

Synthese und elektronische Eigenschaften von Oligo- und Polydithienothiazinen

Inaugural-Dissertation

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

Jennifer Nau M.Sc.

aus Haan Düsseldorf, Dezember 2019

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

Referent: Prof. Dr. Thomas J. J. Müller Korreferent: Priv. - Doz. Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Januar 2020

Die hier vorgelegte Arbeit habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 16.12.2019

ellife l

(Jennifer Nau)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2016 bis Dezember 2019 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert, beziehungsweise zur Publikation vorbereitet oder durch Poster bei wissenschaftlichen Tagungen präsentiert:

Publikationen:

- [2] '(Hetero)aryl bridged Bis(dithenothiazin)dumbbells Synthesis and electronic Properties' J. Nau, L. Biesen, T. - O. Knedel, C. Janiak, T. J. J. Müller, Manuskript in Vorbereitung.
- (The Dithienothiazine Dimer, Trimer and Polymer Novel Electron-rich Donors with Red-shifted Luminescence' J. Nau, A. P. W. Schneeweis, T. J. J. Müller, Mater. Chem. Front. 2020, 4, 621. DOI: 10.1039/C9QM00591A.

Im Zeitraum meines Promotionsstudiums erschien zusätzlich die folgende Publikation, die jedoch nicht Teil der vorliegenden Arbeit ist.

 (A mild and sequentially Pd/Cu-catalyzed domino synthesis of acidochromic Indolo[3,2a]carbazoles – Free bases of apocyanine dyes' P. Niesobski, J. Nau, L. May, A.-E. Moubsit, T. J. J. Müller, Dyes Pigm. 2020, 173, 107890. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107890.

Posterpräsentationen auf Fachtagungen:

- (Hetero)aryl Bridged Oligodithienothiazines Novel Donors with Red-shifted Emission Charakteristics' J. Nau, L. Biesen, T. J. J. Müller, 21th Lecture Conference ORCHEM 2018, Berlin.
- [3] 'Oligodithienothiazines Synthesis and Charakterization of Red-shifted Luminescent Electron-rich Donors' J. Nau, T. J. J. Müller, 9th Workshop on Conjugated Oligomers and Polymers (KOPO) 2017, Bad Honnef.
- (2) 'Oligodithienothiazines Red-shifted Luminescent Electron-rich Donors' J. Nau, T. J.
 J. Müller, 20th European Symposium on Organic Chemistry 2017, Köln.
- [1] 'Synthesis of new Electron rich Dimers and Oligomers based on 4*H*-Dithienothiazines'
 J. Nau, L. Biesen, T. J. J. Müller, 20th Lecture Conference ORCHEM 2016, Weimar.

Eigenbeteiligung

Die Kapitel **4.3.2 Funktionalisierungen des Dithieno**[**2**,**3**-b:**3**',**2**'-e][**1**,**4**]thiazins, **4.4 Das Dithienothiazindimer und -trimer**, **4.6.2 Einführung des Schwalbenschwanzes zur Verbesserung der Löslichkeit und 4.6.3 Das konjugierte Dithienothiazinpolymer 21** wurden bereits zum größten Teil bei einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift (*Mater. Chem. Front.*) eingereicht und akzeptiert (*The Dithienothiazine Dimer, Trimer and Polymer – Novel Electron-rich Donors with Red-shifted Luminescence*, J. Nau, A. P. W. Schneeweis, T. J. J. Müller).

Dabei hat *Prof. Dr. Thomas J. J. Müller* das thematische Konzept und den Titel dieser Veröffentlichung formuliert. Die synthetischen Arbeiten, die Durchführung und Auswertung der photophysikalischen und elektrochemischen Messungen sowie die erste Niederschrift der Veröffentlichung erfolgte durch mich. Die quantenchemischen Berechnungen und die Interpretation dieser Daten wurden von *Arno Schneeweis* durchgeführt.

Folgende Abbildungen, Schemata und Tabellen sind inhaltlich bereits in englischer Spache in der Veröffentlichung dargestellt.

Abbildungen:

Abbildung 23: Normierte Gesamtenergien der vier Minimumstrukturen des Dithienothiazindimers **10** (B3LYP/6-311G**, PCM = CH₂Cl₂).

Abbildung 24: Scan der Thiophentorsion des Dithienothiazindimers 10 (B3LYP/6-311G**).

Abbildung 25: Normierte Gesamtenergien der ersten drei Minimumstrukturen des Dithienothiazintrimers **12** (B3LYP/6-311G^{**}, PCM = CH_2CI_2).

Abbildung 26: A) Cyclovoltammogramme des Dithienothiazinmonomers **5a** (grau) und Dimers **10** (grün) mit Decamethylferrocen (Cp₂*Fc) als internen Standard mit $E_0^{0/+1} = -552 \text{ mV}^{[84]}$ (CH₂Cl₂, T = 293 K, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆]; v = 100 mV/s; Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode); **B)** Quantenchemisch berechnete Minimumstrukturen und jeweilige Spindichten der ersten beiden Oxidationsstufen des Dimers **10** (UB3LYP/6-311G**, PCM = CH₂Cl₂; **10**²⁺ Triplettzustand; Berechnungen wurden zur besseren Übersicht ohne Hexylkette durchgeführt).

Abbildung 27: A) Cyclovoltammogramm (schwarz) und *Deconvolution* (rot gestrichelt) des Dithienothiazintrimers **12** (CH₂Cl₂, *T* = 293 K, 0.1 M Elektrolyt [^{*n*}Bu₄N][PF₆]; *v* = 100 mV/s; Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode); **B)** Quantenchemisch berechnete Minimumstrukturen und jeweilige Spindichten der ersten beiden Oxidationsstufen des Trimers **12** (UB3LYP/6-311G^{**}, PCM = CH₂Cl₂; **12**²⁺ Triplettzustand; Berechnungen wurden zur besseren Übersicht ohne Hexylkette durchgeführt).

Abbildung 29: Vergleich der normierten Absorptions- und Emissionspspektren von **5a**, **10** und **12** (aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, Absorptionsspektren: $c = 10^{-5}$ M, Emissionsspektren: $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = 470$ nm).

Abbildung 30: Festkörperemissionsspektrum des Dimers 10 (T = 293 K, λ_{exc} = 470 nm).

Abbildung 31: Vergleich der Lagen der HOMO- und LUMO-Energieniveaus definierter Oligodithienothiazine und Oligophenothiazine (n = 1-10, B3LYP/6-311G^{**}, PCM = CH₂Cl₂).

Abbildung 32: Bestimmung der effektiven Konjugationslänge (EKL) der Oligodithienothiazine und Oligophenothiazine (n = 1-10).

Abbildung 60: Cyclovoltammogramme des Polymers **21** (aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, 0.1 M Elektrolyt [n Bu₄N][PF₆]; v = 100 mV/s; Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

Abbildung 61: Vergleich der normierten Absorption- und Emissionsspektren des Dithienothiazindimers **10**, -trimers **12** und -polymers **21** (Absorptionsspektren: aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M; Emissionsspektren: aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁶ M, λ_{exc} = 470 nm).

Schemata:

Schema 19: Optimierte Reaktionsbedingungen für die Darstellung der einfach iodierten Dithienothiazine **7a** und **7b**.

Schema 20: Synthese der zweifach borylierten Dithienothiazine 8a und 8b.

Schema 30: Ein-Topf-Synthesen zur Darstellung eines Dithienothiazindimers 10.

Schema 31: Darstellung des Dithienothiazintrimers 12 mittels Suzuki-Kupplung.

Schema 46: Darstellung der schwalbenschwanzsubstituierten Dithienothiazine 5e und 6c.

Schema 48: Darstellung eines linearen Dithienothiazinpolymers **21** mittels abgewandelter Lithiierungs-Transmetallierungs-*Negishi*-Sequenz.

Tabellen:

Tabelle 5: TD-DFT-Berechnungen (B3LYP/6-311G^{**}, PCM = CH_2Cl_2) der Absorptionsmaxima der Verbindungen **5a**, **10** und **12**.

Tabelle 6: Bestimmung der optischen Bandlücke $\Delta E_{opt(HOMO-LUMO)}$ des Dithienothiazindimers **10** und -trimers **12**.

Tabelle 22: Vergleich der UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der Dithienothiazine 10, 12 und 21.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich besonders bei meinem Doktorvater Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* für die Möglichkeit der Promotion in seinem Lehrstuhl, der interessanten Themenstellung und das in mich gesetzte Vertrauen sowie für die vielen hilfreichen und konstruktiven Diskussionen bedanken.

Daneben gilt mein Dank meinem Mentor Dr. *Klaus Schaper*, der sich sofort bereit erklärte meine Dissertation als Zweitprüfer zu begutachten. Danke auch für die vielen spannenden NMR-Diskussionen und deinem immerwährenden offenen Ohr auch bei nicht-chemischen Fragen.

Der Ernst-Jäger-Stiftung danke ich für die Förderung meines Forschungsprojektes im Rahmen eines Promotionsstipendiums. Besonders möchte ich mich bei Dr. *Manfred Jäger* (†), Dr. *Christian Jäger*, Prof. Dr. *Peter Manshausen* und Prof. Dr. *Karl-Heinz Spatschek* bedanken, ohne Ihr Vertrauen und die großzügige finanzielle Unterstützung wäre meine Promotion in dieser Form nicht möglich gewesen.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Festangestellten und insbesondere bei *Heidi Webers* und Dr. *Bernhard Mayer* für die Unterstützung in vielerlei Hinsicht bedanken. Danke *Heidi Webers* für deinen unermüdlichen Einsatz beim Erfüllen meiner Sonderwünsche. Danke Dr. *Bernhard Mayer* für vielen anregenden Diskussionen und die hilfreichen Tipps bei jeglichen auftauchenden Problemen.

Allen ehemaligen und aktuellen Doktoranden danke ich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und das entspannte und offene Miteinander auch außerhalb des Labors. Danke für die tolle Zeit Dr. Alissa Götzinger, Dr. Elena Dirksen, Dr. Natascha Breuer, Dr. Franziska Merkt, Dr. Arno Schneeweis, Dr. Patrik Niesobski, Marvin Stephan, Hilla Khelwati, Sarah Geenen, Laura Mayer, Laura Kloeters, Phillippe Mayer, Jonas Niedballa, Henning Berens, Tobias Wilcke und Fabio Wilbert.

Hervorheben möchte ich dabei meine aktuellen Laborkollegen *Laura Mayer* und *Fabio Wilbert* sowie meinen ehemaligen Laborkollegen Dr. *Alissa Götzinger*, Dr. *Elena Dirksen* und *Henning Berens*. Danke für die gute Laboratmosphäre, die zahlreichen produktiven Diskussionen und eure uneingeschränkte Hilfsbereitschaft sowie dem steten Aufmuntern, wenn die Chemie mal wieder nicht so verlief wie sie sollte. Dr. *Arno Schneeweis* möchte ich außerdem für die aufwändigen DFT-Rechnungen meiner Oligomere und die vielen konstruktiven Gespräche danken. Ebenso gilt mein Dank *Tobias Wilcke* für die schönen Fotographien meiner Substanzen.

Meinen Bachelorstudenten *Lukas Biesen* und *Vincent Brüning* möchte ich für ihr Interesse an meinem Thema und ihre zuverlässige Unterstützung im Labor bedanken.

Für die kritische und konstruktive Durchsicht meiner Arbeit möchte ich mich besonders bei *Sarah Geenen* und *Laura Mayer* bedanken. Danke dass ihr trotz eurer eigenen Arbeit euch die Zeit genommen habt mich bei der Anfertigung meiner Arbeit zu unterstützen und immer so geduldig mit mir wart.

Außerdem möchte ich mich bei *Tim-Oliver Knedel* und Prof. Dr. *Christoph Janiak* für die Aufnahme und Auswertung der Kristallstrukturanalysen sowie *Stephanie Scheelen* aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. *Laura Hartmann* für die Aufnahme von Gel-Permeations-Chromatographien meiner Polymere bedanken.

Zu guter Letzt geht mein größter Dank an meine Familie und meinen Freund Tobias. Danke dass ihr immer an mich geglaubt habt und diesen Weg mit mir gegangen seid. Ohne eure Geduld und eurer uneingeschränkten und liebevollen Unterstützung wäre ich nicht da wo ich jetzt stehe.

Inhaltsverzeichnis

1	ABł	(ÜRZUNGSVERZEICHNIS	IV
2	ZUS	AMMENFASSUNG UND ABSTRACT	1
	2.1	Zusammenfassung	1
	2.2	Abstract	6
3	EIN	LEITUNG UND ZIELSETZUNG	11
4	ALL	GEMEINER TEIL	15
	4.1	Literaturübersicht	15
	4.1.1	Molekulare Elektronik	15
	4.	1.1.1 Organische Feldeffekttransistoren	15
	4.1.2	2 Metallkatalysierte Kreuzkupplungen	18
	4.	1.2.1 Suzuki-Kupplung	19
	4.	1.2.2 Negishi-Kupplung	20
	4.1.3	3 Solvatochromie	22
	4.2	Dithienothiazine	24
	4.2.1	Literaturübersicht zu den Dithieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazinen	24
	4.2.2	2 Synthese ausgewählter Dithieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazine (5)	31
	4.3	Synthesestrategie und Darstellung Dithienothiazin-basierter Bausteine	32
	4.3.1	Synthesekonzept	32
	4.3.2	2 Funktionalisierungen des Dithieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazins	32
	4.4	Das Dithienothiazindimer und -trimer	37
	4.4.1	Synthese des Dithienothiazindimers 10	37
	4.4.2	2 Synthese des Dithienothiazintrimers 12	41
	4.4.3	Versuche zur Darstellung eines Dithienothiazintetramers 13	41
	4.4.4	Strukturaufklärung	45
	4.4.5	5 Elektronische Eigenschaften	49
	4.	4.5.1 Elektrochemische Charakterisierung	49
	4.	4.5.2 Spektroskopische Eigenschaften	52
	4.	4.5.3 Bestimmung der optischen Bandlücke ∠E _{opt(HOMO-LUMO)}	56
	4.4.6	Quantenchemische Betrachtung höherer Oligomere	57
	4.5	(Hetero)arylverbrückte Bis(dithienothiazin)hanteln	59
	4.5.1	Synthesekonzepte	59
	4.5.2	2 Synthesekonzept I: Suzuki-Kupplung mit Diboronsäure(ester)n 14	59
	4.5.3	3 Synthesekonzept II: Palladiumkatalysierte Ein-Topf-Synthesen	64
	4.	5.3.1 Bestimmung des Umsatzes mittels ¹⁹ F-NMR-Spektroskopie	65
	4.	5.3.2 Lithiierungs-Borylierungs-Suzuki-Sequenz (LBS)	67

