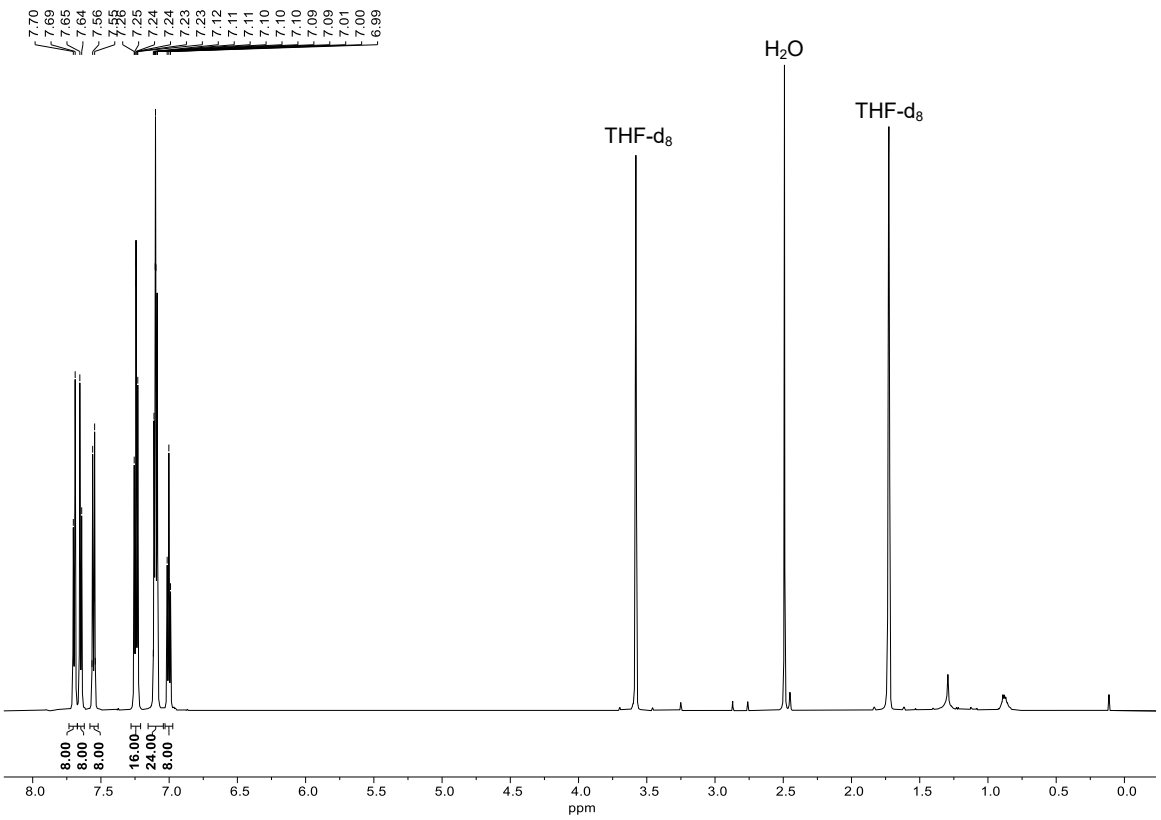


Abbildung 133: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **21b**.

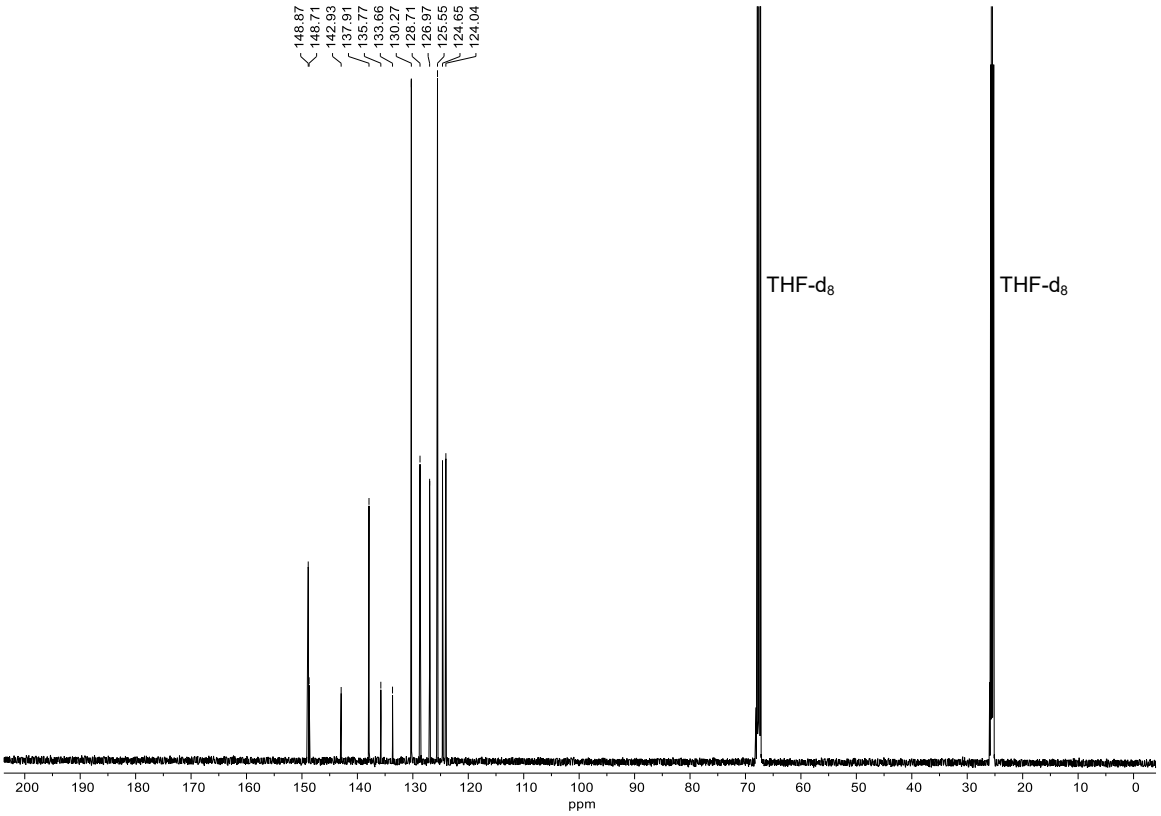


Abbildung 134: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **21b**.

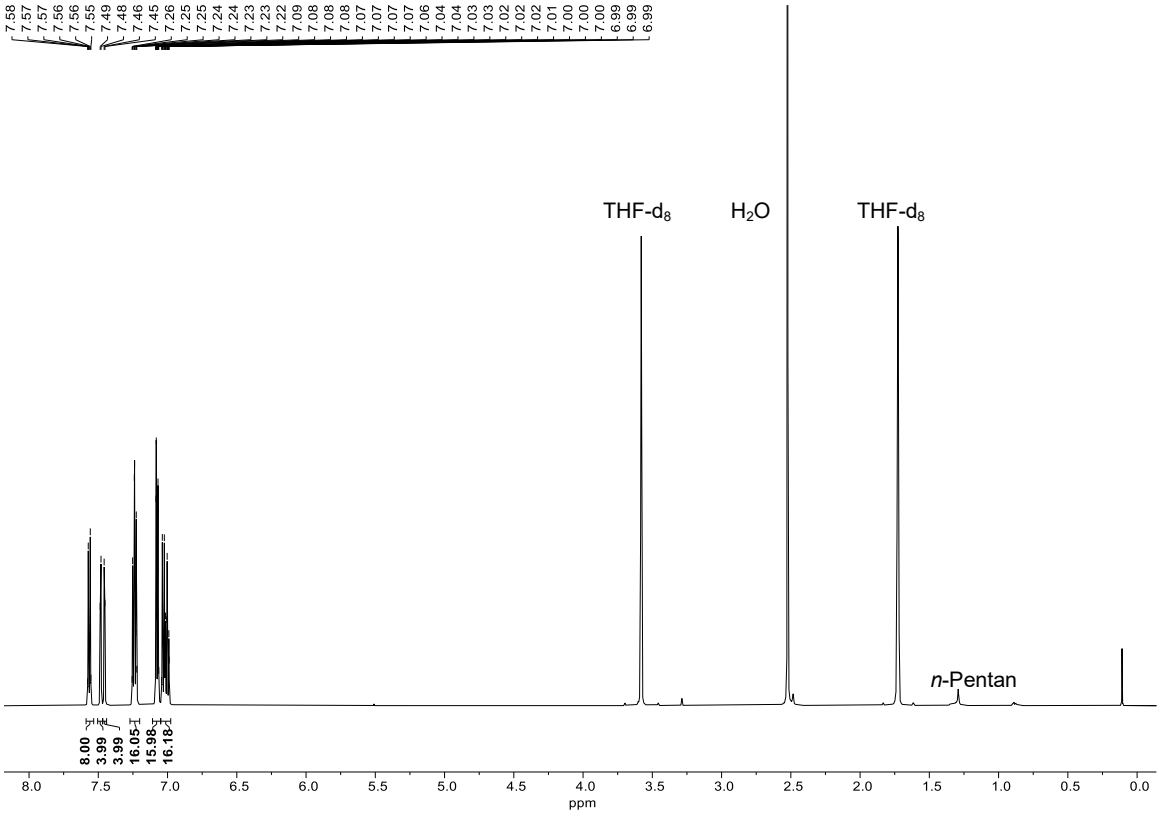


Abbildung 135: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **21c**.

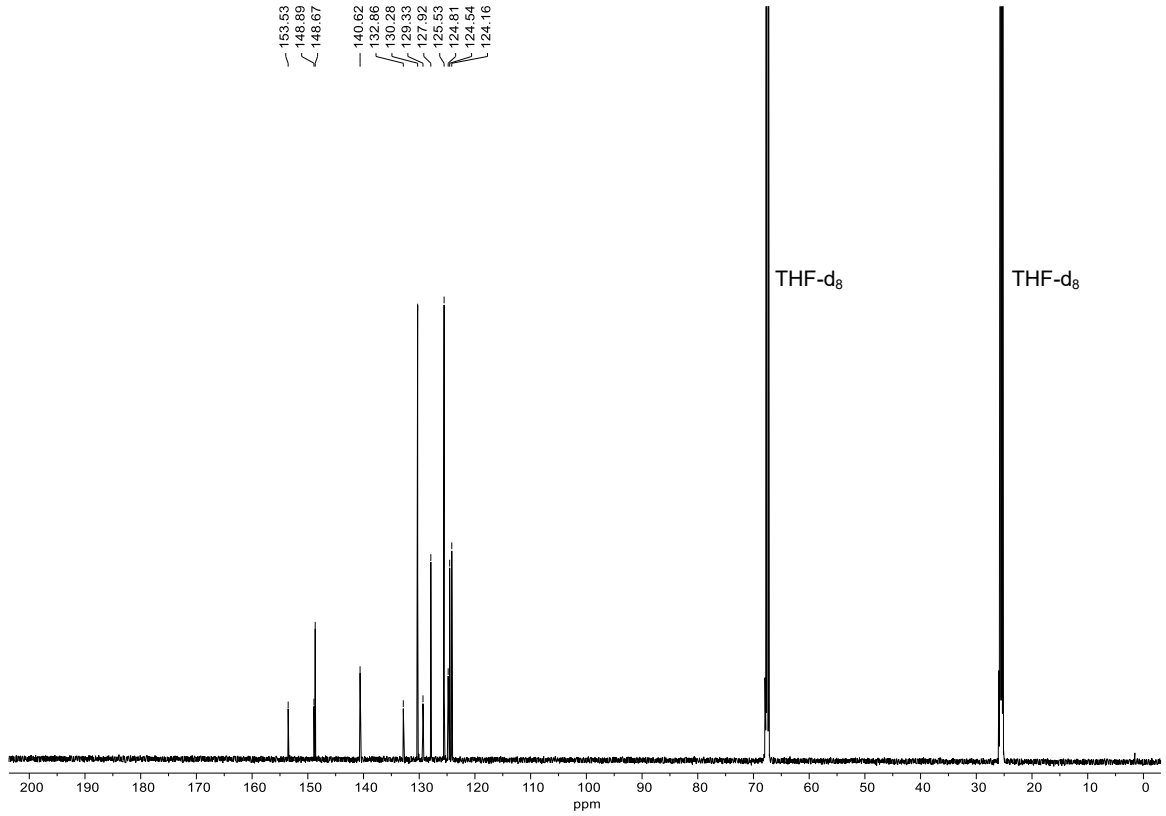


Abbildung 136: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **21c**.

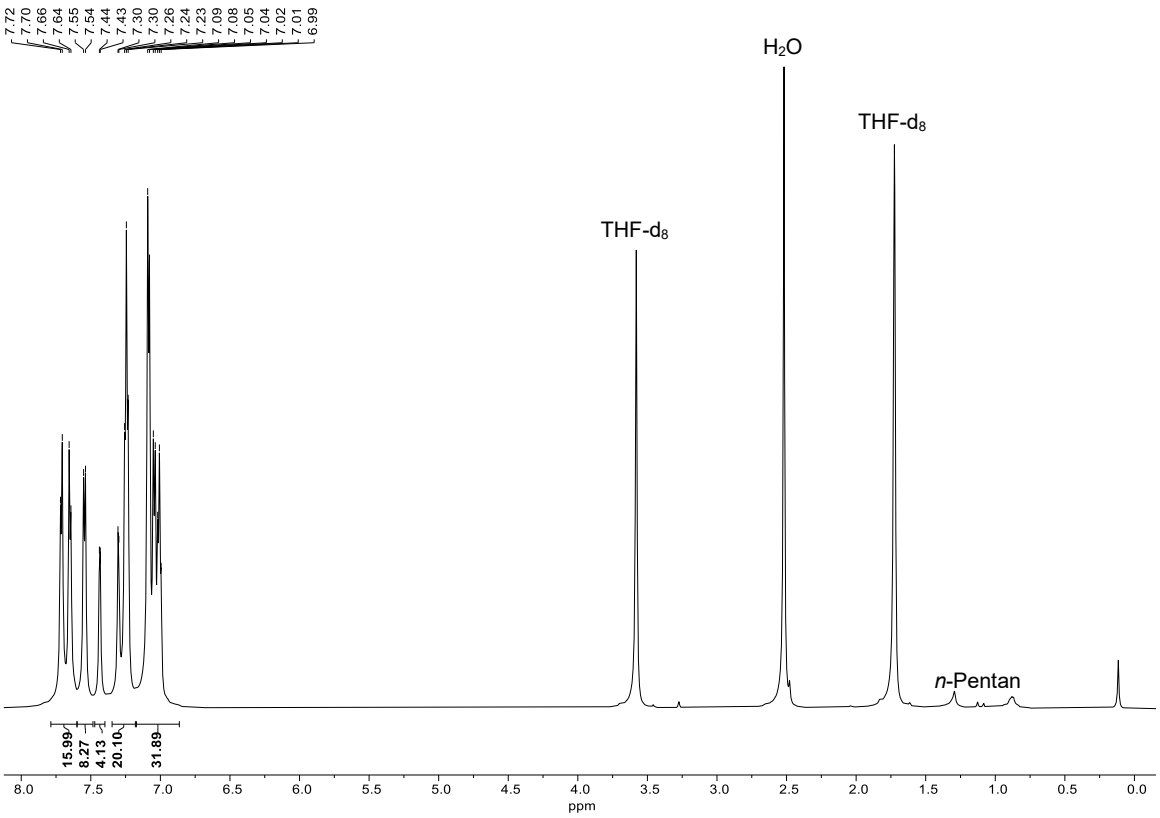


Abbildung 137: ^{1}H-NMR-Spektrum (THF-d_8, 600 MHz, *T* = 298 K) von **21d**.

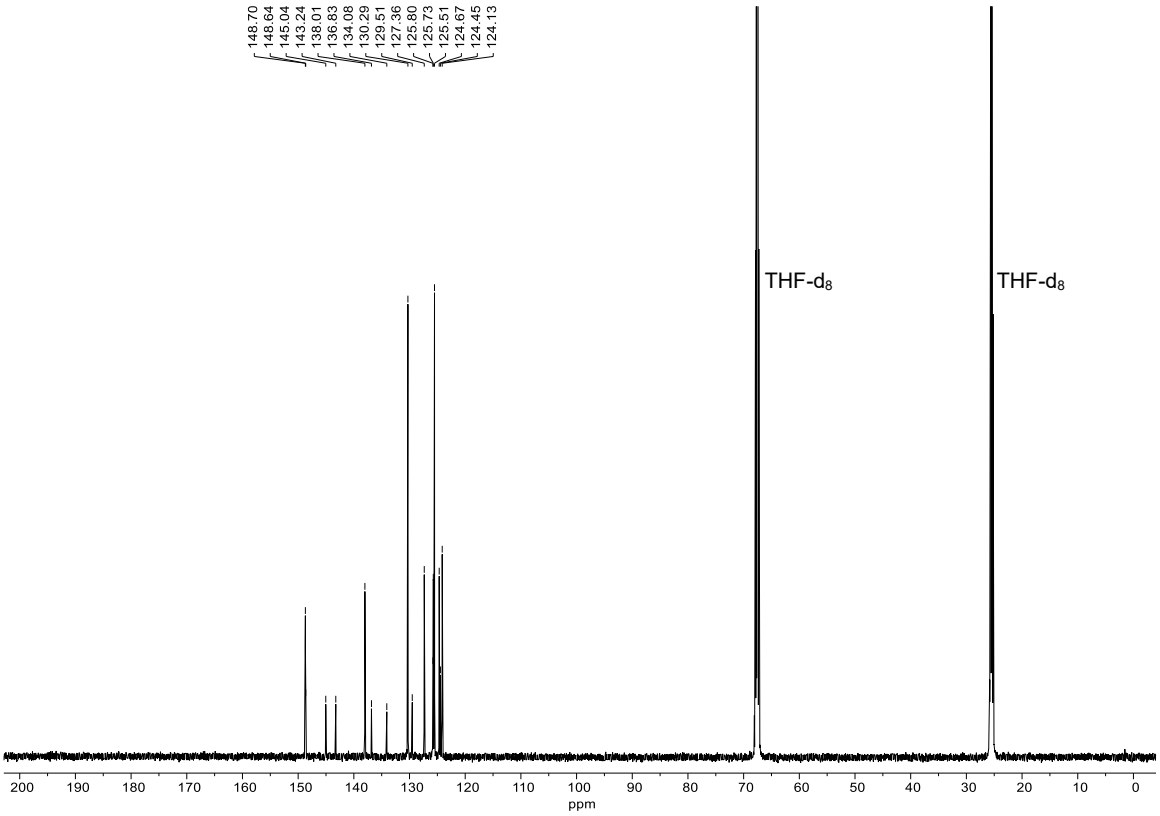
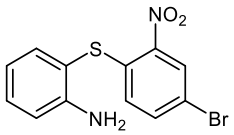


Abbildung 138: ^{13}C-NMR-Spektrum (THF-d_8, 150 MHz, *T* = 298 K) von **21d**.

7. Molekülverzeichnis

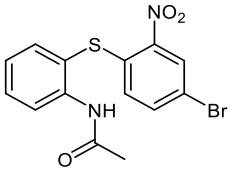
7.1 Startmaterialien

7.1.1 Vorstufen zur Phenothiazinsynthese 1, 2



1

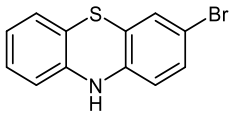
(TM02/TM06/TM100/TM170 /AW03)



2

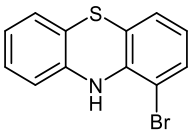
(TM04/TM08/TM102/TM171 /AW04)

7.1.2 Bromierte Phenothiazine 3



3a

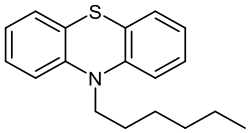
(TM07/TM11/TM105 /TM183/AW05)



3b

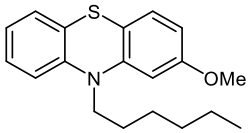
(TM153/154)

7.1.3 *N*-alkylierte Phenothiazine 4



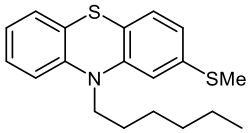
4a

(TM128)



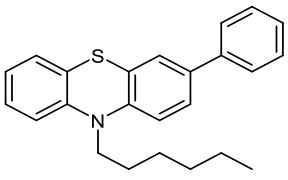
4b

(TM241)



4c

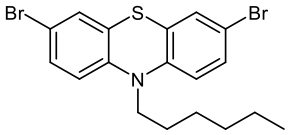
(TM255)



4d

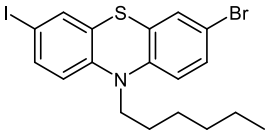
(TM186)

7.1.4 Dihalogenierte Phenothiazine 5, 6



5

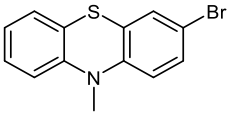
(TM68/TM129/TM140)



6

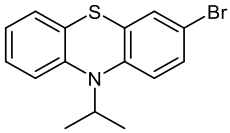
(TM114/TM122/TM124 /TM201/AW27)

7.1.5 Bromphenothiazin-Kupplungsbausteine 7



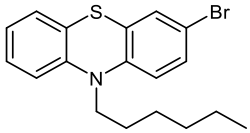
7a

(TM67/TM71/TM141)



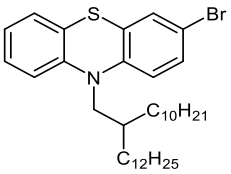
7b

(TM176)



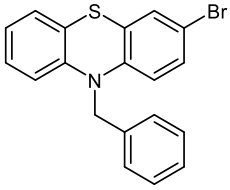
7c

(TM05/TM22/TM27/TM30/ TM33/TM135/TM180/ TM192/AW06/AW28)



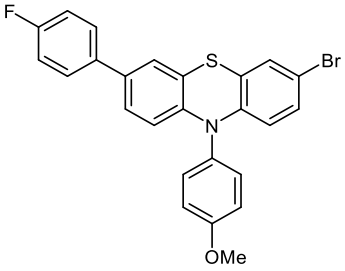
7d

(bereitgestellt von Burak Börüsah BKM026)



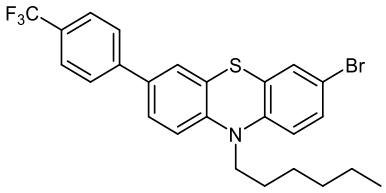
7e

(TM235/TM236)



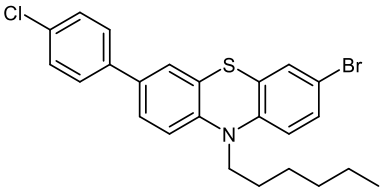
7f

(TM233)



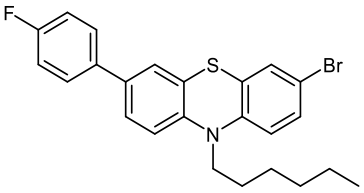
7g

(TM159/TM162)