		4.5	.3.3	Lithiierungs-Transmetallierungs-Negishi-Sequenz (LTN)	69
		4.5	.3.4	Fazit	72
	4	.5.4	Stru	kturaufklärung	75
	4	.5.5	Elek	tronische Eigenschaften	79
		4.5	.5.1	Elektrochemische Charakterisierung	79
		4.5	.5.2	Absorptions- und Emissionseigenschaften	84
		4.5	.5.3	Festkörperfluoreszenz	87
		4.5	.5.4	Emissionssolvatochromie von Verbindung 16a und 16i	88
		4.5	.5.5	Halochromie von Verbindung 16e	92
		4.5	.5.6	Quantenchemische Betrachtung	
		4.5	.5.7	Bestimmung der optischen Bandlücken ΔE _{opt(HOMO-LUMO)}	98
	4.6	[Dithie	nothiazin-basierte Polymere	100
	4	.6.1	Liter	aturübersicht zu π -konjugierten Polymeren	100
	4	.6.2	Einf	ührung des Schwalbenschwanzes zur Verbesserung der Löslichkeit	103
	4	.6.3	Das	konjugierte Dithienothiazinpolymer 21	105
		4.6	.3.1	Synthese	105
		4.6	.3.2	Elektronische Eigenschaften	107
	4	.6.4	Alte	rnierende Dithienothiazin-Copolymere 22	109
		4.6	.4.1	Synthese	109
		4.6	.4.2	Strukturelle Charakterisierung	111
		4.6	.4.3	Elektronische Eigenschaften	114
	4.7	١	Verbr	ückte Bis(dithienothiazin)hanteln 16 vs. Copolymere 22	117
5	_	2 C L			110
Ð	C		LU33	FOLGERUNG UND AUSBLICK	
6	E	EXPE	ERIM	ENTELLER TEIL	121
	6.1		Allgei	neine Arbeitstechniken	121
	6.2		e Analv	tische Methoden	122
	6.3	ę	Svnth	esen und spektroskopische Daten	124
	6	5.3.1	Svn	hese der Startmaterialien	
	6	6.3.2	Svn	hese der Brückenmoleküle	
	6	6.3.3	Svn	these der 4H-Dithieno[2.3-b:3'.2'-e][1.4]thiazine (5)	
	6	5.3.4	Svn	these der zweifach iodierten Dithienothiazine 6	
	6	6.3.5	Svn	these der einfach iodierten Dithienothiazine 7	150
	6	6.3.6	Svn	these der zweifach borvlierten Dithienothiazine 8	153
	6	6.3.7	Svn	these des Dithienothiazindimers 10	
	6	6.3.8	Svn	these des Dithienothiazintrimers 12	
	6	5.3.9	Svn	these der (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16	
	6	6.3.10) Svn	these des Dithienothiazinpolymers 21	
	6	5.3.11	, 1 Syn	these alternierender Dithienothiazin-Copolymere 22	185
				· •	

7	ANHANG		197
	7.1	Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 16h	197
	7.2	NMR-Spektren	198
8	МО		217
9	LIT	ERATURVERZEICHNIS	221

1 Abkürzungsverzeichnis

[]	katalytische Mengen
a.u.	Beliebige Einheit (arbitary unit)
а	Radius der Lösungsmittelkavität (nach Lippert-Mataga)
abs	Absorption
Ac	Acetyl
Ar	Aryl
Äq.	Äquivalente
B3LYP	Becke-3-Lee-Yang-Parr (Hybridfunktional)
BHandHLYP	Becke-Half-and-Half-Lee-Yang-Parr (Hybridfunktional)
ber.	berechnet
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphan)-1,1'-binaphthyl
biPh	Biphenyl
bipy	2,2'-Bipyridin
BTD	Benzo[c][1,2,5]thiadiazolyl
Bu	Butyl
calc.	(engl.) <i>calculated</i>
CataXiumA	Di(1-adamantyl)- <i>n</i> -butylphosphan
COD	1,5-Cyclooktadien
Ср	Cyclopentadien
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien
Су	Cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung
D	Polydispersität
dba	Dibenzylidenaceton
DEPT	(engl.) distortionless enhancement by polarization transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DME	Ethylenglycoldimethylether
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen
DSSC	(engl.) dye-sensitized solar cells
DTA	Differential-Thermoanalyse
DTT	Dithieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazin

ε	Extinktionskoeffizient
E	Elektrophil
E _{1/2}	Halbstufenpotential
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
em	Emission
equiv.	(engl.) <i>equivalent</i>
Et	Ethyl
exc	(engl.) excitation
exp.	experimentell
f	Oszillatorstärke
Fc	Ferrocen
Fc⁺	Ferrocenium-Ion
gef.	gefunden
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
Het	Hetero
НОМО	(engl.) highest occupied molecular orbital
HPLC	(engl.) high performance liquid chromatography
HRMS	(engl.) high resolution mass spectrometry
HRMS i	(engl.) high resolution mass spectrometry iso
HRMS ; IR	(engl.) <i>high resolution mass spectrometry</i> <i>iso</i> Infrarot
HRMS i IR J	(engl.) <i>high resolution mass spectrometry</i> <i>iso</i> Infrarot Kopplungskonstante
HRMS ; IR J JohnPhos	(engl.) <i>high resolution mass spectrometry</i> <i>iso</i> Infrarot Kopplungskonstante (2-Biphenyl)di- <i>tert</i> -butylphosphan
HRMS i IR J JohnPhos L	(engl.) <i>high resolution mass spectrometry</i> <i>iso</i> Infrarot Kopplungskonstante (2-Biphenyl)di- <i>tert</i> -butylphosphan Ligand
HRMS ^γ IR J JohnPhos L λ	(engl.) <i>high resolution mass spectrometry</i> <i>iso</i> Infrarot Kopplungskonstante (2-Biphenyl)di- <i>tert</i> -butylphosphan Ligand Wellenlänge [nm]
HRMS ⁱ IR J JohnPhos L λ LDA	(engl.) <i>high resolution mass spectrometry</i> <i>iso</i> Infrarot Kopplungskonstante (2-Biphenyl)di- <i>tert</i> -butylphosphan Ligand Wellenlänge [nm] Lithiumdiisopropylamin
HRMS ⁱ IR J JohnPhos L λ LDA LUMO	 (engl.) high resolution mass spectrometry iso Infrarot Kopplungskonstante (2-Biphenyl)di-<i>tert</i>-butylphosphan Ligand Wellenlänge [nm] Lithiumdiisopropylamin (engl.) lowest unoccupied molecular orbital
HRMS ⁱ IR J JohnPhos L λ LDA LUMO Μ	 (engl.) high resolution mass spectrometry iso Infrarot Kopplungskonstante (2-Biphenyl)di-<i>tert</i>-butylphosphan Ligand Wellenlänge [nm] Lithiumdiisopropylamin (engl.) lowest unoccupied molecular orbital Molar
HRMS ⁱ IR J JohnPhos L λ LDA LUMO M m	<pre>(engl.) high resolution mass spectrometry iso Infrarot Kopplungskonstante (2-Biphenyl)di-tert-butylphosphan Ligand Wellenlänge [nm] Lithiumdiisopropylamin (engl.) lowest unoccupied molecular orbital Molar meta</pre>
HRMS ^γ IR J JohnPhos L λ LDA LUMO M m m/z	<pre>(engl.) high resolution mass spectrometry iso Infrarot Kopplungskonstante (2-Biphenyl)di-tert-butylphosphan Ligand Wellenlänge [nm] Lithiumdiisopropylamin (engl.) lowest unoccupied molecular orbital Molar meta Masse/Ladung</pre>
HRMS IR J JohnPhos L λ LDA LUMO M m m/z max	<pre>(engl.) high resolution mass spectrometry iso Infrarot Kopplungskonstante (2-Biphenyl)di-tert-butylphosphan Ligand Wellenlänge [nm] Lithiumdiisopropylamin (engl.) lowest unoccupied molecular orbital Molar meta Masse/Ladung Maximum</pre>
HRMS IR J JohnPhos L λ LDA LUMO M m m/z max MALDI	<pre>(engl.) high resolution mass spectrometry iso Infrarot Kopplungskonstante (2-Biphenyl)di-tert-butylphosphan Ligand Wellenlänge [nm] Lithiumdiisopropylamin (engl.) lowest unoccupied molecular orbital Molar meta Masse/Ladung Maximum Matrix-unterstützte Laser-Desorption/lonisation</pre>
HRMS IR J JohnPhos L λ LDA LUMO M m m/z max MALDI Me	<pre>(engl.) high resolution mass spectrometry iso Infrarot Kopplungskonstante (2-Biphenyl)di-tert-butylphosphan Ligand Wellenlänge [nm] Lithiumdiisopropylamin (engl.) lowest unoccupied molecular orbital Molar meta Masse/Ladung Maximum Matrix-unterstützte Laser-Desorption/lonisation Methyl</pre>
HRMS IR J JohnPhos L λ LDA LUMO M m m/z max MALDI Me M _n	<pre>(engl.) high resolution mass spectrometry iso Infrarot Kopplungskonstante (2-Biphenyl)di-tert-butylphosphan Ligand Wellenlänge [nm] Lithiumdiisopropylamin (engl.) lowest unoccupied molecular orbital Molar meta Masse/Ladung Maximum Matrix-unterstützte Laser-Desorption/lonisation Methyl Zahlenmittel</pre>
HRMS ⁱ IR J JohnPhos L λ LDA LDA LUMO M m m/z max MALDI Me M _n M _w	<pre>(engl.) high resolution mass spectrometry iso Infrarot Kopplungskonstante (2-Biphenyl)di-tert-butylphosphan Ligand Wellenlänge [nm] Lithiumdiisopropylamin (engl.) lowest unoccupied molecular orbital Molar meta Masse/Ladung Maximum Matrix-unterstützte Laser-Desorption/lonisation Methyl Zahlenmittel Gewichtsmittel</pre>

n	Ganze Zahl
n	Unverzweigter Alkylrest, bzw unverzweigtes Alkan
NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
0	ortho
OFET	(engl.) organic field-effect transistor
OLED	(engl.) organic light emitting diode
ORTEP	(engl.) Oak Ridge thermal ellipsoid plot
OSC	Organische Solarzelle
Ox.	Oxidation
p	para
р. а.	(engl.) <i>pro analysis</i>
PCM	(engl.) polarizable continuum model
Ph	Phenyl
pin	Pinakolyl
p <i>K</i> s	Negativ dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	(engl.) <i>parts per million</i>
Pr	Propyl
PS	Polystyrol
PT	10-Hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazinyl
PVP	Polyvinylpyrrolidon
Ру	Pyridyl
quart	quartär
R	Rest
R _f	Retentionsfaktor
R ²	Korrelationskoeffizient
rac-	Racemisch (1:1 Verhältnis)
R _f	Retentionsfaktor
RFID	(engl.) radio-frequency identification
RT	Raumtemperatur (20 °C)
S _{br}	Breites Singulett (NMR)
sh	(engl.) <i>shoulder</i>
sim	simuliert
Smb.	Schmelzbereich
Smp.	Schmelzpunkt

SOMO	(engl.) singly occupied molecular orbital
SPhos	2-Dicylcohexylphosphan-2',6'-dimethoxybiphenyl
STM	Rastersondenelektronenmikroskopie
Sw	2-Decyl-1-tetradecyl (Schwalbenschwanz)
t	(engl.) <i>time</i>
Т	Temperatur
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TD	(engl.) <i>time-dependent</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
tert / ^t	tertiär
TFA	(engl.) <i>trifluoroacetic acid</i>
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
TOF	(engl.) <i>time of flight</i>
UV	(engl.) <i>ultraviolet</i>
Vis	(engl.) <i>visible</i>
v	Wellenzahl [cm ⁻¹]
$\Delta \tilde{\nu}$	Stokes-Verschiebung [cm ⁻¹]
XPhos	2-Dicyclohexylphosphan-2',4',6'-triisopropylbiphenyl

2 Zusammenfassung und Abstract

2.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von direkt verknüpften und (hetero)arylverbrückten π -konjugierten Oligomeren und Polymeren auf Dithienothiazinbasis.



Abbildung 1: Struktur der direkt verknüpften und (hetero)arylverbrückten Oligo- und Polydithienothiazine.

Neben dem synthetischen Aspekt wurden zudem die elektronischen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen im Detail studiert. Dabei lag der Fokus insbesondere auf der Charakterisierung der photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften, woraus eine erste Abschätzung bezüglich der Verwendbarkeit dieser Verbindungen als p-Typ Halbleiter getroffen werden konnte. Die Synthese der verschiedenen Oligo- und Polydithienothiazine erfolgte im Sinne eines Baustein-Konzeptes unter der Verwendung von palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen. Als Bausteine wurden dabei verschiedene einfach und zweifach iodierte sowie zweifach borylierte Dithienothiazine eingesetzt. Zusätzlich kamen verschiedene diiodierte und borylierte (Hetero)aromaten als Brückenmoleküle zum Einsatz.



Abbildung 2: Eingesetzte Bausteine zur Darstellung konjugierter Oligo- und Polydithienothiazine.

Unter Verwendung der in Abbildung 2 gezeigten Bausteine, wurde je ein direkt verknüpftes Dithienothiazindimer **10** und -trimer **12** in guten Ausbeuten synthetisiert. Für die Darstellung des Dimers **10** wurden zwei palladiumkatalysierte Ein-Topf-Synthesen auf Basis der bereits etablierten selektiven α -Lithiierung des Thiophenfragmentes entwickelt. Dabei konnte das

Dimer über die Lithiierungs-Transmetallierungs-*Negishi*-Sequenz mit einer Ausbeute von 63 % und über die Lithiierungs-Borylierungs-*Suzuki*-Sequenz mit einer Ausbeute von 52 % dargestellt werden. Das Trimer **12** konnte dagegen direkt über eine *Suzuki*-Kupplung aus dem einfach iodierten (**7a**) und dem zweifach borylierten (**8a**) Dithienothiazin mit einer Ausbeute von 61 % synthetisiert werden.