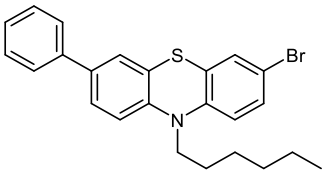
7h

(TM173)



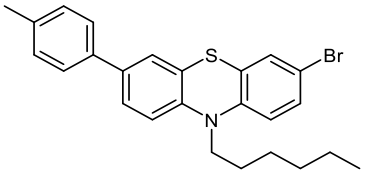
7i

(TM196)



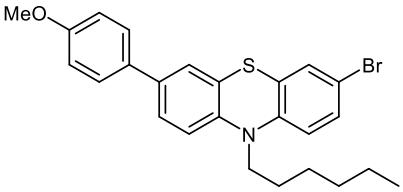
7j

(TM188/189)



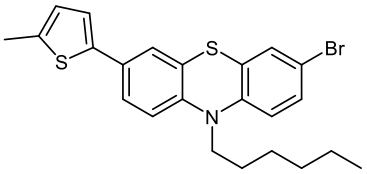
7k

(TM293)



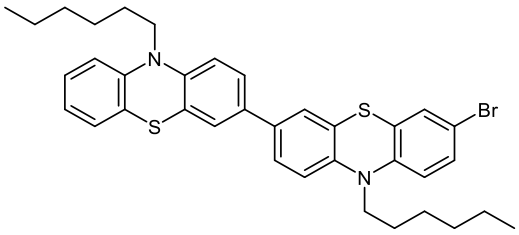
7l

(TM123)



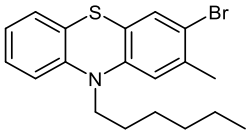
7m

(TM216/TM218)



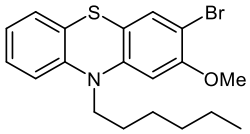
7n

(TM211/TM212)



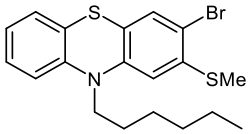
7o

(TM167/TM168)



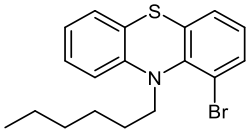
7p

(TM243)



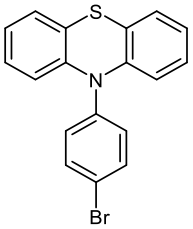
7q

(TM256)



7r

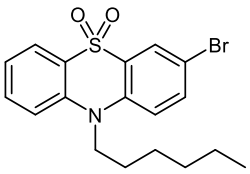
(TM156/TM157)



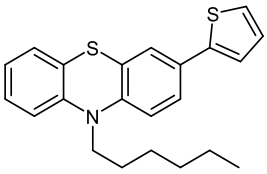
7s

(kommerziell erworben)

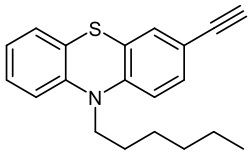
7.1.6 Sonstige Phenothiazine 8–10



8
(TM246/TM247)

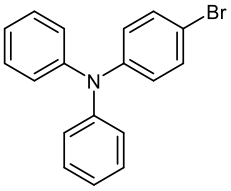


9
(TM258)

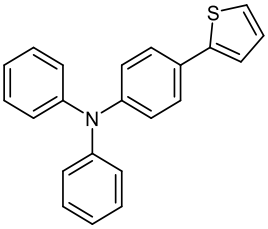


10
(TM238/TM242)

7.1.7 Triarylamin-Kupplungsbausteine 11, 12

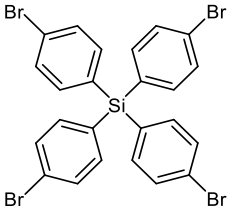


11
(kommerziell erworben)



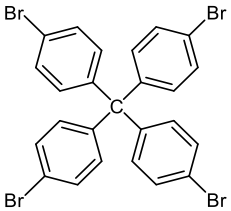
12
(TM294)

7.1.8 Tetrakis(4-bromphenyl)silan 13

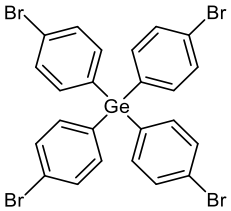


13
(TM29/TM59/TM103
/TM107/TM198/TM205
/TM225)

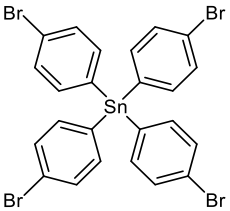
7.1.9 Weitere Tetrakis(4-bromphenyl)tetrelane 14



14a
(kommerziell erworben)



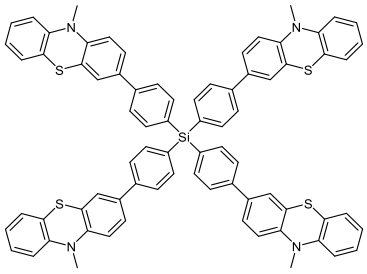
14b
(TM259/AW02)



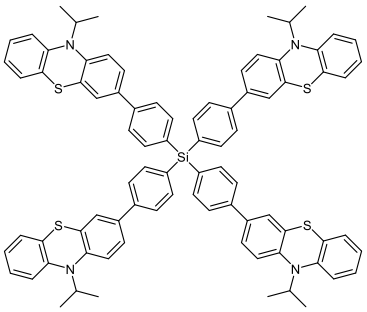
14c
(AW01)

7.2 Zielverbindungen

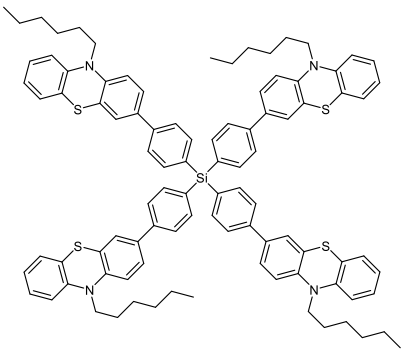
7.2.1 Tetrakis(phenothiazinyl)silane 15–18



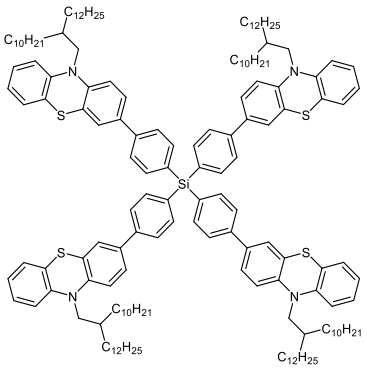
15a
(TM144)



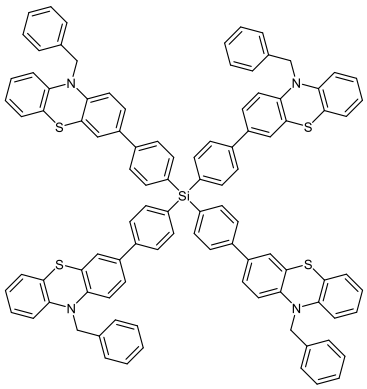
15b
(TM179)



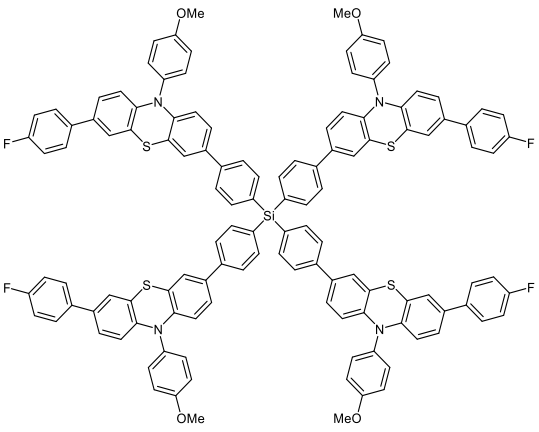
15c
(TM32/TM55/TM62/TM101/TM104/TM108
/TM109/TM110/TM111/TM112/TM289)



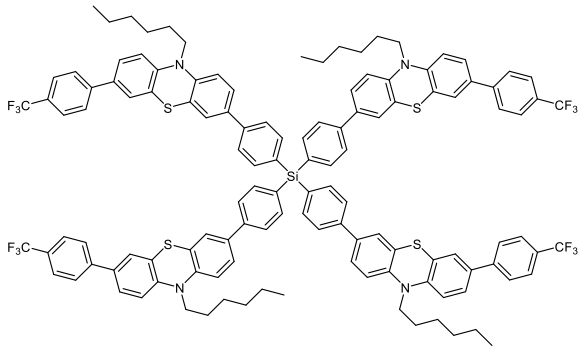
15d
(TM51)



15e
(TM240)

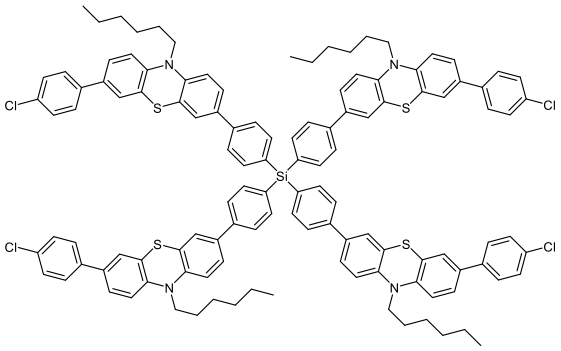


15f
(TM244)



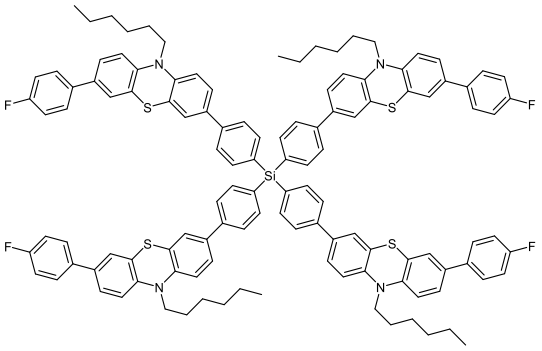
15g

(TM163)



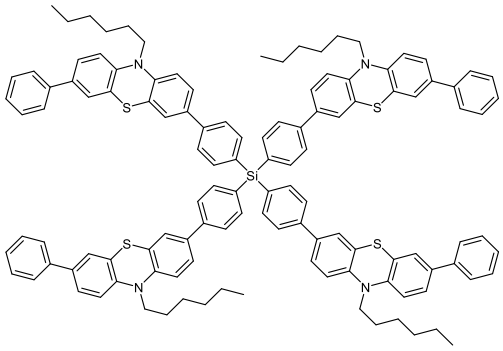
15h

(TM174)



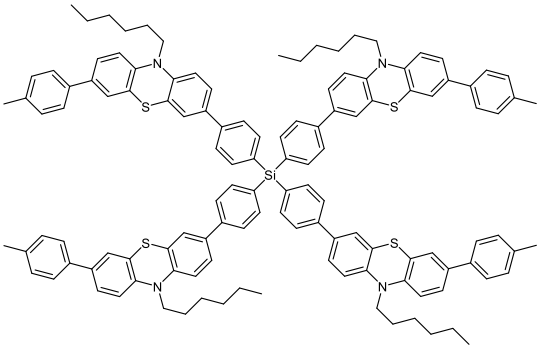
15i

(TM197)



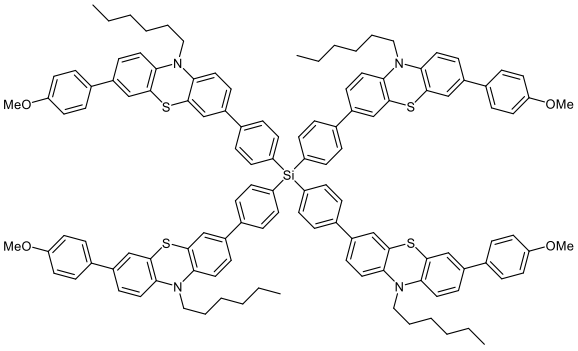
15j

(TM190)



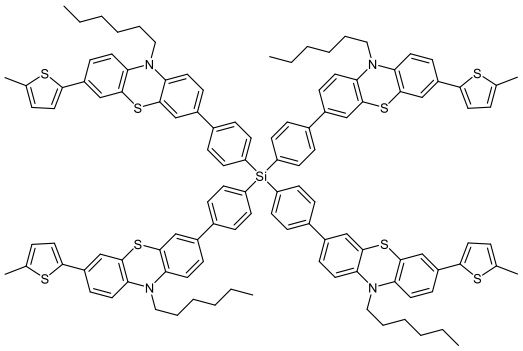
15k

(TM54)



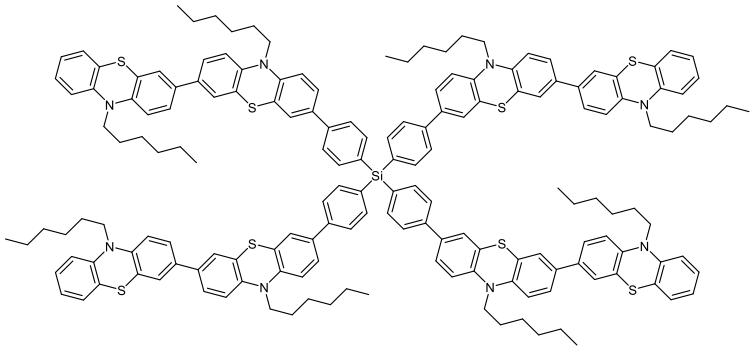
15l

(TM199)



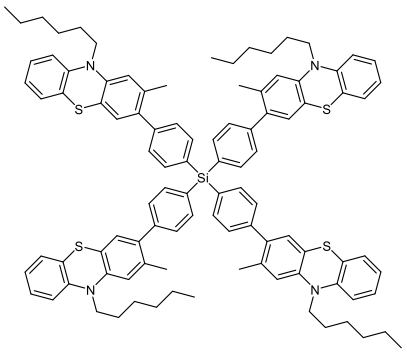
15m

(TM222)



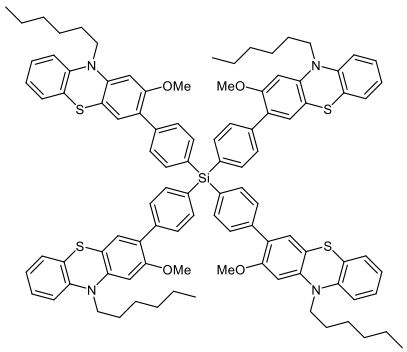
15n

(TM217)



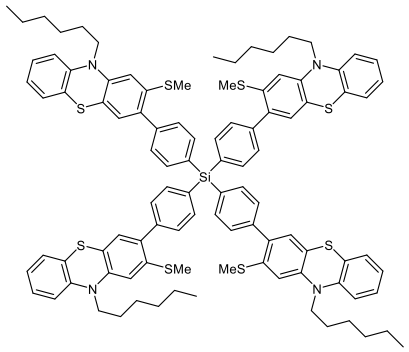
15o

(TM169)

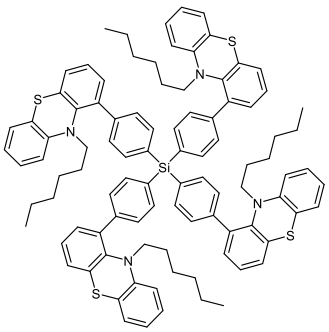


15p

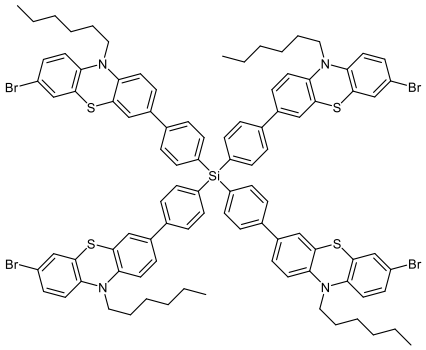
(TM248)



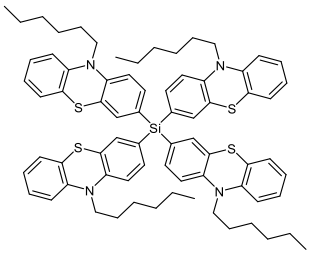
15q
(TM257)



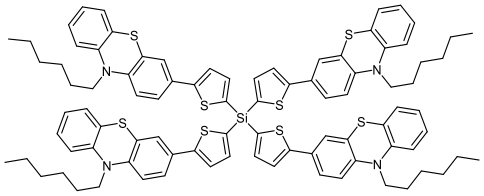
15r
(TM158)



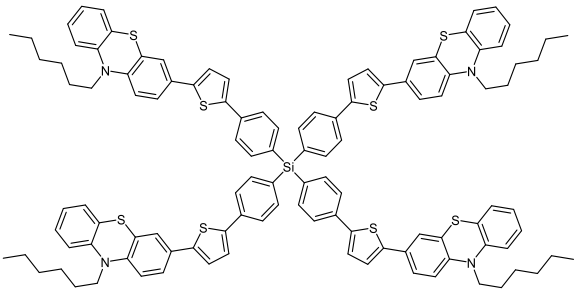
16
(TM134)



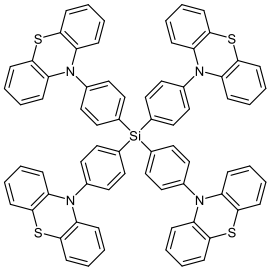
17a
(TM57)



17b
(TM264)



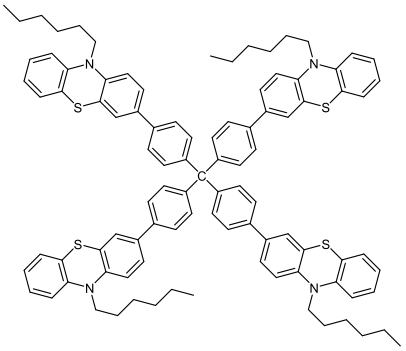
17c
(TM261)



18

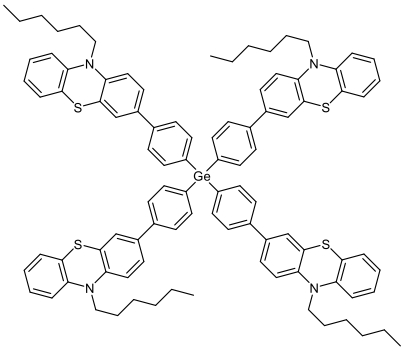
(TM300)

7.2.2 Weitere Tetrakis(phenothiazinyl)tetrelane 19



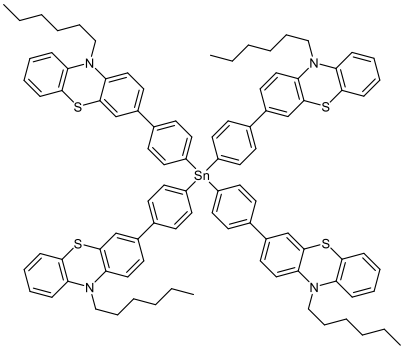
19a

(AW22)



19b

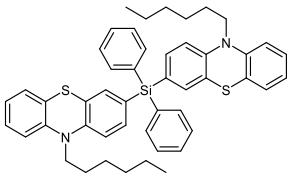
(AW08/AW10/AW12/AW14)



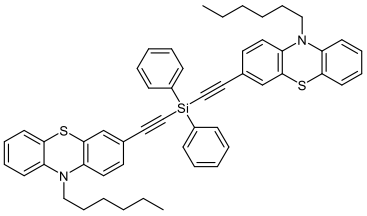
19c

(AW13/AW24)

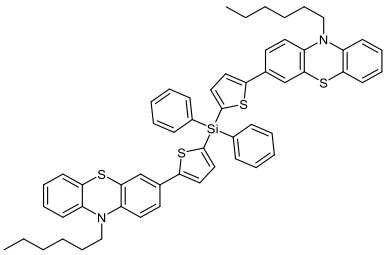
7.2.3 Bis(phenothiazinyl)diphenylsilane 20



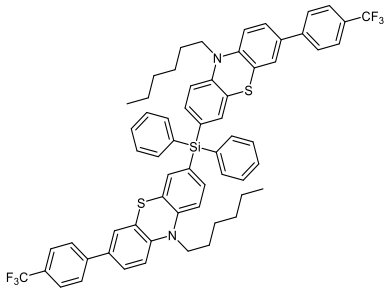
20a
(TM36)



20b
(TM253)

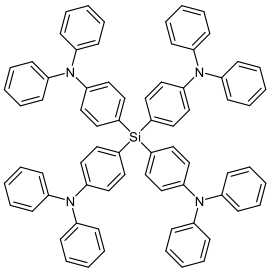


20c
(TM262)

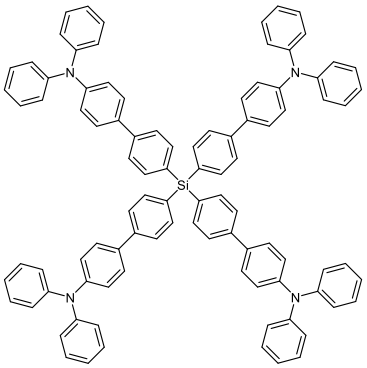


20d
(TM223)

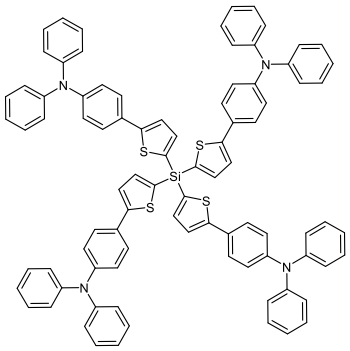
7.2.4 Tetrakis(triarylamino)silane 21



21a
(TM298/AH04)

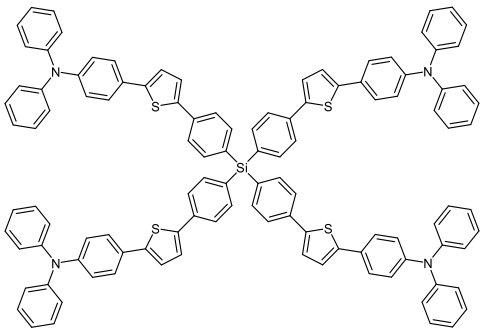


21b
(TM287/AH01)



21c

(TM297)



21d

(TM295)

8. Literaturverzeichnis

[1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580. DOI: 10.1039/c39770000578.

[2] A. Facchetti, *π-Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications*, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733-758. DOI: 10.1021/cm102419z.

[3] H. Bronstein, C. B. Nielsen, B. C. Schroeder, I. McCulloch, *The role of chemical design in the performance of organic semiconductors*, *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4*, 66-77. DOI: 10.1038/s41570-019-0152-9.

[4] J. Evers, P. Klüfers, R. Staudigl, P. Stallhofer, *Czochralskis schöpferischer Fehlgriff: ein Meilenstein auf dem Weg in die Gigabit-Ära*, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5862-5877, DOI: 10.1002/ange.200300587; *Czochralski's creative mistake: a milestone on the way to the Gigabit Era*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5684-5698. DOI: 10.1002/anie.200300587.