Durch die direkte Verknüpfung mehrerer Dithienothiazineinheiten konnte das delokalisierte π -Elektronensystem erweitert werden, wodurch sich interessante elektronische Eigenschaften ergaben. So besitzt sowohl das Dimer als auch das Trimer mit -0.13 und -0.14 V ein wesentlich niedrigeres erste Oxidationspotential als das Dithienothiazinmonomer (-0.08 V). Zum besseren Verständinis der beobachteten Oxidationsprozesse wurde zusätzlich die Verteilung der Spindichten der einzelnen Oxidationsstufen guantenchemisch berechnet. Daraus ergab sich, dass beide Dithienothiazineinheiten des Dimers nach der ersten Oxidation vollständig planarisieren und so eine vollständige Delokalisierung des ungepaarten Spins möglich wird. Anschließend wurden außerdem die HOMO- und LUMO-Energieniveaus von Dithienothiazin- und Phenothiazinoligomeren mit bis zu einer Kettenlänge von 10 Einheiten quantenchemisch berechnet. Dabei stellte sich heraus, dass die Oligodithienothiazine ein um rund 0.4 eV höheres HOMO-Energieniveau und eine wesentlich kleinere HOMO-LUMO-Energiedifferenz besitzen als die entsprechenden Oligophenothiazine. Zudem erreichen die Dithienothiazinoligomere bereits ab einer Kettenlänge von 4 Einheiten ihre effektive Konjugationslänge bezüglich der Lage des HOMO-Energieniveaus. Zugleich führt das ausgedehnte π -System zu einer bathochromen Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande und einer orangen Fluoreszenz in Lösung. Daneben wurde für das Dimer 10 eine leicht hypsochrom verschobene Fluoreszenz im Festkörper detektiert.



Abbildung 3: Vergleich der normierten Absorptions- und Emissionsspektren von **5a**, **10** und **12** (aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, Absorptionsspektren: $c = 10^{-5}$ M, Emissionsspektren: $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = 470$ nm).

Des Weiteren wurden die zwei entwickelten Ein-Topf-Synthesen im Hinblick auf die Darstellung von verbrückten Dithienothiazindimeren **16** optimiert. Auf diesem Weg konnten schließlich elf verschiedene (hetero)arylverbrückte Bis(dithienothiazin)hanteln **16** in moderaten bis guten Ausbeuten synthetisiert werden. Dabei konnten sowohl elektronenreiche als auch elektronenarme Brücken erfolgreich verwendet werden.



Schema 1: Entwickelte Ein-Topf-Sequenzen zur Darstellung von (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16.

Alle synthetisierten Bis(dithienothiazin)hanteln 16 besitzen, wie das Dithienothiazinmonomer 5, mehrere reversible Oxidationen. Dabei ist die erste Oxidation für alle Hanteln in einem Bereich zwischen -0.14 V und -0.06 V wiederzufinden. Außerdem konnte mit Hilfe der mathematischen Deconvolution gezeigt werden, dass das erste Oxidationspotential aus zwei eng aufeinanderfolgenden Ein-Elektronen-Oxidationen besteht. Des Weiteren besitzen auch die verbrückten Hanteln ein ausgedehntes delokalisiertes π -Elektronensystem, wodurch sich die Absorptions- und Emissionsbanden im Vergleich zum Monomer 5 bathochrom verschieben. So variiert das längstwellige Absorptionsmaximum je nach Brücke von 419 bis zu 622 nm und das Emissionsmaximum von 581 bis zu 673 nm. Dabei ist die Rotverschiebung Absorptions-Emissionsbanden der und bei den acceptorverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln (16e, 16i und 16j) am stärksten ausgeprägt. Daneben zeigen alle Bis(dithienothiazin)hanteln, mit Ausnahme der benzothiadiazolylverbrückten Diade, eine gelbe bis rote Fluoreszenz im Festkörper. Zur Vollständigkeit konnten die erhaltenen photophysikalischen Messdaten zusätzlich durch quantenchemische DFT-Rechnungen untermauert werden.

3



Abbildung 4: Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen 16a, 16e, 16g und 16i in Abhängigkeit des elektronischen Charakters der Brücke.

Darüber hinaus konnten bei ausgewählten Bis(dithienothiazin)hanteln weitere interessante optische Phänomene entdeckt und charakterisiert werden. So stellte sich bei der Untersuchung der Emissionseigenschaften heraus, dass die Emission der Bis(dithienothiazin)hanteln **16a** und **16i** von der Solvenspolarität abhängt.

Die Quantifizierung der beobachteten Emissionssolvatochromie erfolgte mittels der *Lippert-Mataga*-Gleichung, mit der die Änderung des Dipolmoments ($\Delta\mu$) bestimmt werden konnte. Insgesamt wurden mit $\Delta\mu$ = 17.3 D (**16a**) und 18.9 D (**16i**) relativ große Dipolmomentsänderungen ermittelt, was auf einen beachtlichen Donor-Acceptor-Charakter der untersuchten Hanteln schließen lässt.

Darüber hinaus weist die benzothiadiazolylverbrückten Hantel **16e** ein halochromes Verhalten in der Absorption auf. Mittels eines Protonierungssexperimentes mit Trifluoressigsäure, welches durch kontinuierliche Absorptionsmessungen nachverfolgt wurde, konnte so ein p*K*s-Wert von 2.17 für die Verbindung **16e** bestimmt werden.





Abbildung 5: *links*: positive Emissionssolvatochromie von Verbindung 16a, *rechts*: halochromes Verhalten von Verbindung 16e.

Neben den Dithienothiazinoligomeren wurden in dieser Arbeit außerdem acht verschiedene konjugierte Dithienothiazin-Copolymere **22** und ein Dithienothiazin-Homopolymer **21** dargestellt und ausgiebig charakterisiert. Die Synthese erfolgte sowohl über eine *Suzuki*-Kupplung eines zweifach iodierten Dithienothiazins mit verschiedenen Diboronsäuren als auch über eine angepasste Lithiierungs-Transmetallierungs-*Negishi*-Sequenz.



Schema 2: Entwickelte Syntheserouten zur Darstellung von Polydithienothiazinen 22.

Von allen dargestellten Polymeren wurden anschließend Gel-Permeations-Chromatographien und thermogravimetrische Messungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Polymere durchschnittlich ein mittleres Molekulargewicht zwischen 3000 und 20000 g/mol aufweisen und bis zu einer Temperatur von rund 230 °C thermisch stabil sind.

Die Erweiterung des delokalisierten *π*-Elektronensystems durch Polymerisation führte, jedoch entgegen der Erwartung zu keiner weiteren Verringerung des ersten Oxidationspotentials. Aufgrund der großen Anzahl an ähnlichen Oxidationspotentialen konnten bei den Polymeren **21** und **22a-h** keine getrennten Ein-Elektronen-Oxidationen, sondern einzig breite Oxidationsund Reduktionsereignisse im Cyclovoltammogramm detektiert werden, was eine eindeutige Bestimmung von definierten Oxidationspotentialen unmöglich machte. Darüber hinaus weisen die synthetisierten Polymere **22a-h** leicht bathochrom verschobene Absorptions- und Emissionsbanden im Vergleich zu den verbrückten Hanteln **16a-j** auf.

Durch Bestimmung der optischen Bandlücken aller synthetisierten Oligo- und Polydithienothiazine aus den ermittelten Absorptions-, Emissions- und cyclovoltammetrischen Daten, war es abschließend möglich das Lochleiterpotential dieser Substanzklasse abzuschätzen. Mit berechneten optischen Bandlücken von 2.0 bis 2.4 eV liegen die untersuchten Oligo- und Polydithienothiazine genau in dem für organischer Halbleiter charakteristischen Fenster von 1.5 bis 3.0 eV.^[1] Demnach konnte gezeigt werden, dass der Einsatz der vorgestellten Oligo- und Polydithienothiazine als neue Lochleitermaterialen potentiell möglich ist.

5

2.2 Abstract

The present thesis deals with the synthesis of dithienothiazine based directly linked and (hetero)aryl bridged π -conjugated oligomers and polymers.



Figure 1: Structure of directly linked and (hetero)aryl bridged Oligo- und Polydithienothiazine.

Besides the synthetic aspects, the electronic nature of the synthesized compounds was intensively investigated. Here the particular focus resides on the characterization of the optical and electrochemical properties, to get a first assessment regarding the potential application of these systems as organic hole transport materials. The syntheses of various oligo- and polydithienothiazines was based upon a building block concept using palladium catalyzed cross-coupling reactions. As building blocks, various mono- and diiodinated as well as diborylated dithienothiazines were chosen. Additionally, several diiodinated and diborylated (hetero)aromatic compounds were employed as bridging compounds as well.



Figure 2: Synthesized building blocks for the preparation of various conjugated oligo- and polydithienothiazines.

With these building blocks in hand, it was possible to synthesize the directly linked dithienothiazine dimer **10** and trimer **12** in good yields. For the synthesis of the dimer **10** two different palladium catalyzed one-pot syntheses, based on the already established selective α -lithiation of the thiophenes, were developed. With yields of 52 and 63% for the lithiation-borylation-*Suzuki*-sequence and the lithiation-zincation-*Negishi*-sequence respectively, both one-pot processes were equally efficient methodologies. Additionally, the trimer **12** could be synthesized directly under *Suzuki* cross-coupling conditions starting from the iodinated (**7a**) and diborylated (**8a**) dithienothiazines with a yield of 61%.

By direct linkage of multiple dithienothiazine units an extended delocalized π -electron system could be generated, which shown remarkable electronic properties. For example, both dimer **10** and trimer **12** have significant lower first oxidation potentials (-0.13 and -0.14 V) than monomeric dithienothiazine **5** (-0.08 V). For a better understanding of the observed oxidation processes the spin densities of all oxidation levels were thoroughly examined by quantum chemical calculations. Interestingly, both dithienothiazine units of the dimer **10** planarize completely after the first oxidation, thus, allowing for the complete delocalization of the unpaired spin.

Moreover, the HOMO- and LUMO-energy levels of dithienothiazine oligomers, with a chain length up to 10 units, were theoretically determined by DFT-calculations and compared to the respective phenothiazine-based oligomers. This revealed that the oligodithienothiazines possess a higher HOMO energy level of around 0.4 eV and a significantly lower band gap than their corresponding phenothiazine oligomers. With as little as 4 repeating units the oligodithienothiazines interestingly already reach their effective conjugation length regarding to their HOMO energy level.

The extended π -system furthermore leads to a bathochromic shift of the absorption bands leading to an orange fluorescence in solution upon eyesight. In contrast to this, a slight hypsochromic shifted fluorescence in solid state was detected for dimer **10**.



Figure 3: Comparison of the normalized absorption und emission spectra of monomer 5a, dimer 10 and trimer 12.

Furthermore, the two developed one-pot methodologies were modified towards preparation of dithienothiazine dimers bridged by (hetero)aryl units. On this way, eleven different (dumbbell shaped bis(dithienothiazinyl) (hetero)arenes could be synthesized in moderate to good yields. Here the introduction of both electron rich and electron poor bridges was feasible.



Scheme 1: The established palladium-catalyzed one-pot sequences of (hetero)aryl bridged bis(dithienothiazine) dumbbells 16.

Alike the dithienothiazine monomer (**5a**), all synthesized bis(dithienothiazine) dumbbells undergo at least two reversible oxidations, with the first oxidation potential ranging from -0.14 V to -0.06 V. A mathematical deconvolution revealed that the first oxidation potential is composed of two closely following single electron oxidations.

In accordance to the oligomers **10** and **12**, the extended delocalized π -systems of the dumbbells exhibit bathochromic shifts in the absorption spectra but also emission spectra, which is contrary to the before shown. Depending on the bridging unit the long wavelength absorption maxima range from 419 to 622 nm, whereas the emissions maxima between 581 and 673 nm. The strongest bathochromic shifts were hereby detected for the acceptor bridged dithienothiazine dumbbells (**16e**, **16i** and **16j**). Except for the benzothiadiazole derivative **16e**, all other dithienothiazine dumbbells fluoresce with yellow to red colours both in solid state and in solution. Additionally, the photophysical properties were also supported by DFT-calculations.



Figure 4: Comparison of the normalized absorption und emission spectra of 16a, 16e, 16g und 16i depending of the electronic character of the bridge.

Some selected (hetero)aryl bridged bis(dithienothiazine) dumbbells also exhibit further special optical properties, such as the solvent polaity dependence of the fluorescence of **16a** and **16i**. The observed solvatochromic behaviour was quantified and the change of the dipole moment $\Delta\mu$ calculated by use of the *Lippert-Mataga* equation. The determined values of 17.3 D (**16a**) and 18.9 D (**16i**) indicate a considerable donor-acceptor character of the examined compounds. Moreover, the benzothiadiazolyl bridged dumbbell **16e** displays halochromic behavior in absorption. By means of a protonation experiment by stepwise addition of trifluoroacetic acid, which was continuously monitored by absorption spectroscopic measurements, it was able to determine a pKs value of 2.17 for compound **16e**.



Figure 5: *left*: Positive emissionsolvatochromism of compound 16a, *Right*: halochromic behavior of compound 16e

Besides the oligodithienothiazines it was also possible to obtain and characterize eight different conjugated dithienothiazine copolymers **22** and one dithienothiazine homopolymer **21**. The synthetic tools of choice to achieve this were both the *Suzuki* cross-coupling reaction of the diiodinated dithienothiazine **7** with various diboronic acids as well as a modified lihthiiation-transmetallation-*Negishi*-sequence.



Scheme 2: Established syntheses for the preparation of polydithienothiazines.

All synthesized polymers were characterized via gel permeation chromatography (GPC) and thermogravimetric analysis (TGA). These measurements revealed an average molecular weight of the polymers between 3000 and 20000 g/mol and a thermal stability up to at least 230°C.

Against expectation, the extension of the conjugated π -electron system by polymerization does not lead to a further elevation of the first oxidation potential. Only rather broad oxidation and reduction waves were detected, which ruled a determination of defined oxidation potentials out. Furthermore, the copolymers **22a-h** show a slight bathochromic shift in the absorption and emission in comparison to the bridged dumbbells **16a-j**.

Ultimately, the optical band gaps were calculated from the obtained absorption and emission spectra and the oxidation potentials to gain an insight towards applicability of these compounds as hole transport materials. The calculated optical band gaps of the oligo- and polydithienothiazines range from 2.0 to 2.4 eV where already established organic semiconductors usually possess band gap values between 1.5 and 3.0 eV.^[1] Regarding their electronic nature, the presented oligo- and polydithienothiazines therefore seem promising target compounds for the application in p-type semiconductors based organic electronic devices.

3 Einleitung und Zielsetzung

Unsere heutige moderne, hoch technologisierte Welt ist das Ergebnis vieler schrittweiser Erfindungen und Verbesserungen. Eine der bedeutesten Entdeckungen des 20. Jahrhunderts war der Transistor, der einen noch nie dagewesenen Fortschritt in der Geschichte der Menschen mit sich brachte.^[2] Die entscheidenen Vorteile der Transistoren gegenüber den bis dahin verwendeten Vakuumröhren lagen insbesondere in ihrer geringen Größe und Gewicht, ihrem geringen Stromverbrauch und der schnellen Schaltfrequenz,^[3] wodurch nun komplexe elektronische Geräte wesentlich kompakter hergestellt werden konnten. So ist es auch nicht überraschend, dass seit dem Siegeszug des Computers die moderne transistorbasierte Elektronik aus dem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken ist.^[4] Den enormen Stellenwert, den diese Elektronik heutzutage einnimmt, wird besonders dann deutlich, wenn einmal ein elektronisches Gerät ausfällt.

Der Anspruch unserer Gesellschaft an elektronische Geräte steigt stetig, wodurch immer höhere Anforderungen an den Funktionsumfang elektronischer Geräte bei gleichbleibender oder verminderter Größe gestellt werden.^[5] Dieser Miniaturisierungstrend stößt jedoch zunehmend an seine Grenzen. So ist schon heute absehbar, dass die 1965 von *G. Moore* entwickelte Theorie, dass sich die Transistordichte auf Siliziummikrochips für Computer alle 12 Monate verdoppelt,^[6] nicht mehr lange erfüllt werden kann.

Aus dieser Problematik heraus rückt seit einiger Zeit das noch junge Technologiefeld der Organischen Elektronik zunehmend in den Vordergrund der Industrie und Wissenschaft. Diese Elektronik basiert auf organischen konjugierten Polymeren oder kleinen konjugierten Molekülen, die unter anderem aufgrund ihrer ausgedehnten π -Konjugation Halbleitereigenschaften besitzen. Den Grundstein dieser Technologie legten 1976 Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa mit der Entdeckung und Entwicklung von leitfähigen Polymeren, wofür sie im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurden.^[7] Im Vergleich zu siliziumbasierten Halbleiterbauteilen besitzen ihre organischen Pendants mehrere bemerkenswerte Vorzüge. Neben ihren geringen Herstellungskosten und ihrer niedrigen Betriebstemperatur zeichnen sie sich insbesondere durch ihre hohe Flexibilität und Umweltverträglichkeit aus.^[8]

Durch diese besonderen Eigenschaften eröffnen sich unzählige neue Anwendungsgebiete für diese Art von Elektronik. So können organische Halbleiterbauteile beispielsweise in Displays (OLEDs),^[9] Solarzellen (OSC),^[10] Speichern (z.B. RFID-Etiketten),^[11] oder Sensoren^[12] eingesetzt werden. Zudem ist es bereits möglich großflächige Elektronikbauteile im Druckverfahren herzustellen.^[13] Zum jetzigen Zeitpunkt ist es jedoch noch nicht möglich die

siliziumbasierten Hochleistungsmikrochips mit der Organischen Elektronik zu ersetzen. Unter anderem liegt das Problem in der Struktur und Stabilität der verwendeten organischen Verbindungen. So bestehen leitfähige Polymere meist nicht nur aus mikrokristallinen, sondern auch aus amorphen Bereichen, wodurch die Ladungsbeweglichkeit gehemmt wird. Außerdem sind viele organische Halbleiter empfindlich gegenüber Sauerstoff, Feuchtigkeit und Licht, wodurch diese Verbindungen in Halbleiterbauteilen zum Schutz aufwendig verkapselt werden müssen. Dennoch besitzt die Organische Elektronik ein enormes Wachstumspotential. So geht die *IDTechEx* Forschung davon aus, dass der Markt der gedruckten, Organischen Elektronik von 41.2 Billionen US\$ in 2020 auf 74 Billionen US\$ in 2030 anwachsen wird.^[14]



Abbildung 6: Überblick über die derzeitige Produktverteilung in der gedruckten, organischen und flexiblen Elektronikindustrie.^[14]

Diese Entwicklung ist auch in der aktuellen Forschung erkennbar, die sich intensiv mit der Weiterentwicklung von organischen Halbleitermaterialen beschäftigt, um die Organische Elektronik leistungs- und konkurrenzfähiger zu machen.

Eine in den Materialwissenschaften bereits bekannte Substanzklasse stellt das 10*H*-Phenothiazin aufgrund besonderen strukturellen seiner und elektronischen Eigenschaften dar. Dabei handelt es sich um ein elektronenreiches, *π*-konjugiertes Thiazin mit zwei anellierten Benzol-Ringen, welches in einer gefalteten Konformation, der sogenannten Schmetterlingsstruktur, vorliegt.^[15] Das 10*H*-Phenothiazin weist zudem zwei reversible Oxidationsprozesse auf, dessen Aufklärung mittels Photoelektronenspektroskopie erfolgte. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Radikalkation am freien Elektronenpaar des Stickstoffes lokalisiert ist und die erste Oxidation mit einer Planarisierung des Moleküls einhergeht.[16]

Abbildung 7: Stufenweise Oxidation von 10H-Phenothiazin.

Des Weiteren entdeckten 1962 *Brown* und *Aftergut* erste halbleitende Eigenschaften des 10*H*-Phenothiazins, wobei eine Bandlücke von 1.6 eV in einem Temperaturbereich zwischen 50– 150 °C detektiert werden konnte.^[17]

Hinsichtlich der besonderen elektronischen Eigenschaften wurden Phenothiazine bereits vielfach auf ihren Einsatz als Elektronendonoren in Organischen Elektronikbauteilen untersucht.^[18] So verwendet die Arbeitsgruppe *Müller* unter anderem Phenothiazine als Donorkomponenten zum Aufbau von konjugierten und nicht-konjugierten Donor-Acceptor-Systemen.^[19] Dabei wurden unter anderem Phenothiazin-Rhodanyliden-Merocyanine synthetisiert und diese erfolgreich als Chromophore in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSC) eingebaut. Insgesamt konnte mit diesem Donor-Acceptor-System DSSCs mit einem Wirkungsgrad von bis zu 1.9 % dargestellt werden (Abbildung 8).^[20]



Abbildung 8: Struktur eines Phenothiazin-Rhodanyliden-Merocyanins.

Daneben war es auch möglich verschiedenste monodisperse Phenothiazinoligomere^[21] und Phenothiazinophane^[22] darzustellen. Dabei zeichnen sich die linearen Phenothiazinoligomere besonders durch ihre niedrigen Oxidationspotentiale und die starke Fluoreszenz in Lösung aus. Aufgrund der beobachteten intensiven intramolekularen elektronischen Kopplung der Oxidationen konnten zudem am Beispiel einer Phenothiazin-Triade die Halbleitereigenschaften bestimmt und daraus das Lochleiterpotential abgeschätzt werden.^[21]



Abbildung 9: Auf ihre Lochleitereigenschaften untersuchte Phenothiazin-Triade.

Basierend auf diesen speziellen Eigenschaften entwickelte 2013 *Dostert* das Strukturmotiv der Phenothiazine weiter. Dabei lag der Fokus insbesondere darauf ein System zu entwickeln, das ein verringertes Oxidationspotential besitzt, um bessere Lochleitereigenschaften zu generieren. Durch Substitution der Benzolringe durch die elektronreicheren Thiophene, entstand schließlich die Klasse der Dithienothiazine, die interessante neue elektronischen Eigenschaften besaß.^[23]



Abbildung 10: 4*H*-Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin als heterocyclisch-topologe Verwandte des 10*H*-Phenothiazins.

So besitzen die Dithienothiazine aufgrund ihrer erhöhten Elektronendichte ein um rund 300 mV geringeres erstes Oxidationspotentials im Vergleich zum analogen Phenothiazin.^[23a] Basierend auf diesen Ergebnissen war das Ziel der vorliegenden Arbeit, das Strukturmotiv der Dithienothiazine als Baustein für die Synthese von Oligomeren und Polymeren zu verwenden, um ausgedehntere delokalisierte π -Elektronensysteme zu generieren. Dabei sollten neben direkt verknüpften Dithienothiazinoligomeren und -polymeren insbesondere π -konjugierte (hetero)arylverbrückte Dithienothiazindimere und -polymere dargestellt werden.



Abbildung 11: Denkbare Dithienothiazin-basierte Dimere, Oligomere und Polymere.

Der Aufbau dieser Systeme sollte mittels eines Baustein-Konzeptes erfolgen, bei dem die Verknüpfung der Bausteine über palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen realisiert werden sollte. Anschließend sollte der Einfluss der Anzahl an Dithienothiazineinheiten auf die elektronischen Eigenschaften untersucht und quantifiziert werden. Die Charakterisierung der Eigenschaften soll dabei durch elektrochemische und photophysikalische Messungen erfolgen und durch quantenchemische Rechnungen untermauert werden. Auf Basis dieser Daten soll schließlich eine erste Abschätzung über ihre Verwendbarkeit als neuartige p-Typ Halbleiter getroffen werden.

4 Allgemeiner Teil

4.1 Literaturübersicht

4.1.1 Molekulare Elektronik

Die aus der Mikrolelektronik entwickelte molekulare Elektronik beschreibt eine neue Elektroniktechnologie, bei der einzelne Moleküle oder Molekülgruppen, anstatt der klassischen Halbleitermetalle, zum Ausführen einer elektrischen Funktion genutzt werden.^[24] Dadurch ist es möglich im Kontext des fortschreitenden Miniaturisierungstrends elektronische Bauteile, bei gleichzeitiger wachsender Leistungsfähigkeit, auf Nanogröße zu verkleinern.^[25] Als funktionelles Element können dabei die verschiedensten konjugierten organischen und anorganischen Verbindungen, von "Small Molecules" bis hin zu π -konjugierten Polymeren,^[26] Kohlenstoff-Nanoröhren^[27] und Nanodrähten^[28] verwendet werden. Insbesondere organische Verbindungen werden dabei zunehmend als Halbleitermaterialien eingesetzt, da sie im Vergleich zu den siliziumbasierten Halbleitern, neben geringen Herstellungskosten und gute Prozessierbarkeit eine besonders hohe Flexibilität aufweisen.^[8b] Eines der bekanntesten Elektronikbauteile aus der organischen Elektronik sind die Organischen Leuchtdioden (OLEDs),^[9] die bereits vielfach in Handydisplays und Fernsehern verbaut werden. Zusammen mit den Organischen Solarzellen (OSC)^[10] und den Organischen Feldeffekttransistoren (OFETs)^[12, 29] bilden sie die drei Hauptsäulen der organischen Elektronik. Insbesondere die OFETs beschreiben eine vielversprechende Technologie, dessen industrielle Anwendung zunehmend kommerzialisierbar wird.

4.1.1.1 Organische Feldeffekttransistoren

Die Organischen Feldeffekttransistoren haben sich in den letzten 30 Jahren zu einem zentralen Teilgebiet der organischen Elektronik entwickelt.^[29] Der Grund liegt dabei unter anderem in der breiten Verwendung von Transistoren, da sie das Schlüsselelement in jedem elektrischen Schaltkreis bilden. Die Besonderheit der Organischen FETs gegenüber den anorganischen Vertretern liegt dabei im Speziellen in ihrer kostengünstigen und energieeffizienten Herstellungsweise.^[30] Diese Fähigkeiten eröffnen der Elektronikindustrie diverse neue Anwendungsmöglichkeiten von Transistoren. So werden mit dieser Technologie druckbare Plastikelektroniken^[31] und flexible, transparente Schaltkreise^[32] erstmals realisierbar.

Heutzutage werden die Organischen Feldeffekttransistoren dabei vorwiegend in Form von Dünnschichttransistoren hergestellt. Dabei kann zwischen drei unterschiedlichen Bauweisen unterschieden werden. Alle drei Bauweisen bestehen dabei aus einer Drei-ElektrodenAnordnung bestehend aus einer Source- (*S*), Drain- (*D*) und Gate-Elektrode (*G*) sowie aus einer Halbleiter- (*semiconductor*) und einer Dielektrikumsschicht (*dielectric*) (Abbildung 12). Dabei steuert die Gate-Elektrode den schaltbaren Stromfluss zwischen der Source- und der Drain-Elektrode.^[33] Da die Halbleiter- und Dielektrikumsschicht nur rund einen Mikrometer dick sind, werden die Transistoren für gewöhnlich auf einer dickeren isolierenden Unterlage aufgebaut, welche die Funktionsweise aber in keiner Weise beeinflusst.^[33a]



Abbildung 12: Die drei gängigstens Aufbauten eines Feldeffekttransistors (*Links:* Bottom-Gate, Bottom-Kontakt; *Mitte:* Bottom-Gate, Top-Kontakt; *Rechts:* Top-Gate, Bottom-Kontakt).^[33a]

Bei einer Bottom-Gate-Anordnung befindet sich die Gate-Elektrode direkt auf dem Untergrund gefolgt von der Dielektrikumsschicht. Darauf sind die Source- und Drain-Elektroden angebracht, welche von der Halbleiterschicht abgedeckt werden (Bottom-Kontakt). Alternativ kann auch erst die Halbleiterschicht auf die Dielektrikumsschicht aufgetragen werden und darauf dann abschließend die Source- und Drain-Elektrode aufgebracht werden (Top-Kontakt). Dieser Aufbau ist jedoch für Organische FETs meist nur schwer zu realisieren. Werden die Source- und Drain-Elektroden direkt auf dem Untergrund angebracht und anschließend von einer Halbleiterschicht abgedeckt, auf die Dielektrikumsschicht und die Gate-Elektrode folgen, so handelt es sich um einen Top-Gate Aufbau.^[33c]

Die Grundschaltung eines Feldeffekttransistors ist schematisch am Beispiel einer Bottom-Gate, Bottom-Kontakt Anordnung in Abbildung 13 dargestellt.



Abbildung 13: Schematische Darstellung eines Feldeffekttransistors, mit den entsprechenden Spannungen (V_G = Gate-Spannung, V_D = Drain-Spannung).^[33a]

Durch das Anlegen einer negativen Spannung an die Gate-Elektrode wird zunächst ein elektrisches Feld senkrecht zur Halbleiterschicht (p-Halbleiter) erzeugt, wodurch sich Löcher an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Dielektrikum ansammeln. Wird dann gleichzeitig eine Spannung an die Drain-Elektrode angelegt, können schließlich die Löcher von der Source- zur Drain-Elektrode transportiert werden. Dieser leitende Zustand entspricht demnach

dem "AN" Status. Wird entsprechend die Spannung an der Gate-Elektrode abgeschaltet, so befindet sich der Transistor im "AUS" Zustand.^[33c]

Als Elektrodenmaterialien in OFETs werden größtenteils Metalle verwendet, aber auch organische leitende Polymere, wie Camphersulfonsäure-dotiertes Polyanilin^[34] oder Styrolsulfonsäure-dotiertes Poly-3,4-ethylendioxythiophen,^[35] kommen zunehmend zum Einsatz.^[36] Bei der Auswahl des dielektrischen Materials ist ein ähnlicher Trend erkennbar. So werden neben Siliziumdioxid zunehmend auch organische PMMA-, PS- oder PVP-Filme in OFETs eingebaut.^[36] Die Halbleiterschichten in OFETs können aus zwei verschiedenen Typen von organischen Halbleitern aufgebaut werden: den *p*-Leitern und den *n*-Leitern. Aufgrund ihres Oxidationsverhaltens und ihrer Stabilität haben sich vor allem die organischen *p*-Halbleiter in OFETs etabliert.^[31b, 36] Dabei handelt es sich um elektronenreiche π -konjugierte Verbindungen, die eine hohe Lochbeweglichkeit und eine starke intermolekulare elektronische Kopplung im Festkörper aufweisen.^[36-37] Typische bereits in der organischen Elektronik genutzte organische p-Halbleiter sind zur Veranschaulichung in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.