[5] S. R. Forrest, *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*, *Nature* **2004**, *428*, 911-918. DOI: 10.1038/nature02498.

[6] S. E. Root, S. Savagatrup, A. D. Printz, D. Rodriquez, D. J. Lipomi, *Mechanical Properties of Organic Semiconductors for Stretchable, Highly Flexible, and Mechanically Robust Electronics*, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6467-6499. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00003.

[7] S. Park, M. Takakuwa, K. Fukuda, S. Lee, T. Yokota, T. Someya, *Toward ultraflexible organic electronic devices*, *MRS Bull.* **2023**, *48*, 999-1012. DOI: 10.1557/s43577-023-00593-6.

[8] A. K. Chauhan, P. Jha, D. K. Aswal, J. V. Yakhmi, *Organic Devices: Fabrication, Applications, and Challenges*, *J. Electron. Mater.* **2022**, *51*, 447-485. DOI: 10.1007/s11664-021-09338-0.

[9] J. Song, H. Lee, E. G. Jeong, K. C. Choi, S. Yoo, *Organic Light-Emitting Diodes: Pushing Toward the Limits and Beyond*, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e1907539. DOI: 10.1002/adma.201907539.

[10] Y. Huang, E.-L. Hsiang, M.-Y. Deng, S.-T. Wu, *Mini-LED, Micro-LED and OLED displays: present status and future perspectives*, *Light: Sci. Appl.* **2020**, *9*, 105. DOI: 10.1038/s41377-020-0341-9.

[11] R. Singh, K. N. Narayanan Unni, A. Solanki, Deepak, *Improving the contrast ratio of OLED displays: An analysis of various techniques*, *Opt. Mater.* **2012**, *34*, 716-723. DOI: 10.1016/j.optmat.2011.10.005.

[12] M. Riede, D. Spoltore, K. Leo, *Organic Solar Cells—The Path to Commercial Success*, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2002653. DOI: 10.1002/aenm.202002653.

[13] Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang, L. Ding, *18% Efficiency organic solar cells*, *Sci. Bull.* **2020**, *65*, 272-275. DOI: 10.1016/j.scib.2020.01.001.

[14] M. A. Green, E. D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, X. Hao, J. Y. Jiang, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 66)*, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **2025**, *33*, 795-810. DOI: 10.1002/pip.3919.

[15] L. Torsi, M. Magliulo, K. Manoli, G. Palazzo, *Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review*, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8612-8628. DOI: 10.1039/c3cs60127g.

[16] Y. Yamashita, *Organic semiconductors for organic field-effect transistors*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024313. DOI: 10.1088/1468-6996/10/2/024313.

[17] P. Lin, F. Yan, *Organic thin-film transistors for chemical and biological sensing*, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 34-51. DOI: 10.1002/adma.201103334.

[18] Z. Hao, Z. Wu, S. Liu, X. Tang, J. Chen, X. Liu, *High-performance organic thin-film transistors: principles and strategies*, *J. Mater. Chem. C* **2024**, *12*, 9427-9454. DOI: 10.1039/d4tc01240b.

[19] H. Dong, C. Wang, W. Hu, *High performance organic semiconductors for field-effect transistors*, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5211-5222. DOI: 10.1039/c0cc00947d.

[20] S. Thokala, S. P. Singh, *Phenothiazine-Based Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells*, *ACS Omega* **2020**, *5*, 5608-5619. DOI: 10.1021/acsomega.0c00065.
[21] L. Calió, S. Kazim, M. Grätzel, S. Ahmad, *Lochtransportmaterialien für Perowskit-Solarzellen*, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14740-14764, DOI: 10.1002/ange.201601757; *Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14522-14545. DOI: 10.1002/anie.201601757.
[22] P. M. Beaujuge, J. R. Reynolds, *Color control in π-conjugated organic polymers for use in electrochromic devices*, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 268-320. DOI: 10.1021/cr900129a.
[23] Y. Shirota, *Organic materials for electronic and optoelectronic devices*, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1-25. DOI: 10.1039/a908130e.
[24] O. Ostroverkhova, *Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications*, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13279-13412. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00127.
[25] G. Gryn'ova, K.-H. Lin, C. Corminboeuf, *Read between the Molecules: Computational Insights into Organic Semiconductors*, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16370-16386. DOI: 10.1021/jacs.8b07985.
[26] A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Metallfreie organische Farbstoffe für farbstoffsensibilisierte Solarzellen – von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu Designregeln*, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2510-2536, DOI: 10.1002/ange.200804709; *Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: from structure-property relationships to design rules*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499. DOI: 10.1002/anie.200804709.
[27] Y. Shirota, H. Kageyama, *Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices*, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010. DOI: 10.1021/cr050143+.
[28] F. Khan, R. Misra, *Recent advances in the development of phenothiazine and its fluorescent derivatives for optoelectronic applications*, *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 2786-2825. DOI: 10.1039/d2tc04326b.
[29] S. Revoju, A. Matuhina, L. Canil, H. Salonen, A. Hiltunen, A. Abate, P. Vivo, *Structure-induced optoelectronic properties of phenothiazine-based materials*, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 15486-15506. DOI: 10.1039/d0tc03421e.
[30] L. Mayer, L. May, T. J. J. Müller, *The interplay of conformations and electronic properties in N-aryl phenothiazines*, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1206-1217. DOI: 10.1039/d0qo00182a.
[31] P. S. Gangadhar, G. Reddy, S. Prasanthkumar, L. Giribabu, *Phenothiazine functional materials for organic optoelectronic applications*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 14969-14996. DOI: 10.1039/d1cp01185e.
[32] F. Speck, D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *N-Arylphenothiazines as strong donors for photoredox catalysis - pushing the frontiers of nucleophilic addition of alcohols to alkenes*, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 52-59. DOI: 10.3762/bjoc.15.5.
[33] 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. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00432.
[34] M. Thelakkat, *Star-Shaped, Dendrimeric and Polymeric Triarylamines as Photoconductors and Hole Transport Materials for Electro-Optical Applications*, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 442-461. DOI: 10.1002/1439-2054(20020701)287:7<442::Aid-mame442>3.0.Co;2-h.
[35] U. Mitschke, P. Bäuerle, *The electroluminescence of organic materials*, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471-1507. DOI: 10.1039/a908713c.
[36] J. Cornil, D. Beljonne, J.-P. Calbert, J.-L. Brédas, *Interchain Interactions in Organic π-Conjugated Materials: Impact on Electronic Structure, Optical Response, and Charge Transport*, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1053-1067. DOI: 10.1002/1521-4095(200107)13:14<1053::Aid-adma1053>3.0.Co;2-7.
[37] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission*, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361-5388. DOI: 10.1039/c1cs15113d.
[38] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, **1970.**
[39] E. G. Rochow, *The Direct Synthesis of Organosilicon Compounds*, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 963-965. DOI: 10.1021/ja01222a026.

[40] D. Seyferth, *Dimethyldichlorosilane and the Direct Synthesis of Methylchlorosilanes. The Key to the Silicones Industry*, *Organometallics* **2001**, *20*, 4978-4992. DOI: 10.1021/om0109051.
[41] N. Langer, K. Kahle, C. Lennartz, C. Schildknecht, S. Nord, O. Molt, E. Fuchs, J. Rudolph, G. Wagenblast (BASF SE), *EP 2150556 B1*, **2011**.
[42] D. Zając, J. Sołoducho, T. Jarosz, M. Łapkowski, S. Roszak, *Conjugated silane-based arylenes as luminescent materials*, *Electrochim. Acta* **2015**, *173*, 105-116. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.05.038.
[43] R. Xue, M. Zhang, G. Xu, J. Zhang, W. Chen, H. Chen, M. Yang, C. Cui, Y. Li, Y. Li, *Molecular design with silicon core: toward commercially available hole transport materials for high-performance planar p–i–n perovskite solar cells*, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 404-413. DOI: 10.1039/c7ta09716f.
[44] Y. Li, R. Xue, Y. Li (Soochow University), *CN 108117568 A*, **2018**.
[45] J. Holst (Sigma-Aldrich Co. LLC), *US 2021/0122773 A1*, **2021**.
[46] J. Liu, Z. Zhao, Q. Li, L. Hua, H. Zhao, C. Yu, W. Cao, Z. Ren, *Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters Based on a Special Tetrahedral Silane Core*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 51474-51482. DOI: 10.1021/acsami.3c08770.
[47] 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. DOI: 10.1002/ejoc.202100659.
[48] M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of 3-Acceptor-Substituted and 3,7-Bisacceptor-Substituted Phenothiazines*, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 423-435. DOI: 10.1002/ejoc.200500539.
[49] A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Facile Synthesis of Functionalized Oligophenothiazines via One-Pot Bromine-Lithium Exchange-Borylation-Suzuki Coupling (BLEBS)*, *Synthesis* **2008**, *2008*, 1121-1125. DOI: 10.1055/s-2008-1032118.
[50] L. May, S. Daniel, T. J. J. Müller, *Diversity-oriented approach to functional thiophene dyes by Suzuki coupling-lithiation one-pot sequences*, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 329-339. DOI: 10.1039/c9qo01318k.
[51] W. F. Bailey, J. J. Patricia, *The mechanism of the lithium-halogen interchange reaction: a review of the literature*, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 1-46. DOI: 10.1016/0022-328x(88)83017-1.
[52] G. Dagousset, C. François, T. León, R. Blanc, E. Sansiaume-Dagousset, P. Knochel, *Preparation of Functionalized Lithium, Magnesium, Aluminum, Zinc, Manganese, and Indium Organometallics from Functionalized Organic Halides*, *Synthesis* **2014**, *46*, 3133-3171. DOI: 10.1055/s-0034-1378672.
[53] W. E. Parham, C. K. Bradsher, *Aromatic organolithium reagents bearing electrophilic groups. Preparation by halogen-lithium exchange*, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 300-305. DOI: 10.1021/ar00082a001.
[54] D. B. Collum, *Is N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine a good ligand for lithium?*, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 448-454. DOI: 10.1021/ar00022a003.
[55] H. Gilman, F. W. Moore, *Some Factors Affecting Halogen-Metal Interconversions*, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1843-1846. DOI: 10.1021/ja01864a058.
[56] M. A. Perry, S. D. Rychnovsky, *Generation, structure and reactivity of tertiary organolithium reagents*, *Nat. Prod. Rep.* **2015**, *32*, 517-533. DOI: 10.1039/c4np00125g.
[57] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Zum Chemismus der Halogen-Lithium-Austauschreaktion*, *Tetrahedron* **1958**, *3*, 91-93. DOI: 10.1016/s0040-4020(01)82616-8.
[58] H. J. Reich, *Role of organolithium aggregates and mixed aggregates in organolithium mechanisms*, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7130-7178. DOI: 10.1021/cr400187u.
[59] E. C. Ashby, T. N. Pham, B. Park, *Evidence for single electron transfer in metal-halogen exchange. The reaction of organolithium compounds with alkyl halides*, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4691-4694. DOI: 10.1016/s0040-4039(00)94925-6.
[60] W. F. Bailey, J. D. Brubaker, K. P. Jordan, *Effect of solvent and temperature on the lithium–iodine exchange of primary alkyl iodides: reaction of t-butyllithium with 1-iodooctane in heptane–ether mixtures*, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 210-214. DOI: 10.1016/s0022-328x(03)00609-0.