Abbildung 14: Chemische Strukturen von häufig verwendeten organischen p-Halbleitern.^[36]

Viele organische p-Halbleiter basieren dabei auf Thiophenen, da insbesondere Oligothiophene für ihre hohen Lochbeweglichkeiten bekannt sind.^[38] Aber auch Acene besitzen eine ausgeprägte Lochbeweglichkeit. Als bekanntester Vertreter ist das Pentacen zu nennen, das durch die koplanare π-π-Stapelung im Festkörper besonders hohe Lochbeweglichkeit besitzt.^[39] Mit den bis zum jetzigen Zeitpunkt entwickelten organischen p-Halbleitern können bereits sehr gute Ladungsträgermobilitäten und ein hohes An/Aus-Verhältnis in OFETs erreicht werden, die schon nahe an die Ladungsträgermobilitäten von amorphem Silizium heranreichen.^[29] Ein Hauptproblem bei der Verwendung von organischen Halbleitern besteht jedoch weiterhin in der Instabiliät der organischen Materialien gegenüber Licht, Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Durch Verkapselungen der organischen Halbleitermaterialien kann diesem
Problem entgegengewirkt werden, aber auch auf Materialebene wird stetig nach neuen Möglichkeiten gesucht, die Stabilität der organischen Halbleiter zu erhöhen.^[33c, 40]

4.1.2 Metallkatalysierte Kreuzkupplungen

Die metallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen stellen eines der wichtigsten Synthesewerkzeuge zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen in der modernen organischen Synthesechemie dar.^[41] Durch die metallvermittelte Katalyse ist es möglich eine Vielzahl an funktionalisierten organischen Verbindungen miteinander zu verknüpfen. Dabei werden meist Alkyl- und Arylhalogenide mit alkylischen und arylischen Aminen, Alkinen, Organoboronsäuren oder anderen Organometallverbindungen umgesetzt. Als Metall für die Katalyse wird in den meisten Fällen Palladium verwendet,^[42] jedoch werden auch andere Übergangsmetalle, wie Nickel^[43], Kupfer^[44], Cobalt^[45] oder Eisen,^[46] aufgrund ihrer besseren Verfügbarkeit und des niedrigeren Preises, zunehmend in Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt.

Mit dem 1956 entwickelten Wacker-Verfahren zur Oxidation von Ethylen zu Acetaldehyd in Gegenwart von Palladium(II)chlorid konnte eine der ersten großtechnischen homogenen palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen etabliert werden.^[47] Durch diesen Prozess offenbarte sich das Potential von Palladium als Katalysator, wodurch palladiumkatalysierte Reaktionen ab diesem Zeitpunkt zunehmend in den Fokus der Forschung gelangten. So entwickelte Heck 1972 die erste palladiumkatalysierte Olefinierung von Aryl-, Benzyl und Styrylhalogeniden.^[48] 1977 wurde dann von Negishi eine weitere palladiumkatalysierte Kreuzkupplung etabliert, bei der Alkenyl- und Arylhalogenide mit Organozinkverbindungen umgesetzt werden können.^[49] Nur zwei Jahre später konnte Suzuki zudem zeigen, dass auch Organoboronsäuren und -ester mit Arylhalogeniden unter Palladiumkatalyse miteinander können.^[50] Seitdem wurden vielfältige reagieren neue metallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen entwickelt, wodurch sich die Metallkatalyse in der modernen organischen Synthesechemie zu einem effizienten Synthesetool für die Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen etablierte.

Aufgrund dieses außerordentlichen Erfolgs der Metallkatalyse wurden schließlich *Richard Heck*, *Ei-ichi Negishi* und *Akira Suzuki* für ihre Pionierarbeiten auf dem Gebiet der palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[42a, 42c, 51]

18

4.1.2.1 Suzuki-Kupplung

Die *Suzuki*-Kupplung ist heute eine der weit verbreitetsten palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Den Grundstein dieser Kreuzkupplungsmethode legte 1979 *Akira Suzuki* indem er zeigte, dass Arylhalogenide mit Alk-1-enylboranen unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium zu arylierten (*E*)-Alkenen umgesetzt werden können (Schema 3).^[50]



Schema 3: Erste von *Suzuki* durchgeführte palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Alk-1-enylboranen.

Seither wurde die *Suzuki*-Kupplung von vielen Forschungsgruppen weiterentwickelt. So können heutzutage die verschiedensten Alkyl- und Arylhalogenide und Organoboronsäuren oder –ester miteinander verknüpft werden. Ein entscheidender Vorteil dieser Methode besteht vor allem in der großen Diversität an einsetzbaren Substraten, da selbst Pseudohalogenide, wie Chloride und Triflate, oder Alkylhalogenide mit *B*-ständigen Wasserstoffatomen verwendet werden können.^[52] Daneben zeichnet sich die *Suzuki*-Kupplung durch ihre milden Reaktionsbedingungen und der großen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus. So ist es beispielsweise möglich *Suzuki*-Kupplungen in wässrigen Medien und unter Verwendung von geringsten Mengen an Palladiumkatalysatoren durchzuführen.^[53] Der Mechanismus der *Suzuki*-Kupplung folgt dabei dem allgemein bekanntem mechanistischen Pfad der palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen^[41a] und ist in Abbildung 15 schematisch



Abbildung 15: Katalysecyclus der Suzuki-Kupplung.^[54]

Der Katalysecyclus beginnt, wie bei vielen anderen palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen, mit der oxidativen Addition eines Arylhalogenids an den Palladium(0)katalysator, wodurch der Katalysator zu einer Palladium(II)spezies oxidiert wird (I). Nachdem das Halogenid durch das Anion der Base (O^tBu⁻) ersetzt wurde (II), erfolgt die Transmetallierung (III). Dabei wird der Arylrest (R²) des Boronats auf den Palladiumkomplex unter Abspaltung des Basenanions (O^tBu⁻) übertragen. Anschließend erfolgt die reduktive Eliminierung, bei der die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen den zwei Arylresten geknüpft wird (IV). Gleichzeitig wird der Palladium(II)komplex wieder zum Palladium(0)katalysator reduziert und ein neuer Katalysecyclus kann gestartet werden.

4.1.2.2 Negishi-Kupplung

Den Grundstein der *Negishi*-Kupplung legte 1977 *Ei-ichi Negishi* mit seiner übergangsmetallkatalysierten Synthese von unsymmetrischen Biarylen. Dabei konnte er zeigen, dass Arylhalogenide mit Aryl- und Benzylzink unter Nickel- oder Palladiumkatalyse miteinander verknüpft werden können.^[49b]

		5 mol% Ni(PPh ₃₎₄ oder Pd(PPh ₃₎₂ Cl ₂		
RZnX +	ArX'	5 -10 mol% ('BU) ₂ AIH (1:2)	R–Ar	
X = Br, Cl R = Ar, ArCH ₂	X' = I, Br		10 Beispiele 70-95 %	



Insgesamt führte die Verwendung des Nickelkatalysators zu geringeren Ausbeuten von rund 10 % im Vergleich zum Palladiumkatalysator, da diese Art an Katalysatorsystemen wesentlich

oxidationsempfindlicher sind als die entsprechenden Palladiumvertreter.^[49b] Aufgrund dessen hat sich vor allem die palladiumkatalysierte *Negishi*-Kupplung in den letzten 40 Jahren stark weiterentwickelt und ist seither ein wichtiges Synthesetool zum Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. So können heutzutage die verschiedensten Alkyl- und Arylhalogenide mit einer Vielzahl an Zinkorganylen umgesetzt werden.^[55] Weiterhin tolieriert die *Negishi*-Kupplung eine die große Anzahl an funktionellen Gruppen, wie beispielsweise ungeschütze Phenole, Amine oder Amide.^[56] Aufgrund der hohen Reaktivität der Zinkorganyle muss die *Negishi*-Kupplung jedoch für gewöhnlich in einer trockenen Inertgasatmosphäre durchgeführt werden, da sonst der Katalysator vom Zinkorganyl reduziert wird, was zu einer vermehrten Bildung des symmetrischen Biaryls als Nebenprodukt führt.^[57] Dennoch besitzt diese Kreuzkupplungsmethode einen entscheidenen Vorteil gegenüber vielen anderen palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen. So wird bei der *Negishi*-Kupplung weder eine Base noch eine hohe Reaktionstemperaturen benötigt.^[58]

Mechanistisch betrachtet verläuft die *Negishi*-Kupplung, wie auch die *Suzuki*-Kupplung, über die klassischen Stufen der oxidativen Addition, Transmetallierung und reduktiven Elimierung. In Abbildung 16 ist ein solcher Katalysecyclus schematisch dargestellt.^[57, 59]



Abbildung 16: Katalysecyclus der palladiumkatalysierten Negishi-Kupplung.^[57, 59]

Im ersten Schritt, der oxidativen Addition, inseriert der Palladium(0)katalysator in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung des Arylhalogenides, wodurch eine Palladium(II)spezies generiert wird (I). Anschließend überträgt das Zinkorganyl den Rest (R^2) auf das Palladium(II) unter gleichzeitiger Abspaltung eines Halogenids (II). Die Triebkraft der Transmetallierung liegt dabei in der Entstehung eines Zinkhalogenids mit ionischem Charakter, sowie der Ausbildung einer kovalenten Palladium-Kohlenstoff-Bindung. Darauf folgt eine *trans/cis*-Isomerisierung, bei der sich die Reste (R^1 , R^2) umordnen (III). Im finalen Katalyseschritt, der reduktiven Elimierung (IV), werden dann die beiden Reste R^1 und R^2 über die Ausbildung einer

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung miteinander verknüpft und die Palladium(II)spezies wieder zum Palladium(0)katalysator reduziert.

4.1.3 Solvatochromie

Die Absorptions- und Emissionseigenschaften polarer Fluorophore sind auf vielfältige Weise beeinflussbar. Je nach Polarität des Lösungsmittels können sich die Absorptions- und/oder Emissionsbanden stark verschieben, wodurch gleichermaßen auch eine Veränderung der Stokes-Verschiebung zu beobachten ist. Dieses Phänomen nennt man Solvatochromie und wurde erstmals 1922 von Hantzsch unter diesem Namen beschrieben.^[60] Dabei kann zwischen zwei unterschiedlichen Typen unterschieden werden. Wird mit steigender Polarität des Lösungsmittels eine hypsochrome Verschiebung der Banden induziert so handelt es sich um eine negative Solvatochromie. Entgegengesetzt dazu wird von einer positiven Solvatochromie gesprochen, wenn sich die Banden mit zunehmender Lösungsmittelpolarität bathochrom verschieben. Die Verschiebung beruht dabei auf der Änderung des Dipolmomentes des Fluorophors bei Anregung vom Grundzustand (S_0) in den ersten angeregten Zustand (S_1).^[61] Die Solvatationshülle stabilisiert dabei beide Zustände unterschiedlich gut. Durch die Änderung des Dipolmoments bei Anregung vom S₀- in den S₁-Zustand wird der stabilisierende Effekt der Solvatationshülle verringert und es kommt zu einer Solvensrelaxation, bei der sich die Lösungsmittelmoleküle um den Dipol μ_E neu organisieren. Das führt anschließend zu einer Absenkung des ersten angeregten Zustandes (S_1) und gleichzeitiger energetischen Anhebung des Grundzustandes (S₀'). Für polare Fluorophore ist dabei für gewöhnlich das Dipolmoment im angeregten Zustand (μ_E). größer als im Grundzustand (μ_G). Durch die Zunahme der Polarität des Lösungsmittels wird somit der polare angeregte Zustand besser stabilisiert und der energetische Abstand zwischen dem S0- und S1-Zustand verringert sich, was zu einer bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums führt. Insgesamt reagiert die Emission dabei wesentlich sensitiver auf die Lösungsmittelpolarität als die Absorption, da die Lebensdauer des angeregten Zustandes mit 10⁻⁹ s signifikant länger ist, als die Solvensrelaxation (10⁻¹⁰ s) (Abbildung 17).



Abbildung 17: Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung einer positiven Emissionssolvatochromie.

Zur Beschreibung des Lösungsmitteleffekts entwickelte *Christian Reichardt* anhand des stark solvatochromen Farbstoffes Betain 30 eine Polaritätsskala für Lösungsmittel, die sogenannte $E_T(30)$ -Skala, um empirisch den Effekt der Solvatochromie quantifizieren zu können.^[62] Unter Zuhilfenahme dieser Skala entwickelten *Lippert* und *Mataga* eine Methode, um die Änderung des Dipolmoments $\Delta \mu$ zu quantifizieren.^[63] Dabei wird der untersuchte Fluorophor als sphärisch-zentrierter Dipol in einem konstanten Medium mit einheitlicher Dielektrizitätskonstante angesehen.^[61] Durch die von Lippert und Mataga aufgestellte Lippert-Mataga-Gleichung wird demnach deutlich, dass die Änderung des Dipolmomentes sowohl von der relativen Permittivität ε_r als auch vom Brechungsindex *n* des Lösungsmittels abhängt.^[63]

Orientierungspolarisierbarkeit:
$$\Delta f = \frac{\varepsilon_r - 1}{2\varepsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$
(1)

$$\tilde{v}_a - \tilde{v}_f = \frac{2\Delta f}{4\pi\varepsilon_0 h ca^3} (\mu_E - \mu_G)^2 + const$$
(2)

Dabei beschreiben \tilde{v}_a und \tilde{v}_f die Absorptions- und Emissionsmaxima (in cm⁻¹), ε_0 (8.8542 · 10⁻¹² A·s/(V·m)) die Permittivitätskonstante im Vakuum, *h* (6.6256 · 10⁻³⁴ J·s) das Plancksche Wirkungsquantum, *c* (2.9979 · 10¹⁰ cm/s) die Lichtgeschwindigkeit sowie μ_E und μ_G die Dipolmomente im angeregten Zustand und Grundzustand. Mit dieser Gleichung kann schließlich die Änderung des Dipolmomentes ($\mu_E - \mu_G$) berechnet werden, wodurch sich Rückschlüsse auf die Lösungsmittelsensivität ziehen lassen. Etwaige Einflüsse spezifischer Solventeffekte, wie Charge-Transfer-Zustände oder Wasserstoffbrückenbindungen, können durch diese Methode jedoch nicht erklärt werden, da bei dieser Betrachtungsweise jegliche Interaktionen vernachlässigt werden. Dennoch gibt die *Lippert-Mataga*-Methode, obwohl sie nur eine Näherung ist, eine oftmals gute Übereinstimmung der berechneten und experimentell ermittelten Ergebnisse wieder.^[61]

Lippert-Mataga-Gleichung:

4.2 Dithienothiazine

4.2.1 Literaturübersicht zu den Dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazinen

Das Dithienothiazin ist ein elektronenreicher Tricyclus, der sich von der Stoffklasse der Phenothiazine ableiten lässt. Das zentrale Element beider Substanzen bildet der Thiazinring, ein Sechsring-Heterocyclus bestehend aus einem Schwefel- und einem Stickstoffatom, der im Falle des Phenothiazins zusätzlich zwei anellierte Benzolringe trägt. Durch Substitution dieser anellierten Benzolringe, durch die elektronenreicheren Thiophene, entsteht schließlich die Klasse der Dithienothiazine. Bei dieser Substanzklasse kann dabei zwischen insgesamt sechs unterschiedlichen Regioisomeren unterschieden werden.