[61] J. D. Roberts, H. E. Simmons, L. A. Carlsmith, C. W. Vaughan, *Rearrangement in the Reaction of Chlorobenzene-1-C^{14} with Potassium Amide*, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3290-3291. DOI: 10.1021/ja01109a523.

[62] V. Snieckus, *Directed ortho metalation. Tertiary amide and O-carbamate directors in synthetic strategies for polysubstituted aromatics*, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879-933. DOI: 10.1021/cr00104a001.

[63] C. A. Hone, P. Lopatka, R. Munday, A. O'Kearney-McMullan, C. O. Kappe, *Continuous-flow Synthesis of Aryl Aldehydes by Pd-catalyzed Formylation of Aryl Bromides Using Carbon Monoxide and Hydrogen*, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 326-337. DOI: 10.1002/cssc.201802261.

[64] R. K. Dieter, *Reaction of acyl chlorides with organometallic reagents: A banquet table of metals for ketone synthesis*, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 4177-4236. DOI: 10.1016/s0040-4020(99)00184-2.

[65] I. Fleming, *Tilden Lecture. Some uses of silicon compounds in organic synthesis*, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 83-111. DOI: 10.1039/cs9811000083.

[66] A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Selection of boron reagents for Suzuki–Miyaura coupling*, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412-443. DOI: 10.1039/c3cs60197h.

[67] C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen: eine historische Perspektive im Kontext der Nobel-Preise 2010*, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5150-5174, DOI: 10.1002/ange.201107017; *Palladium-catalyzed cross-coupling: a historical contextual perspective to the 2010 Nobel Prize*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062-5085. DOI: 10.1002/anie.201107017.

[68] S. Woodward, *Decoding the 'black box' reactivity that is organocuprate conjugate addition chemistry*, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 393-401. DOI: 10.1039/b002690p.

[69] A. Castello-Mico, S. A. Herbert, T. León, T. Bein, P. Knochel, *Funktionalisierung von Aryllithium-Regioisomerengemischen durch selektive Abfangreaktionen mit Zirconocendichlorid*, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 409-412, DOI: 10.1002/ange.201508719; *Functionalizations of Mixtures of Regioisomeric Aryllithium Compounds by Selective Trapping with Dichlorozirconocene*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 401-404. DOI: 10.1002/anie.201508719.

[70] M. Wang, Z. Shi, *Methodologies and Strategies for Selective Borylation of C-Het and C-C Bonds*, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7348-7398. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00384.

[71] M. A. Oberli, S. L. Buchwald, *A general method for Suzuki-Miyaura coupling reactions using lithium triisopropyl borates*, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4606-4609. DOI: 10.1021/ol302063g.

[72] K. Chen, R. Peterson, S. K. Math, J. B. LaMunyon, C. A. Testa, D. R. Cefalo, *Lithium trihydroxy/triisopropoxy-2-pyridylborate salts (LTBS): synthesis, isolation, and use in modified Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions*, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4873-4876. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.06.145.

[73] H. C. Brown, T. E. Cole, *Organoboranes. 31. A simple preparation of boronic esters from organolithium reagents and selected trialkoxyboranes*, *Organometallics* **1983**, *2*, 1316-1319. DOI: 10.1021/om50004a009.

[74] D. S. Matteson, *Boronic Esters in Stereodirected Synthesis*, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1859-1885. DOI: 10.1016/s0040-4020(01)80052-1.

[75] H.-J. Frohn, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, V. F. Starichenko, *Polyfluoroorganoboron-Oxygen Compounds. 1 Polyfluorinated Aryl(dihydroxy)boranes and Tri(aryl)boroxins*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2827-2833. DOI: 10.1002/1521-3749(200213)628:13<2827::Aid-zaac2827>3.0.Co;2-n.

[76] C. J. Kombala, D. I. Ekanayake, D. E. Gross, *Boron trifluoride facilitated transesterification of dioxaborolanes*, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 3782-3786. DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.08.052.

[77] W. Li, D. P. Nelson, M. S. Jensen, R. S. Hoerrner, D. Cai, R. D. Larsen, *Synthesis of 3-Pyridylboronic Acid and Its Pinacol Ester. Application of 3-Pyridylboronic Acid in Suzuki Coupling to Prepare 3-Pyridin-3-Ylquinoline*, *Org. Synth.* **2005**, *81*, 89-97. DOI: 10.15227/orgsyn.081.0089.

[78] M. Kischkewitz, F. W. Friese, A. Studer, *Radical-Induced 1,2-Migrations of Boron Ate Complexes*, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 2077-2087. DOI: 10.1002/adsc.201901503.

[79] P. A. Cox, M. Reid, A. G. Leach, A. D. Campbell, E. J. King, G. C. Lloyd-Jones, *Base-Catalyzed Aryl-B(OH)$_2$ Protodeboronation Revisited: From Concerted Proton Transfer to Liberation of a Transient Aryl Anion*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13156-13165. DOI: 10.1021/jacs.7b07444.

[80] W. Zhao, D. Zhao, A. A. Desai, R. O. M. A. de Souza, S. Guizzetti, L. Simon, J. Knight, *Some Items of Interest to Process R&D Chemists and Engineers*, *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 160-168. DOI: 10.1021/op400003j.

[81] N. Miyaura, A. Suzuki, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds*, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483. DOI: 10.1021/cr00039a007.

[82] J. Magano, J. R. Dunetz, *Large-scale applications of transition metal-catalyzed couplings for the synthesis of pharmaceuticals*, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2177-2250. DOI: 10.1021/cr100346g.

[83] A. Suzuki, *Kreuzkupplungen von Organoboranen: ein einfacher Weg zum Aufbau von C-C-Bindungen (Nobel-Aufsatz)*, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6854-6869, DOI: 10.1002/ange.201101379; *Cross-coupling reactions of organoboranes: an easy way to construct C-C bonds (Nobel Lecture)*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722-6737. DOI: 10.1002/anie.201101379.

[84] T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *Catalysts for Suzuki-Miyaura coupling processes: scope and studies of the effect of ligand structure*, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685-4696. DOI: 10.1021/ja042491j.

[85] C. Valente, S. Çalimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah, M. G. Organ, *Die Entwicklung raumerfüllender Palladium-NHC-Komplexe für anspruchsvollste Kreuzkupplungsreaktionen*, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3370-3388, DOI: 10.1002/ange.201106131; *The development of bulky palladium NHC complexes for the most-challenging cross-coupling reactions*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3314-3332. DOI: 10.1002/anie.201106131.

[86] S. Z. Tasker, E. A. Standley, T. F. Jamison, *Recent advances in homogeneous nickel catalysis*, *Nature* **2014**, *509*, 299-309. DOI: 10.1038/nature13274.

[87] T. P. M. Merke, Master's thesis, *Synthese und Charakterisierung von Tetrakis(phenothiazinyl)silanen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2022**.

[88] A. H. Cherney, N. T. Kadunce, S. E. Reisman, *Enantioselective and Enantiospecific Transition-Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organometallic Reagents To Construct C-C Bonds*, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9587-9652. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00162.

[89] L. Brandner, T. J. J. Müller, *Multicomponent synthesis of chromophores - The one-pot approach to functional π-systems*, *Front. Chem.* **2023**, *11*, 1124209. DOI: 10.3389/fchem.2023.1124209.

[90] M. O. Sydnes, *One-Pot Reactions: A Step Towards Greener Chemistry*, *Curr. Green Chem.* **2014**, *1*, 216-226. DOI: 10.2174/2213346101666140221225404.

[91] Y. Hayashi, *Pot economy and one-pot synthesis*, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 866-880. DOI: 10.1039/c5sc02913a.

[92] P. Patel, H. Vaghani, J. Kumbhani, H. Kardani, S. Patel, S. Patel, *Efficiency and Diversity in Chemical Synthesis: Exploring One-Pot Multicomponent Reactions*, *Russ. J. Org. Chem.* **2024**, *60*, 1752-1760. DOI: 10.1134/s1070428024090185.

[93] T. J. J. Müller, C. Muschelknautz, C. Dostert, *Dual Electrophilic Trapping-Negishi Coupling with Dilithiothiophenes in a Three-Component, One-Pot Process*, *Synlett* **2010**, *2010*, 415-418. DOI: 10.1055/s-0029-1219203.

[94] H. R. V. Berens, T. J. J. Müller, *S,N-Heteropentacenes – Syntheses of Electron-Rich Anellated Pentacycles*, *Org. Mater.* **2021**, *3*, 155-167. DOI: 10.1055/s-0041-1726450.

[95] J. Wiefermann, P. Schmeinck, C. Ganter, T. J. J. Müller, *Highly Deep-Blue Luminescent Twisted Diphenylamino Terphenyl Emitters by Bromine-Lithium Exchange Borylation-Suzuki Sequence*, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202200576. DOI: 10.1002/chem.202200576.

[96] W. Haselbach, J. M. Kaminski, L. N. Kloeters, T. J. J. Müller, O. Weingart, C. M. Marian, P. Gilch, B. E. Nogueira de Faria, *A Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter Investigated by Time-Resolved Near-Infrared Spectroscopy*, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202202809. DOI: 10.1002/chem.202202809.

[97] J. Heinze, *Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie" des Elektrochemikers*, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840, DOI: 10.1002/ange.19840961104; *Cyclic Voltammetry—"Electrochemical Spectroscopy". New Analytical Methods (25)*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831-847. DOI: 10.1002/anie.198408313.

[98] R. S. Nicholson, *Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics*, *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351-1355. DOI: 10.1021/ac60230a016.

[99] J. E. B. Randles, *Kinetics of rapid electrode reactions*, *Discuss. Faraday Soc.* **1947**, *1*, 11-19. DOI: 10.1039/df9470100011.

[100] A. Ševčík, *Oscillographic polarography with periodical triangular voltage*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1948**, *13*, 349-377. DOI: 10.1135/cccc19480349.

[101] E. Laviron, *General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems*, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1979**, *101*, 19-28. DOI: 10.1016/s0022-0728(79)80075-3.

[102] G. Gritzner, J. Kůta, *Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents*, *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 869-873. DOI: 10.1016/0013-4686(84)80027-4.

[103] A. M. Bond, K. B. Oldham, G. A. Snook, *Use of the ferrocene oxidation process to provide both reference electrode potential calibration and a simple measurement (via semiintegration) of the uncompensated resistance in cyclic voltammetric studies in high-resistance organic solvents*, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3492-3496. DOI: 10.1021/ac000020j.

[104] K. Laqua, W. H. Melhuish, M. Zander, *Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis - VII. Molecular absorption spectroscopy, ultraviolet and visible (UV/VIS) (Recommendations 1988)*, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1449-1460. DOI: 10.1351/pac198860091449.

[105] W. Mäntele, E. Deniz, *UV-VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded*, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *173*, 965-968. DOI: 10.1016/j.saa.2016.09.037.

[106] C. Reichardt, *Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators*, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358. DOI: 10.1021/cr00032a005.

[107] S. E. Braslavsky, *Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006)*, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293-465. DOI: 10.1351/pac200779030293.

[108] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, *Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples*, *Nat. Protoc.* **2013**, *8*, 1535-1550. DOI: 10.1038/nprot.2013.087.

[109] S. Felekyan, R. Kühnemuth, V. Kudryavtsev, C. Sandhagen, W. Becker, C. A. M. Seidel, *Full correlation from picoseconds to seconds by time-resolved and time-correlated single photon detection*, *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 083104. DOI: 10.1063/1.1946088.

[110] T. Ryu, K. Miyata, M. Saigo, Y. Shimoda, Y. Tsuchiya, H. Nakanotani, C. Adachi, K. Onda, *Solvent-dependent dual emission processes in charge-transfer excited states of phenothiazine-triphenyltriazine conformers*, *Chem. Phys. Lett.* **2022**, *809*, 140155. DOI: 10.1016/j.cplett.2022.140155.

[111] C. García, R. Oyola, L. E. Piñero, R. Arce, J. Silva, V. Sánchez, *Substitution and solvent effects on the photophysical properties of several series of 10-alkylated phenothiazine derivatives*, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3360-3371. DOI: 10.1021/jp044530j.

[112] M. A. El-Sayed, *Spin–Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics*, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834-2838. DOI: 10.1063/1.1733610.

[113] C. Montanari, T. Bianconi, M. Sheokand, T. Teunens, G. Cavalletti, J. Cornil, R. Misra, B. Carlotti, *Enabling red thermally activated delayed fluorescence by increasing the push–pull strength in naphthalimide-phenothiazine derivatives*, *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 10893-10904. DOI: 10.1039/d3tc01939j.

[114] A. Bernthsen, *Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2896-2904. DOI: 10.1002/cber.188301602249.

[115] S. P. Massie, *The Chemistry of Phenothiazine*, *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 797-833. DOI: 10.1021/cr60171a003.

[116] A. A. Levy, H. C. Rains, S. Smiles, *CCCCLII.—The rearrangement of hydroxy-sulphones. Part I*, *J. Chem. Soc.* **1931**, 3264-3269. DOI: 10.1039/jr9310003264.

[117] K. Pluta, M. Jeleń, B. Morak-Młodawska, *The Smiles rearrangement in the syntheses of azaphenothiazines. Part I*, *J. Mol. Struct.* **2020**, *1204*, 127501. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127501.

[118] J. I. G. Cadogan, R. K. Mackie, M. J. Todd, *Reductive cyclisation of nitro-compounds by triethyl phosphite: new syntheses of phenothiazines and anthranils*, *Chem. Commun. (London)* **1966**, 491. DOI: 10.1039/c1966000491a.

[119] J. I. G. Cadogan, P. K. K. Lim, *Nitrene-induced rearrangements leading to phenoxazines and the 5,11-dihydrodibenzo[b,e][1,4]oxazepine ring system*, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1431-1432. DOI: 10.1039/c29710001431.

[120] 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, DOI: 10.1002/ange.200705209; *Palladium-catalyzed three-component approach to promazine with formation of one carbon–sulfur and two carbon–nitrogen bonds*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1726-1728. DOI: 10.1002/anie.200705209.

[121] D. Ma, Q. Geng, H. Zhang, Y. Jiang, *Assembly of Substituted Phenothiazines by a Sequentially Controlled CuI/L-Proline-Catalyzed Cascade C–S and C–N bond formation*, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1313-1316, DOI: 10.1002/ange.200905646; *Assembly of substituted phenothiazines by a sequentially controlled CuI/L-proline-catalyzed cascade C–S and C–N bond formation*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1291-1294. DOI: 10.1002/anie.200905646.

[122] M. Wainwright, *The development of phenothiazinium photosensitisers*, *Photodiagnosis Photodyn. Ther.* **2005**, *2*, 263-272. DOI: 10.1016/S1572-1000(05)00110-9.

[123] M. Wainwright, R. M. Giddens, *Phenothiazinium photosensitisers: choices in synthesis and application*, *Dyes Pigm.* **2003**, *57*, 245-257. DOI: 10.1016/s0143-7208(03)00021-4.

[124] G. De Crozals, C. Farre, M. Sigaud, P. Fortgang, C. Sanglar, C. Chaix, *Methylene blue phosphoramidite for DNA labelling*, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4458-4461. DOI: 10.1039/c4cc10164b.

[125] M. Ilakiyalakshmi, K. Dhanasekaran, A. A. Napoleon, *A Review on Recent Development of Phenothiazine-Based Chromogenic and Fluorogenic Sensors for the Detection of Cations, Anions, and Neutral Analytes*, *Top. Curr. Chem.* **2024**, *382*, 29. DOI: 10.1007/s41061-024-00474-9.

[126] M. J. Ohlow, B. Moosmann, *Phenothiazine: the seven lives of pharmacology's first lead structure*, *Drug Discov. Today* **2011**, *16*, 119-131. DOI: 10.1016/j.drudis.2011.01.001.

[127] B. Varga, Á. Csonka, A. Csonka, J. Molnar, L. Amaral, G. Spengler, *Possible Biological and Clinical Applications of Phenothiazines*, *Anticancer Res.* **2017**, *37*, 5983-5993. DOI: 10.21873/anticanres.12045.

[128] R. Grisorio, B. Roose, S. Colella, A. Listorti, G. P. Suranna, A. Abate, *Molecular Tailoring of Phenothiazine-Based Hole-Transporting Materials for High-Performing Perovskite Solar Cells*, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1029-1034. DOI: 10.1021/acsenergylett.7b00054.

[129] R. Gavale, M. Ghasemi, F. Khan, D. Volyniuk, J. V. Gražulevičius, R. Misra, *Phenothiazine and phenothiazine sulfone derivatives: AIE, HTMs for doping free fluorescent and multiple-resonance TADF OLEDs*, *J. Mater. Chem. C* **2024**, *12*, 2134-2147. DOI: 10.1039/d3tc03921h.

[130] 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. DOI: 10.1021/jp501017f.

[131] J. Zhou, L. Mao, M.-X. Wu, Z. Peng, Y. Yang, M. Zhou, X.-L. Zhao, X. Shi, H.-B. Yang, *Extended phenothiazines: synthesis, photophysical and redox properties, and efficient photocatalytic oxidative coupling of amines*, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 5252-5260. DOI: 10.1039/d2sc01086k.

[132] K. Tanaka, H. Takamura, I. Kadota, *Recent progress on phenothiazine organophotoredox catalysis*, *Tetrahedron Lett.* **2025**, *169*, 155745. DOI: 10.1016/j.tetlet.2025.155745.

[133] C. Glidewell, G. M. Sheldrick, *Crystal and molecular structure of tetraphenylsilane*, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3127-3129. DOI: 10.1039/j19710003127.

[134] T. Lin, X.-M. Liu, C. He, *Ab Initio Investigation of the Structural and Electronic Properties of the Molecules and Crystals of Tetraphenyl Derivatives of Group IVA Elements*, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17361-17368. DOI: 10.1021/jp047214d.

[135] J.-W. Kang, D.-S. Lee, H.-D. Park, J. W. Kim, W.-I. Jeong, Y.-S. Park, S.-H. Lee, K. Go, J.-S. Lee, J.-J. Kim, *A host material containing tetraphenylsilane for phosphorescent OLEDs with high efficiency and operational stability*, *Org. Electron.* **2008**, *9*, 452-460. DOI: 10.1016/j.orgel.2008.02.002.

[136] D. Sun, Z. Ren, M. R. Bryce, S. Yan, *Arylsilanes and siloxanes as optoelectronic materials for organic light-emitting diodes (OLEDs)*, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 9496-9508. DOI: 10.1039/c5tc01638j.

[137] C. W. Lee, J. Y. Lee, *Comparison of tetraphenylmethane and tetraphenylsilane as core structures of high-triplet-energy hole- and electron-transport materials*, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6457-6461. DOI: 10.1002/chem.201103640.

[138] U. Stoeck, G. Nickerl, U. Burkhardt, I. Senkovska, S. Kaskel, *Modular construction of a porous organometallic network based on rhodium olefin complexation*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17335-17337. DOI: 10.1021/ja305482a.

[139] B. Zhang, Z. Wang, *Building ultramicropores within organic polymers based on a thermosetting cyanate ester resin*, *Chem. Commun.* **2009**, 5027-5029. DOI: 10.1039/b909424e.

[140] J. B. Lambert, Z. Liu, C. Liu, *Metal–Organic Frameworks from Silicon- and Germanium-Centered Tetrahedral Ligands*, *Organometallics* **2008**, *27*, 1464-1469. DOI: 10.1021/om701262m.

[141] S.-Y. Liu, J. W. Jung, C.-Z. Li, J. Huang, J. Zhang, H. Chen, A. K.-Y. Jen, *Three-dimensional molecular donors combined with polymeric acceptors for high performance fullerene-free organic photovoltaic devices*, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 22162-22169. DOI: 10.1039/c5ta06639e.

[142] Y. Yang, B. Beele, J. Blümel, *Easily immobilized di- and tetraphosphine linkers: rigid scaffolds that prevent interactions of metal complexes with oxide supports*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3771-3773. DOI: 10.1021/ja800541c.

[143] H. Khelwati, A. W. Franz, Z. Zhou, W. R. Thiel, T. J. J. Müller, *Triazolyl Conjugated (Oligo)Phenothiazines Building Blocks for Hybrid Materials—Synthesis and Electronic Properties*, *Molecules* **2021**, *26*, 2950. DOI: 10.3390/molecules26102950.

[144] H. Kirla, D. J. Henry, *Synthesis and characterization of novel silane derivatives of phenothiazinium photosensitisers*, *Dyes Pigm.* **2022**, *199*, 110087. DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110087.

[145] X.-T. Peng, X. Zhao, Y.-Q. Feng, *Preparation of phenothiazine bonded silica gel as sorbents of solid phase extraction and their application for determination of nitrobenzene compounds in environmental water by gas chromatography-mass spectrometry*, *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 9314-9320. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.10.076.

[146] H. Khelwati, Dissertation, *Synthese und Charakterisierung neuartiger Phenothiazine zur Darstellung von redoxaktiven mesoporösen Organokieselgelen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2020**.

[147] 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. DOI: 10.1021/jo034555z.

[148] M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Synthesis and electronic properties of monodisperse oligophenothiazines*, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602-2614. DOI: 10.1002/chem.200701341.

[149] 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 protochromicity*, *Dyes Pigm.* **2022**, *206*, 110564. DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110564.

[150] I. A. Wright, M. K. Etherington, A. S. Batsanov, A. P. Monkman, M. R. Bryce, *Oxidation State Tuning of Room Temperature Phosphorescence and Delayed Fluorescence in Phenothiazine and Phenothiazine-5,5-dioxide Dimers*, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300428. DOI: 10.1002/chem.202300428.

[151] A. Hallberg, A. R. Martin, *A New Synthesis of 1-Chlorophenothiazine*, *Synth. Commun.* **1983**, *13*, 467-470. DOI: 10.1080/00397918308081825.

[152] Y. S. Yang, H. D. Kim, J.-H. Ryu, K. K. Kim, S. S. Park, K.-S. Ahn, J. H. Kim, *Effects of anchoring groups in multi-anchoring organic dyes with thiophene bridge for dye-sensitized solar cells*, *Synth. Met.* **2011**, *161*, 850-855. DOI: 10.1016/j.synthmet.2011.02.012.

[153] C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *First synthesis and electronic properties of (hetero)aryl bridged and directly linked redox active phenothiazinyl dyads and triads*, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8619-8624. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)01848-2.

[154] L. Levi, S. Scheuren, T. J. J. Müller, *A Novel N-Benzylation of Phenothiazine with Benzyl Alcohols Activated by n-Propylphosphonic Acid Anhydride (T3P®)*, *Synthesis* **2014**, *46*, 3059-3066. DOI: 10.1055/s-0034-1378541.

[155] C. Krämer, Dissertation, *Di- und Triphenothiazine - Neue Modellsysteme für redoxschaltbare molekulare Drähte*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2003**.

[156] L. Presser, Master's thesis, *Synthese und Charakterisierung von Alkylphenothiazin-Emittern*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2022**.