Abbildung 18: Die Thiazin-basierten elektronenreichen Tricyclen Phenothiazin (*links*) und die sechs Regioisomere des Dithienothiazins (*rechts*).

Der Pionier auf dem Gebiet der Dithienothiazinsynthese ist *Cor J. Grol* aus Groningen, der 1970 die erste Synthese eines *syn-anti* Dithienothiazins vorstellte (Schema 5).^[64] Ausgehend von 3-Thiophenthiol wird dieses zunächst mit Methyl-2-brom-3-nitrothiophen-5-carboxylat kondensiert. Anschließend folgt nach Reduktion der Nitrogruppe die Acylierung mit Essigsäureanhydrid. Nach Brominierung mit *N*-Bromsuccinimid kann der finale Ringschluss zum *syn-anti* Isomer durch eine kupferkatalysierte Ullmann-Kupplung erfolgen. Insgesamt konnte Grol auf diesem Wege das erste *syn-anti* Isomer mit einer Ausbeute von 55 % über eine fünfstufige Syntheseroute darstellen.



Schema 5: Synthese eines ersten syn-anti Dithienothiazins nach Grol (1970).

In dieser Veröffentlichung konnte *Grol* zudem zeigen, dass ein Thienobenzothiazin über die gleiche Syntheseroute ausgehend von 4-Chlor-3-nitroacetophenon darstellbar ist (Schema 6). Diese Verbindung kann demnach als Bindeglied zwischen den Phenothiazinen und den Dithienothiazinen angesehen werden.



Schema 6: Finaler Reaktionsschritt bei der Darstellung von 7,9-Diacetyl-9*H*-thieno[3,2-*b*][1,4]benzothiazin.

1974 gelang es ihm schließlich auch ein erstes *syn-syn* Isomer des Dithienothiazins darzustellen (Schema 7).^[65] Dabei verfolgte er eine ähnliche Synthesestrategie, wie bei der Synthese des *syn-anti* Isomers. Als Ausgangssubstanz diente hierbei 3-Bromthiophen-2-thiol, das zunächst mit Methyl-2-brom-3-nitrothiophen-5-caroxylat kondensiert wurde. Nach Reduktion der Nitrogruppe folgte dann *in situ* die Amidierung mit β -Chlorpropionylchlorid. Der finale Ringschluss zum *syn-syn* Dithienothiazin konnte dann, wie zuvor durch Kupfer-Katalyse, mit einer Ausbeute von 20 % durchgeführt werden.



Schema 7: Synthese eines ersten syn-syn Dithienothiazins nach Grol (1974).

Mit der Synthese der Dithienothiazine verfolgte *Grol* das Ziel eine pharmakologisch potentere Strukturklasse, in Anlehnung an die bereits vielfach untersuchten Phenothiazine,^[66] zu entwickeln. So wurde unter anderem das Phenothiazinderivat Chlorpromazin,^[67] aufgrund seiner antidepressiven Eigenschaften, zu diesem Zeitpunkt bereits als potentes Neuroleptikum eingesetzt.^[68]



R = H, CO₂Me

Schema 8: Chlorpromazin und die von *Grol* synthetisierten Dithienothiazin (*mitte*) und Thienobenzothiazin (*rechts*) Analoga.

Die in Schema 8 gezeigten Salze konnte *Grol* schließlich durch Reaktion der Vinylgruppe mit Methylpiperazin und anschließender Umsetzung mit Hydrogenchlorid darstellen. Die neuroleptischen Untersuchungen konnten jedoch keine pharmakologische Aktivität der Substanzen nachweisen.^[65]

Ein Jahr später publizierte *Grol* zudem einen effizienteren Weg zur Darstellung eines *N*-acetylsubstituierten *syn-syn* Dithienothiazins.^[69] Dabei wurde zunächst 3-Acetamidothiophen mit 3-Bromthiophen mittels kupferkatalysierter *Hofmann*-Umlagerung zum *N*-Acetyldi-3-thienylamin umgesetzt. Die Sulfidbrücke wurde anschließend durch Umsetzung mit Schwefeldichlorid geknüpft (Schema 9).



Schema 9: Synthese des N-acetylsubstituierten Dithienothiazins nach Grol (1975).

2012 rückte dann die Substanzklasse der Dithienothiazine, jedoch unter einem anderen Gesichtspunkt, wieder in den Fokus der Forschung. So griff *Catherine Dostert* erstmals dieses Strukturmotiv auf, um es erstmals auf einen möglichen Einsatz in dem mittlerweile aufstrebenden Gebiet der organischen Elektronik hin zu untersuchen. Da die strukturverwandten Phenothiazine aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften bereits erfolgreich in Organischen Leuchtdioden^[9b, 70] und Solarzellen^[18b, 18c] eingesetzt werden konnten, sollten nun die Benzolringe durch die elektronenreicheren Thiophene substituiert werden, um die Elektronendichte und Polarisierbarkeit des Systems signifikant zu erhöhen.



Abbildung 19: 4*H*-Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin als heterocyclisch-topologe Verwandte des 10*H*-Phenothiazins.

Das elektronenreichste Konstitutionsisomer des Dithienothiazins wurde zu Beginn theoretisch durch DFT-Rechnungen identifiziert. Dabei konnte gezeigt werden, dass das elektronenreichste Dithienothiazin mit der höchsten HOMO-Energie das syn-syn Dithienothiazin ist und somit für dieses Isomer das niedrigste Oxidationspotential zu erwarten ist. Auf Basis dieser Rechnungen entwickelte Dostert schließlich die erste palladiumkatalysierte Synthese zur Darstellung von N-substituierten syn-syn Dithienothiazinen. Dabei wurden verschiedene primäre Amine mittels einer Folge aus inter- und intramolekularer Buchwald-Hartwig-Aminierung mit 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid umgesetzt, wodurch eine große Bandbreite an N-substituierten Dithienothiazinen zugänglich wurde.^[23a]



Schema 10: Darstellung N-substituierter Dithienothiazine nach Dostert.^[23a]

Neben Aryl-, Alkyl- und Benzylaminen war es zudem möglich Phenylendiamine einzusetzen. Durch eine vierfache Buchwald-Hartwig-Aminierung konnten so erfolgreich die ersten drei Dithienothiazindimere dargestellt werden (Schema 11).^[71]



Schema 11: Synthese von Dithienothiazindimeren nach Dostert.[71]

Im Vergleich zu der Synthese nach Grol, bei der lediglich nur N-carbonylsubstituierte Dithienothiazine generiert werden konnten, bot die von Dostert entwickelte Synthese nun aufgrund der hohen Diversität an einsetzbaren Aminen die Möglichkeit, die elektronischen Eigenschaften der Dithienothiazine gezielt zu steuern. Durch Kristallstrukturanalysen konnte zudem gezeigt werden, dass die syn-syn Dithienothiazine, wie die Phenothiazine, in einer durch den mittleren Thiazinring gefalteten Struktur vorliegen.^[23a] Für ein besseres Verständnis der elektronischen Eigenschaften dieser Substanzklasse wurden diese mittels Absorptionsund Emissionsspektroskopie sowie durch Cyclovoltammetrie charakterisiert. Alle Substanzen sind gelbe Feststoffe mit charakteristischen Absorptionsbanden bei 250 und 320 nm. Anders als bei den Phenothiazinen besitzen die Dithienothiazine jedoch keine detektierbare Fluoreszenz. Dies ist vermutlich auf den höheren Anteil an Schwefel im Molekül und der daraus ermöglichten Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen.^[23a] Des Weiteren konnte aus den cyclovoltammetrischen Messungen ermittelt werden, dass die Dithienothiazine zwei von einander separierte reversible Oxidationen mit Nernstschem Verhalten besitzen. Beim Vergleich des ersten Oxidationspotentials von N-Phenylphenothiazin mit dem Dithienothiazin-Analogon konnte Dostert zudem zeigen, dass das Dithienothiazin ein um rund 300 mV kathodisch verschobenes erstes Oxidationspotential besitzt und somit, wie erwartet, leichter oxidierbar ist. Die große Semichinonbildungskonstante bestätigte zudem die gute Stabilität des Radikalkations.[23a]

Außerdem können die Dithienothiazine über die α -Position der anellierten Thiophenringe vielfältig funktionalisiert werden. Nach direkter Lithiierung mit *n*-Butyllithium kann ein Abfang mit verschiedensten Elektrophilen angeschlossen werden. Durch Anpassung der Stöchiometrie war es möglich neben sechs symmetrischen auch eine unsymmetrische Verbindung in guten Ausbeuten darzustellen (Schema 12).^[23b, 71]



Schema 12: Systematische Funktionalisierung des Dithienothiazins durch selektive α -Lithiierung.^[23b] Als Elektrophile konnten hierbei deuteriertes Wasser, Iod, Aceton und *N*,*N*-Dimethylformamid eingesetzt werden. Das durch den Abfang mit DMF generierte 2,6-Diformyldithienothiazin kann zudem über seine Aldehydfunktionalitäten in weiteren Reaktionen verwendet werden. So ist es möglich *Knoevenagel*-Kondensationen oder *Wittig*-Reaktionen am Dithienothiazin durchzuführen (Schema 13).^[23b, 71]



Schema 13: Umsetzung von 2,6-Diformyldithienothiazin in einer *Knoevenagel*-Kondensation und in einer *Wittig*-Reaktion.^[71]

Zusätzlich können die α,β -ungesättigten Esterderivate des Dithienothiazins über eine Pseudo-Fünf-Komponenten-Lithiierungs-Formylierungs-*Wittig*-Synthese in guten Ausbeuten im Ein-Topf dargestellt werden. Die Erweiterung des konjugierten π -Systems durch die Einführung von Carbonylfunktionalitäten oder eines *Michael*-Systems führt schließlich zu einer Verschiebung des augenscheinlichen Farbeindrucks von gelb nach dunkelrot, was im Absorptionsspektrum durch eine zusätzliche längerwellige Charge-Transfer-Absorptionsbande wahrnehmbar wird. Auch die Oxidationspotentiale der acceptorsubstituierten Dithienothiazine weisen, wie erwartet, ein deutlich höheres erstes Oxidationspotential auf als die unsubstituierten Pendants.^[23b]

Die durch die selektive α -Lithiierung generierten doppelt lithiierten Dithienothiazine können zudem durch Transmetallierung mit Zinkbromid zu den entsprechenden Organozinkverbindungen umgesetzt werden. Diese können anschließend *in situ* unter

palladiumkatalysierter *Negishi*-Kupplung mit diversen (Hetero)arylhalogeniden reagieren. Auf diesem Wege konnte *Dostert* insgesamt 13 verschiedene 2,6-di(hetero)arylsubstituierte Dithienothiazine darstellen (Schema 14).^[23c]



Schema 14: Synthese von 2,6-di(hetero)substituierten Dithienothiazinen nach Dostert.[23c]

Neben den di(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazinen konnten durch Anpassung der Stöchiometrie auch drei unsymmetrische (hetero)arylsubstituierte Dithienothiazine generiert werden. Dabei handelte es sich um ein 2-thienyl-, 4-pyridyl- und ein *p*-nitrobenzylsubstituiertes Dithienothiazin.^[23c]

Da bei dieser Synthese diverse *para*-substituierte Aryliodide eingesetzt wurden, konnte *Dostert* den elektronischen Einfluss der *para*-Substituenten auf die Lage des ersten Oxidationspotentials über eine Hammett-Korrelation quantifizieren. Dabei zeigte sich, dass die Steigung dieser Regressionsgeraden im Vergleich zu den *para*-substituierten *N*-Phenyldithienothiazinen wesentlich größer ist. Somit beeinflusst die Substitution in 2,6-Position das Oxidationspotential der Dithienothiazine stärker als die Substitution an der Stickstoffposition.

Zudem konnte durch die Einführung von Heteroaromaten in der 2- und 6-Position erstmals eine sichtbare Fluoreszenz der Dithienothiazine detektiert werden (Abbildung 20).^[23c]



Abbildung 20: Von *Dostert* synthetisierte fluoreszierende Derivate der *syn-syn* Dithienothiazine.

4.2.2 Synthese ausgewählter Dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazine (5)

Als Ausgangssubstanzen für die Synthese von Oligo- und Polydithienothiazinen mussten zu Beginn verschiedene *N*-substituierte Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazine synthetisiert werden. Dazu wurde die bereits gut etablierte vierstufige Synthese nach Dostert verwendet (Schema 15).^[23a] Die Syntheseroute startete dabei mit Schwefeldichlorid (1), welches unter heterogener Eisenkatalyse aus Schwefel und Chlorgas hergestellt wurde. Im nachfolgenden Schritt reagierte Schwefeldichlorid (1) in einer nucleophilen Substitution mit Natriumbenzolsulfinat zu Bis(phenylsulfonyl)sulfid (2). Für die Darstellung von 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid (3) wurde anschließend 3-Bromthiophen durch LDA in α -Position lithiiert und mit Bis(phenylsulfonyl)sulfid (2) umgesetzt. Das dabei entstehende resonanzstabilisierte Lithiumbenzolsulfinat bildete hierbei die Triebkraft dieser Reaktion.