[157] L. Levi, Dissertation, *Synthese und Eigenschaften von Phenothiazinyl-Merocyaninen mit konjugierten und nichtkonjugierten Donoren für neuartige DSSC-Farbstoffe*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2016**.

[158] M. Stephan, B. Stute, E. von Lieres, T. J. J. Müller, *Consecutive Three-Component Synthesis of Phenothiazine-Based Merocyanines – Bayesian Optimization, Electronic properties, and DSSC Characteristics*, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022*, e202200163. DOI: 10.1002/ejoc.202200163.

[159] Deposition Number CCDC 2483488 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.

[160] J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *The crystal structure of phenothiazine*, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 1656-1657. DOI: 10.1039/c19680001656.

[161] C. L. Klein, J. M. Conrad III, S. A. Morris, *Structure of N-phenylphenothiazine, C18H13NS*, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 1202-1204. DOI: 10.1107/s0108270185007144.

[162] S. S. C. Chu, D. Van der Helm, *The refinement of the crystal structure of N-methylphenothiazine*, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1974**, *30*, 2489-2490. DOI: 10.1107/s0567740874007394.

[163] P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals*, *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, *54*, 1006-1011. DOI: 10.1107/S1600576721002910.

[164] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces*, *Chem. Commun.* **2007**, 3814-3816. DOI: 10.1039/b704980c.
[165] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals*, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2004**, *60*, 627-668. DOI: 10.1107/S0108768104020300.
[166] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals*, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 378-392. DOI: 10.1039/b203191b.
[167] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters*, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195. DOI: 10.1021/cr00002a004.
[168] M. Sailer, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Ferrocenyl oligophenothiazines as organic–organometallic hybrid electrophores – Synthesis, structure, and electronic properties*, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 299-308. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.08.012.
[169] L. Yang, J.-K. Feng, A.-M. Ren, *Theoretical study on electronic structure and optical properties of phenothiazine-containing conjugated oligomers and polymers*, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5987-5996. DOI: 10.1021/jo050665p.
[170] L. May, T. J. J. Müller, *Widely Electronically Tunable 2,6-Disubstituted Dithieno[1,4]thiazines—Electron-Rich Fluorophores Up to Intense NIR Emission*, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12978-12986. DOI: 10.1002/chem.202000859.
[171] M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H.-G. Kuball, T. J. J. Müller, *Synthesis, electronic, and electro-optical properties of emissive solvatochromic phenothiazinyl merocyanine dyes*, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9984-9998. DOI: 10.1002/chem.201100592.
[172] P. Samorí, X. Feng, D. Bonifazi, *π-Conjugated Molecules: From Structure to Function*, *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 1177-1178. DOI: 10.1002/cplu.201900442.
[173] Gaussian 16, M. J. Frisch, G. W. Trucks, 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. V. 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. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. 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, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2016**.
[174] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)*, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.06.011.
[175] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305. DOI: 10.1039/b508541a.
[176] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory*, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465. DOI: 10.1002/jcc.21759.
[177] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions*, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378-6396. DOI: 10.1021/jp810292n.
[178] T. Lu, F. Chen, *Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer*, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580-592. DOI: 10.1002/jcc.22885.
[179] T. Lu, *A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn*, *J. Chem. Phys.* **2024**, *161*, 082503. DOI: 10.1063/5.0216272.

[180] S. J. Strickler, R. A. Berg, *Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules*, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814-822. DOI: 10.1063/1.1733166.
[181] N. W. Alcock, M. Pierce-Butler, *Crystal and molecular structures of the tetrakis(diphenylketimine) derivatives of silicon, germanium, and tin*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2469-2476. DOI: 10.1039/dt9750002469.
[182] Y. Liu, J. Y. L. Lai, S. Chen, Y. Li, K. Jiang, J. Zhao, Z. Li, H. Hu, T. Ma, H. Lin, J. Liu, J. Zhang, F. Huang, D. Yu, H. Yan, *Efficient non-fullerene polymer solar cells enabled by tetrahedron-shaped core based 3D-structure small-molecular electron acceptors*, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 13632-13636. DOI: 10.1039/c5ta03093e.
[183] T. J. Zimmermann, O. Freundel, R. Gompper, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Tetrakis[4-(pyrimidyl)phenyl]methanes – A Novel Class of Electronically Active Nanometer-Sized Scaffolds*, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 3305-3312. DOI: 10.1002/1099-0690(200010)2000:19<3305::AID-EJOC3305>3.0.CO;2-C.
[184] T. J. Zimmermann, T. J. J. Müller, *The first synthesis and electronic properties of tetrakis[(hetero)phenanthrenyl]methanes*, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 2269-2279. DOI: 10.1002/1099-0690(200207)2002:14<2269::AID-EJOC2269>3.0.CO;2-E.
[185] T. J. Zimmermann, T. J. J. Müller, *Convenient syntheses of tetraarylmethane starting materials*, *Synthesis* **2002**, *2002*, 1157-1162. DOI: 10.1055/s-2002-32526.
[186] C. S. Krämer, T. J. Zimmermann, M. Sailer, T. J. J. Müller, *Syntheses of phenothiazinylboronic acid derivatives – Suitable starting points for the construction of redox active materials*, *Synthesis* **2002**, *2002*, 1163-1170. DOI: 10.1055/s-2002-32527.
[187] M. Fishwick, M. G. H. Wallbridge, *The properties of tetraallylsilane, -germane and -tin*, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, 69-79. DOI: 10.1016/s0022-328x(00)86206-3.
[188] O. N. Suvorova, V. V. Kutyreva, G. K. Fukin, E. V. Baranov, A. I. Kirillov, E. A. Shchupak, *Crystal structures of molecular complexes of fullerene C60 with tetraphenylsilane and tetraphenylgermane*, *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 1084-1087. DOI: 10.1007/s11172-009-0138-8.
[189] A. C. Uptmoor, F. L. Geyer, F. Rominger, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *Tetrahedral Tetrakis(p-ethynylphenyl) Group IV Compounds in Microporous Polymers: Effect of Tetrel on Porosity*, *ChemPlusChem* **2018**, *83*, 448-454. DOI: 10.1002/cplu.201800214.
[190] C. Lambert, G. Nöll, *The Class II/III Transition in Triarylamine Redox Systems*, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434-8442. DOI: 10.1021/ja991264s.
[191] B. A. Kamino, T. P. Bender, *The use of siloxanes, silsesquioxanes, and silicones in organic semiconducting materials*, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5119-5130. DOI: 10.1039/c3cs35519e.
[192] B. A. Kamino, J. B. Grande, M. A. Brook, T. P. Bender, *Siloxane-triarylamine hybrids: discrete room temperature liquid triarylamines via the Piers–Rubinsztajn reaction*, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 154-157. DOI: 10.1021/ol102607v.
[193] M. J. Gretton, B. A. Kamino, M. A. Brook, T. P. Bender, *The Use of Piers–Rubinsztajn Conditions for the Placement of Triarylamines Pendant to Silicone Polymers*, *Macromolecules* **2012**, *45*, 723-728. DOI: 10.1021/ma202041u.
[194] B. A. Kamino, A. M. Szawiola, T. Plint, T. P. Bender, *Formation and application of electrochemically active cross-linked triarylamine–siloxane films using the Piers–Rubinsztajn reaction*, *Can. J. Chem.* **2019**, *97*, 378-386. DOI: 10.1139/cjc-2018-0071.
[195] Y. J. Chang, T. J. Chow, *Dye-sensitized solar cell utilizing organic dyads containing triarylene conjugates*, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4726-4734. DOI: 10.1016/j.tet.2009.04.024.
[196] T.-J. Lu, P.-H. Lin, K.-M. Lee, C.-Y. Liu, *End-Capping Groups for Small-Molecule Organic Semiconducting Materials: Synthetic Investigation and Photovoltaic Applications through Direct C–H (Hetero)arylation*, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 111-123. DOI: 10.1002/ejoc.201601257.
[197] E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams, *Anodic Oxidation Pathways of Aromatic Amines. Electrochemical and Electron Paramagnetic Resonance Studies*, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3498-3503. DOI: 10.1021/ja00967a006.

[198] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed., Springer, New York, **2006.**

[199] R. Englman, J. Jortner, *The energy gap law for radiationless transitions in large molecules*, *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145-164. DOI: 10.1080/00268977000100171.

[200] H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani, C. Adachi, *Twisted Intramolecular Charge Transfer State for Long-Wavelength Thermally Activated Delayed Fluorescence*, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3766-3771. DOI: 10.1021/cm402428a.

[201] C. L. Kim, J. Jeong, D. R. Lee, H. J. Jang, S.-T. Kim, M.-H. Baik, J. Y. Lee, *Dual Mode Radiative Transition from a Phenoselenazine Derivative and Electrical Switching of the Emission Mechanism*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 5591-5600. DOI: 10.1021/acs.jpclett.0c01580.

[202] C. L. Kim, J. Jeong, H. J. Jang, K. H. Lee, S.-T. Kim, M.-H. Baik, J. Y. Lee, *Purely organic phosphorescent organic light emitting diodes using alkyl modified phenoselenazine*, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 8233-8238. DOI: 10.1039/d1tc01741a.

[203] L. May, T. J. J. Müller, *Electron-Rich Phenothiazine Congeners and Beyond: Synthesis and Electronic Properties of Isomeric Dithieno[1,4]thiazines*, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12111-12118. DOI: 10.1002/chem.202000137.

[204] L. May, T. J. J. Müller, *Dithieno[1,4]thiazines and Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines—Organometallic Synthesis and Functionalization of Electron Density Enriched Congeners of Phenothiazine*, *Molecules* **2020**, *25*, 2180. DOI: 10.3390/molecules25092180.

[205] C. Dostert, T. J. J. Müller, *A one-pot dilithiation–lithium–zinc exchange–Negishi coupling approach to 2,6-di(hetero)aryl substituted dithienothiazines – a novel class of electronically fine-tunable redox systems*, *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 481-491. DOI: 10.1039/c5qo00046g.

[206] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence*, *Nature* **2012**, *492*, 234-238. DOI: 10.1038/nature11687.

[207] K. B. Wagener, J. M. Boncella, J. G. Nel, *Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization*, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2649-2657. DOI: 10.1021/ma00010a001.

[208] T. W. Baughman, K. B. Wagener, *Recent Advances in ADMET Polymerization*, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *176*, 1-42. DOI: 10.1007/b101318.

[209] G. M. Sheldrick, *SHELXT – integrated space-group and crystal-structure determination*, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3-8. DOI: 10.1107/S2053273314026370.

[210] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program*, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

[211] G. M. Sheldrick, *Crystal structure refinement with SHELXL*, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3-8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.

[212] 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. DOI: 10.1021/jp991381+.

[213] R. R. Gagné, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements*, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2854-2855. DOI: 10.1021/ic50211a080.

[214] 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. Commun.* **2012**, *48*, 7271-7273. DOI: 10.1039/c2cc32731g.

[215] Gaussian 09, M. J. Frisch, G. W. Trucks, 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, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.

[216] J. Cymerman-Craig, W. P. Rogers, G. P. Warwick, *Chemical constitution and anthelmintic activity. II. Preparation of some analogues of Phenothiazine*, *Aust. J. Chem.* **1955**, *8*, 252-257. DOI: 10.1071/ch9550252.

[217] N. Bucci, T. J. J. Müller, *First syntheses and electronic properties of (oligo)phenothiazine–C60 dyads*, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8323-8327. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.09.076.

[218] C. S. Krämer, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Alkynylated Phenothiazines*, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 3534-3548. DOI: 10.1002/ejoc.200300250.