Als finalen Reaktionsschritt folgte eine doppelte *Buchwald-Hartwig*-Aminierung von 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid (**3**) mit verschiedenen primären Aminen **4**. Dabei konnte die Ansatzgröße auf 5.00 mmol erhöht und gleichzeitig die Katalysatormenge auf 2 mol% und die Ligandenmenge auf 4 mol% reduziert werden. Insgesamt konnten so drei verschiedene *N*substituierte Dithienothiazine **5** mit sehr guten Ausbeuten von 71 – 84 % synthetisiert werden (Schema 16).



Schema 16: Darstellung der Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazine 4 via doppelter inter- und intramolekularer *Buchwald-Hartwig*-Aminierung.

4.3 Synthesestrategie und Darstellung Dithienothiazin-basierter Bausteine

4.3.1 Synthesekonzept

Auf Basis der bereits gut etablierten selektiven Funktionalisierungsmöglichkeiten von Dithienothiazinen sollte die Synthese von konjugiert verknüpften Dithienothiazinoligomeren und -polymeren mittels eines klassischen Bausteinkonzepts umgesetzt werden. Die dazu notwendigen Dithienothiazinbausteine können über die selektive α -Lithiierung am Thiophenfragment und anschließender Umsetzung mit Halogenen oder anderen Elektrophilen dargestellt werden (Schema 17).



Schema 17: Relevante Monomere für die Darstellung von Oligo- und Polydithienothiazinen.

Im finalen Schritt sollen diese funktionalisierten Dithienothiazinbausteine in übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen zum selektiven Aufbau von monodispers definierten Oligomeren und π -konjugierten Polymeren eingesetzt werden.

4.3.2 Funktionalisierungen des Dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazins

Die Synthese von halogenierten Thiophenen ist vielfach in der Literatur beschrieben.^[72] Dabei rückt zunehmend die selektive Lithiierung von Thiophenen als Funktionalisierungsmethode in den Fokus.^[73] So nutzte *Dostert* dieses Prinzip der selektiven *α*-Lithiierung von Thiophenen, um erfolgreich 2,6-disubstituierte Dithienothiazine darzustellen.^[74] Dabei wurde unter anderem Iod als Elektrophil eingesetzt, wodurch das zweifach iodierte Dithienothiazin **6a** mit einer guten Ausbeute von 73 % erhalten werden konnte. Diese Syntheseroute wurde schließlich adaptiert, um neben dem hexylsubstituierten Dithienothiazin **6a** auch ein triisopropylsilylsubstituiertes Dithienothiazin **6b** in guten Ausbeuten iodieren zu können (Schema 18).



Schema 18: Synthese der 2,6-diiodierten Dithienothiazine 6a und 6b.

Neben den diiodierten Dithienothiazinen **6** ist vor allem auch das einfach iodierte Dithienothiazin **7** ein essentieller Baustein bei der Synthese von definierten Oligomeren. Daher wurde in Anlehnung an die Synthese der zweifach iodierten Dithienothiazine (Schema 18) die Menge an *n*-Butyllithium und TMEDA so reduziert, sodass möglichst nur ein Thiophenfragment deprotoniert werden kann (Tabelle 1). Das einfach iodierte Dithienothiazin **7** sollte anschließend durch säulenchromatographische Reinigung isoliert werden. Mit einem Zusatz von 0.5 % Triethylamin zum Eluenten (*n*-Hexan) konnte schließlich eine optimale Trennleistung erzielt werden.

	S N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	X Äq. TMEDA, THF, -78 °C X Äq. <i>n</i> -BuLi, -78 °C, 2 h dann: X Äq. lod, -78 °C, 1.5 h	→ S→S→S N→ hexyl	l
Eintrag	5a <i>n</i> -BuLi [Äq.]	TMEDA [Äq.]	7a lod [Äq.]	Ausbeute
1	1.0	1.2	1.1	58 %
2	1.1	1.3	1.2	49 %

 Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Darstellung des einfach iodierten

 Dithienothiazins 7a

Bei der Verwendung von 1.0 Äquivalenten *n*-Butyllithium konnte das gewünschte einfach iodierte Dithienothiazin **7a** mit einer Ausbeute von 58 % isoliert werden (Eintrag 1). Um die Ausbeute zu steigern, wurde die Menge an *n*-Butyllithium auf 1.1 (Eintrag 2) bzw. 1.3 (Eintrag 3) Äquivalente erhöht, dabei sank die Ausbeute jedoch auf 49 bzw. 54 %. Zusätzlich zeigte sich, dass das diiodierte Dithienothiazin **6a** vermehrt als Nebenprodukt gebildet wurde. Aufgrund dessen wurden für die Synthese der einfach iodierten Dithienothiazine **7** die Reaktionsparameter aus Eintrag 1 gewählt. Mit diesen angepassten Bedingungen war es nun möglich zwei einfach iodierte Dithienothiazine in moderaten Ausbeuten von 58 % (**7a**) und 46 % (**7b**) erfolgreich zu synthetisieren (Schema 19).



Schema 19: Optimierte Reaktionsbedingungen für die Darstellung der einfach iodierten Dithienothiazine 7a und 7b.

Neben den halogensubstituierten Dithienothiazinen sind insbesondere borylierte Dithienothiazine von Interesse, da sie mittels palladiumkatalysierter *Suzuki*-Kupplung selektiv mit Arylhalogenen verknüpft werden können.

Die Darstellung der zweifach borylierten Dithienothiazine **8** erfolgte, analog zur lodierung, zunächst über die Generierung einer Dilithiospezies, die anschließend *in situ* unter Zugabe von Trimethylborat zum Borat und schließlich mit Pinakol zum Boronsäurepinakolester umgesetzt wurde (Schema 20).



Schema 20: Synthese der zweifach borylierten Dithienothiazine 8a und 8b.

Mittels dieser Methode konnten die Verbindungen **8a** und **8b** mit moderaten Ausbeuten von 53 und 50°% erfolgreich dargestellt werden. Die nur mäßigen Ausbeuten sind dabei auf die Reinigung durch Umkristallisation aus *n*-Hexan zurückzuführen.

Auf Basis dieser Reaktion wurde ebenso die Darstellung eines einfach borylierten Dithienothiazins **9** untersucht. Dazu wurden die Mengen an *n*-Butyllithium und TMEDA soweit reduziert, dass die Deprotonierung nur noch an einem Thiophenfragment stattfinden kann (Schema 21).



Schema 21: Darstellung von 4-(4-Hexylphenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4*H*dithieno[2,3-*b*:3',2'-e][1,4]thiazin (**9**).

Durch dünnschichtchromatographische Analyse ließ sich die Bildung des vermutlichen Produktes beobachten, allerdings war der Umsatz unvollständig. Die anschließende chromatographische Reinigung erwies sich zudem als problematisch, da die Verwendung von Triethylamin als Co-Eluent die Trennleistung verringert, dennoch gleichzeitig die Dithienothiazine vor der Zersetzung auf der Säule schützt.^[71] Zu Beginn wurde daher ein Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton (50:1) mit 0.5 % Triethylamin als Eluentengemisch verwendet. Hierbei konnte das Produkt **9** jedoch nur in Spuren von der Säule isoliert werden. Auch die Verwendung eines polareren Eluentengemisches von *n*-Hexan, Dichlormethan (1:1) und 0.5 % Triethylamin führte nicht zum gewünschten Erfolg. Ebenso verliefen verschiedene Aufreinigungen durch Umkristallisationen erfolglos, da das Produkt selbst bei tiefen Temperaturen in allen gängigen Lösungsmitteln löslich war.

Da bereits vielfach gezeigt werden konnte, dass Boronsäureester ebenfalls sehr gut in Multikomponentenreaktionen *in situ* erzeugt und umgesetzt werden können,^[75] wurde über ein ¹H-NMR-Experiment der Umsatz der einfachen Borylierung des Dithienothiazins **5a** bestimmt. Dazu wurde als externer Standard 1,3,5-Trimethoxybenzol verwendet. Die Bestimmung erfolgte durch eine Verhältnisermittlung zweier signifikanter Signale. Für das einfach borylierte Dithienothiazin **8** konnte somit, unter den in Schema 21 verwendeten Reaktionsbedingungen, ein Umsatz von 52 % bestimmt werden.

Neben der Borylierung mit Trimethylborat und Pinakol, wurde zusätzlich eine palladiumkatalysierte Borylierung mit Pinakolboran und Bis(pinakolato)dibor nach *Masuda* durchgeführt.^[76] Dieser Syntheseweg ist eine weit verbreitete Methode, um diverse Heteroaromaten, wie Phenothiazine^[77] oder (Aza)indole,^[75, 78] zu borylieren. In Anlehnung an diese Ergebnisse wurde die *Masuda*-Borylierung ausgehend vom einfach iodierten Dithienothiazin **7a** unter Verwendung von Triethylamin als Base durchgeführt (Schema 22).

35



Schema 22: Masuda-Borylierung von Verbindung 7a (*NMR-Umsatz).

Unter diesen Bedingungen konnte jedoch lediglich ein Umsatz von 12 % erreicht werden. Auch nach weiteren 24 Stunden bei 100 °C konnte der Umsatz nicht weiter erhöht werden.

Neben der *Masuda*-Borylierung ist auch die *Miyaura*-Reaktion eine gut etablierte Methode zur Darstellung von Boronsäurepinakolestern.^[79] Als Borylierungsreagenz wird hierbei Bis(pinakolato)dibor verwendet.



Schema 23: Miyaura-Borylierung von Verbindung 7a.

Doch auch unter den in Schema 23 verwendeten *Miyaura*-Bedingungen blieb die Bildung des gewünschten Produktes **9** aus, einzig 66 % nicht umgesetztes Edukt **7a** konnte im ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Insgesamt führte keine der untersuchten Borylierungen zum einfach borylierten Dithienothiazinbaustein **9**, weshalb im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Darstellung höherer Oligomere nur über die funktionalisierten Dithienothiazinbausteine **6**, **7** und **8** erfolgen wird.

4.4 Das Dithienothiazindimer und -trimer

4.4.1 Synthese des Dithienothiazindimers 10

Die Darstellung des direkt verknüpften Dithienothiazindimers **10** kann über verschiedenste Wege realisiert werden. Bei der Betrachtung der zur Verfügung stehenden Dithienothiazinbausteine (Kapitel 4.3.2) sind zwei mögliche Syntheserouten denkbar. Einerseits könnte die Synthese des Dimers **10** durch Dimerisierung zweier unsubstituierter bzw. einfach iodierter Dithienothiazine erfolgen, andererseits sind auch palladiumkatalysierte *Suzuki*- oder *Negishi*-Ein-Topf-Synthesen denkbar (Schema 24).



Schema 24: Denkbare Syntheserouten zur Darstellung eines direkt verknüpften Dithienothiazindimers.

Da die Darstellung des Dimers **10** mittels *Suzuki*- bzw. *Negishi*-Ein-Topf-Synthesen neben dem unsubstituierten Dithienothiazin **5** auch das einfach iodierte Dithienothiazin **7** erfordert, wurden zunächst verschiedene Dimerisierungsmethoden untersucht. Eine mögliche Methode stellt dabei die oxidative Dimerisierung mit Kupfer(II)chlorid dar. Dabei sollte das unsubstituierte Dithienothiazin **5a** zunächst mit *n*-Butyllithium deprotoniert und anschließend unter Einsatz von Kupfer(II)chlorid als Oxidationsmittel dimerisiert werden (Schema 25).



Schema 25: Mögliche oxidative Dimerisierung von Verbindung 5a.

Die dünnschichtchromatographische Analyse wies auf die Bildung zweier neuer Produkte sowie auf nicht umgesetztes Edukt hin. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit verschiedenen Eluentgemischen konnte das Dimer **10** jedoch nicht von Nebenprodukten getrennt werden. Ebenso durch Waschen mit heißem Ethanol oder Ausfällen in Aceton konnte das Dimer **10** nicht isoliert werden. Durch die Aufnahmen eines MALDI-TOF-

Massenspektrums stellte sich schließlich heraus, dass es sich bei den Nebenprodukten um höhere Dithienothiazinoligomere handelte. Aufgrund der schlechten Selektivität wurde somit die Darstellung eines Dithienothiazindimers **10** mittels oxidativer Dimerisierung mit Kupfer(II)chlorid verworfen.

Neben der oxidativen Dimerisierung mit Kupfer(II)chlorid kann ebenso ein Gemisch aus gleichen Teilen Silbernitrat und Kaliumfluorid unter Verwendung eines Palladium-Katalysators als Oxidationsmittel fungieren.^[80] Dabei muss jedoch eine der α -Positionen des Thiophens substituiert sein, da es sonst zu einer Polymerisation kommen würde. Aufgrund dessen wurde als Ausgangssubstanz das einfach iodierte Dithienothiazin **7a** gewählt.



Schema 26: Palladiumkatalysierte oxidative Dimerisierung des einfach iodierten Dithienothiazins 7a.

Doch auch bei dieser Dimerisierungsmethode konnte das gewünschte Produkt nicht dargestellt werden. Lediglich Spuren des zweifach iodierten Dimers **11a** und 13 % des einfach iodierten Dithienothiazins **7a** konnten nach säulenchromatographischer Aufarbeitung isoliert werden, weshalb auch diese Methode verworfen wurde.

Des Weiteren sind neben palladiumkatalysierten auch nickelkatalysierte Homokupplungen weit verbreitet.^[49b, 81] So entwickelte *Yamamoto* eine der bedeutensten Synthesekonzepte auf dem Gebiet der nickelkatalysierten reduktiven Homokupplungen von (Hetero)aryl- und Alkylhalogeniden.^[82] Insbesondere zum Aufbau von Polymeren ist diese Syntheseroute ein unverzichtbares Werkzeug.^[82b] Als Nickel(0)spezies wird dabei oft Ni(COD)₂ eingesetzt, da es kostengünstig kommerziell erhältlich ist. Durch den Einsatz stöchiometrischer Mengen von Ni(COD)₂ kann so auf ein zusätzliches Reduktionsmittel verzichtet werden.



Schema 27: C-C-Homopolymerisierung von 2,5-Dibromthiophen mit Ni(COD)2.[82a]

Auf Basis dieser *Yamamoto*-Bedingungen wurde die reduktive Homokupplung des einfach iodierten Dithienothiazins **7a** untersucht.



Schema 28: Reduktive Dimerisierung mit Ni(COD)2.[83]

Dünnschichtchromatographisch konnte die Bildung des Dimers **10** beobachtet werden, jedoch konnte auch nach mehreren säulenchromatographischen Reinigungen das Produkt nicht isoliert werden.

Neben Nickel(0)- können auch Nickel(II)basierte Katalysatorsysteme für die reduktive Homokupplung von Aryl- und Alkylhalogeniden verwendet werden. Hierbei dient für gewöhnlich Bis(triphenylphosphan)nickel(II)dichlorid als Katalysator und Zink als Reduktionsmittel.^[80]



Schema 29: Nickel(II)katalysierte reduktive Homokupplung des einfach iodierten Dithienothiazins 7a.

Bei dieser reduktiven Homokupplung konnte schließlich erstmals das gewünschte Dimer in Form eines roten Feststoffes mit einer Ausbeute von 13 % isoliert werden.

Bei der Betrachtung aller durchgeführten Dimerisierungen konnte einzig unter den in Schema 29 gezeigten Reaktionsbedingungen das Dithienothiazindimer 10 erfolgreich synthetisiert werden. Da diese Homokupplung jedoch nur schlechte Ausbeuten lieferte, wurde anschließend der Fokus auf die palladiumkatalysierten Ein-Topf-Reaktionen, die auf der bereits gut etablierten selektiven α -Lithiierung der Thiophenfragmente basieren, gelegt. Beide Ein-Topf-Reaktionen starten mit der selektiven α -Lithiierung des unsubstituierten Dithienothiazins 5a. Auf der einen Seite erfolgt nun die Borylierung mit Trimethylborat zum Zugabe Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0), Borat, das nach von Natriumhydrogencarbonat und dem einfach iodierten Dithienothiazin 7a über eine Suzuki-Kupplung zum Dithienothiazindimer 10 umgesetzt wird. Dabei handelt es sich um eine Lithiierungs-Borylierungs-Suzuki-Sequenz (LBS), bei der das Dimer in einer guten Ausbeute von 52 % erfolgreich dargestellt werden konnte. Auf der anderen Seite kann das *in situ* generierte Lithiumorganyl mit getrocknetem Zinkbromid zum Zinkorganyl transmetalliert werden und unter Verwendung von katalytischen Mengen an Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) über eine *Negishi*-Kupplung mit dem einfach iodierten Dithienothiazin **7a** zum Dimer **10** umgesetzt werden (Schema 30).



Schema 30: Ein-Topf-Synthesen zur Darstellung eines Dithienothiazindimers 10.

Mit 63 % konnte schließlich über die Lithiierungs-Transmetallierungs-*Negishi*-Sequenz (LTN) die Ausbeute um weitere 11 % gesteigert werden. Somit wurden die palladiumkatalysierten Ein-Topf-Synthesen, insbesondere die LTN-Sequenz, im Vergleich zu der nickelkatalysierten reduktiven Homokupplung als Synthesetool der Wahl für die Darstellung des Dithienothiazindimers **10** gewählt.

4.4.2 Synthese des Dithienothiazintrimers 12

Die Darstellung des Dithienothiazintrimers **12** konnte mittels *Suzuki*-Kupplung erfolgreich realisiert werden (Schema 31). Dazu wurden das einfach iodierte Dithienothiazin **7a**, das borylierte Dithienothiazin **8a** sowie Tetrakis(triphenylphosphan)palladium und Natriumhydrogencarbonat in einem Gemisch aus Ethylenglykoldimethylether und Wasser (3:1) suspendiert und 18 Stunden lang auf 85 °C erhitzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung und Ausfällen aus Methanol konnte das Trimer **12** in Form eines dunkelroten Feststoffes in einer guten Ausbeute von 61 % isoliert werden.



Schema 31: Darstellung des Dithienothiazintrimers 12 mittels Suzuki-Kupplung.

4.4.3 Versuche zur Darstellung eines Dithienothiazintetramers 13

Zusätzlich zum Dithienothiazindimer 10 und -trimer 12 ist auch die Synthese und Charakterisierung von höheren Oligomeren von großem Interesse, um ein tiefergehendes Verständnis über den Einfluss der Anzahl an konjugierten Dithienothiazineinheiten auf die elektronischen Eigenschaften zu erlangen. Folglich sollte im nächsten Schritt ein monodisperses Dithienothiazintetramer 13 synthetisiert werden. Für die Synthese eines solchen Tetramers kommen drei verschiedene Synthesekonzepte in Betracht. So könnte einerseits ein Dithienothiazintetramer klassisch über die Suzuki-Kupplung dargestellt werden (Schema 32A). Andererseits besteht die Möglichkeit die in Kapitel 4.4.1 entwickelten Ein-Topf-Reaktionen (LBS-LTN-Sequenz) palladiumkatalysierten und auf das Dithienothiazindimer 10 zu übertragen (Schema 32B). Als Alternative zu den genannten palladiumkatalysierten Reaktionen ist auch die nickel(II)katalysierte reduktive Dimerisierung von einem einfach iodierten Dithienothiazindimer mit elementarem Zink als Reduktionsmittel denkbar (Schema 32C).



Schema 32: Mögliche Synthesekonzepte zur Darstellung eines Dithienothiazintetramers 13. Anfänglich wurde die Darstellungdes Tetramers über den Weg der klassischen *Suzuki*-Kupplung untersucht. Für diese *Suzuki*-Kupplung musste jedoch neben dem einfach iodierten Dithienothiazin 7a zunächst das Dithienothiazindimer 10 zweifach boryliert werden (Schema 33).



Schema 33: Borylierung des Dithienothiazindimers 10.

Die Borylierung des Dimers **10** erfolgte nach den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Borylierung des Dithienothiazins **5a** (vgl. Kapitel 4.3.2, Schema 20). Entgegen der Erwartung wurde das gewünschte borylierte Dimer **11b** jedoch nicht gebildet. Dies bestätigte auch das MALDI-TOF-Spektrum, indem weder das gewünschte borylierte Dimer **11b** noch das Edukt **10** oder andere denkbare Nebenprodukte nachgewiesen werden konnten. Dies lässt die Vermutung zu, dass sich das Edukt wohlmöglich bei dieser Reaktion zersetzt hat.

Des Weiteren wurde die für die Darstellung des Dimer **10** entwickelte LTN-Sequenz adaptiert (Schema 34), jedoch konnte auch hier die Bildung des Tetramers **13** nicht beobachtet werden.





Schließlich solte die reduktive nickelkatalysierte Homokupplung zweier einfach iodierter Dimerbausteine zum Aufbau eines Tetramers genutzt werden (Schema 35). Dazu musste zunächst das Dimer **10** einfach iodiert werden, um es anschließend nickelkatalysiert mit elementarem Zink als Reduktionsmittel zum gewünschten Tetramer umsetzen zu können. Jedoch schlug auch die lodierung des Dimers **10** fehl.



Schema 35: Syntheseroute zur Darstellung eines Dithienothiazintetramers 13 basierend auf einer reduktiven nickel(II)katalysierten Homokupplung.

Vergleicht man die durchgeführten Syntheserouten, fällt auf, dass alle Reaktionen mit der α-Lithiierung durch Zugabe von *n*-Butyllithium beginnen. Um die Lithiierung als Ursache für die fehlgeschlagenen Synthesen ausschließen zu können, wurde das Dimer nach Lithiierung je einmal mit Trimethylsilylchlorid und mit *N*,*N*-Dimethylformamid abgefangen. Da die Protonen der Trimethylsilyl- und Aldehydgruppen charakteristische Singuletts im ¹H-NMR-Spektrum aufweisen, sollte eine Identifizierung des Produktes direkt aus der Reaktionslösung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie realisiert werden. Zusätzlich sollte durch die Einführung der elektronenarmen Aldehylgruppen die Elektronendichte des Dimers **11e** abgesenkt werden, um die Stabilität des Systems zu erhöhen.



Schema 36: Elektrophiler Abfang mit Trimethylsilylchlorid und Dimethylformamid.

In beiden Fällen konnten die gewünschten Produkte **11d** und **11e** weder über ¹H-NMR-Spektroskopie noch durch Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Da die dünnschichtchromatographische Analyse jedoch auf eine vollständige Umsetzung des Startmaterials **10** hinwies, lässt sich vermuten, dass das Dimer **10** durch *n*-Butyllithium zersetzt wird.

Aufgrund dessen wurde anschließend *n*-Butyllithium durch die weniger nucleophile Lithiierungsreagenz Lithiumdiisopropylamin ersetzt. Der anschließende Abfang erfolgte in diesem Fall wieder mit elementarem Iod, welches sich bereits bei der Funktionalisierung der Dithienothiazine **5** als Elektrophil erfolgreich einsetzen ließ (Schema 37).



Schema 37: Lithiierung von Verbindung 10 mit Lithiumdiisopropylamin.

Wie bei den vorherigen Reaktionen konnte auch hier, trotz vollständigem Umsatz des Startmaterials **10**, das gewünschte Produkt **11a** nicht detektiert werden. Auf Basis dieser Ergebnisse kann daher davon ausgegangen werden, dass eine Funktionalisierung des Dithienothiazindimers **10** über eine α -Lithiierung nicht realisierbar ist. Da ebenso die Präfunktionalisierung durch eine oxidative Dimerisierung des einfach iodierten Dithienothiazins **7a** zum zweifach iodierten Dimer **11a** scheiterte (vgl. Kapitel 4.4.1), wurde schließlich die Synthese von höheren Oligodithienothiazinen im Verlauf dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

4.4.4 Strukturaufklärung

Die Dithienothiazine **10** und **12** konnten mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie sowie massenspektrometisch als auch durch Elementaranalyse eindeutig charakterisiert werden. Alle Signale der Wasserstoffkerne konnten im ¹H-NMR-Spektrum exakt zugeordnet werden. Insbesondere die Signale der Protonen an den Thiophenfragmenten spiegeln das Verknüpfungsmuster der Dithienothiazineinheiten gut wider.



Abbildung 21: Partieller Lokantensatz der Dithienothiazine 5a, 10, 12.

Aufgrund der Spiegelsymmetrie reduzieren sich die Signale der Wasserstoffkerne im ¹H-NMR-Spektrum aller drei Dithienothiazine um die Hälfte. Dabei können die tieffeldverschobensten Signale den aromatischen Protonen des Phenylrings zugeordnet werden. Die Signale dieser Protonen liegen unabhängig von der Anzahl an Dithienothiazineinheiten als Multiplett mit einer chemischen Verschiebung von δ 7.26–7.32 und δ 7.36–7.42 vor. Die Protonen des randständigen Thiophenfragments liefern zwei charakteristische Dubletts mit einer Kopplungskonstante von je 5.5 Hz. Dabei kann das Signal des H1-Protons aufgrund der Nachbarschaft zum Schwefel dem tieffeldverschobenem Dublett zugeordnet werden. Beim Vergleich der Signale der H1- und H2-Thiophenprotonen des Monomers **5a** zu den Signalen des Dimers **10** und Trimers **12** wird deutlich, dass aus der Erweiterung des π -Systems eine Hochfeldverschiebung beider Signale resultiert. Zusätzlich weist das Dithienothiazindimer **10** im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 6.03 auf, das dem Proton H3 zugeordnet werden kann. Beim Dithienothiazintrimer **12** treten aufgrund des Substitutionsmusters zwei Singuletts mit einer chemischen Verschiebung von δ 5.99 und δ 6.03 auf (Tabelle 2).

Tabelle 2: Vergleich ausgewählter Lokantensätze der ¹H-NMR-Verschiebung, Signalmultiplizität und
Kopplungskonstanten von Verbindung **5a**, **10** und **12** (aufgenommen in Aceton- d_6 /CS₂ 5:1, 300 MHz,
T = 293 K).

Verbindung	H1 [ppm]	H2 [ppm]	H3, H4 [ppm]
5a	7.20 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.12 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	-
10	7.12 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.06 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.03 (s)
12	7.14 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.06 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	5.99 (s), 6.03 (s)

Zur Visualisierung der Signale wurden zusätzlich die charakteristischen aromatischen Bereiche der ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **5a**, **10** und **12** in Abbildung 22 gegeneinander abgebildet.



Abbildung 22: Graphischer Vergleich der ¹H-NMR-Spektren des Monomers **5a**, Dimers **10** und Trimers **12**.

Da das Dithienothiazindimer **10** als auch das Trimer **12** nach diversen Kristallisationsmethoden nur als amorphe Feststoffe isoliert werden konnten, war eine zweifelsfreie Bestimmung der Struktur mittels Kristallstrukturanalyse nicht möglich. Um dennoch einen detaillierteren Einblick in die Konformationen des Dimers **10** und Trimers **12** zu erhalten, wurden von *Arno Schneeweis* die Minimunstrukturen der Verbindungen **10** und **12** quantenchemisch berechnet (B3LYP/6-311G**). Insgesamt konnten für das Dithienothiazindimer **10** je zwei *cis*- und zwei *trans*-Konformere berechnet werden (Abbildung 23).



Abbildung 23: Normierte Gesamtenergien der vier Minimumstrukturen des Dithienothiazindimers 10 $(B3LYP/6-311G^{**}, PCM = CH_2CI_2).$

Zur Charakterisierung der energetischen Unterschiede zwischen den *cis*- und *trans*-Konformationen wurde zusätzlich ein Torsionsscan um die C-C-Bindung zwischen den Thiophenen durchgeführt (Abbildung 24). Durch den Scan ließ sich zeigen, dass die ermittelten *cis*- als auch die *trans*-Konformationen stabile Minimumstrukturen des Dimers **10** sind. Dabei liegt das Dimer **10** bevorzugt in der energetisch günstigeren trans-Konformation vor ($\Delta E_{cis-trans} = 2.4$ kJ/mol).



Abbildung 24: Scan der Thiophentorsion des Dithienothiazindimers 10 (B3LYP/6-311G**).

Des Weiteren konnten für das Trimer **12** zwei *trans*- und eine *cis*-Konformation erhalten werden. Auch hier stellte sich heraus, dass die *trans*-Konformationen für das Trimer **12** energetisch bevorzugt sind ($\Delta E_{cis-trans} = 5.2 \text{ kJ/mol}$).



Abbildung 25: Normierte Gesamtenergien der ersten drei Minimumstrukturen des Dithienothiazintrimers 12 (B3LYP/6-311G**, PCM = CH₂Cl₂).

4.4.5 Elektronische Eigenschaften

Neben der Synthese ist vor allem die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften des Dithienothiazindimers **10** und -trimers **12** im Hinblick auf einen potentiellen Einsatz als p-Typ Halbleiter von großem Interesse. Die Charakterisierung dieser Eigenschaften erfolgte dabei anhand von cyclovoltammetrischen Messungen sowie durch Absorptions- und Emissionsspektroskopie. Die daraus ermittelten Ergebnisse werden in den nachfolgenden Kapiteln detailliert beschrieben und diskutiert.

4.4.5.1 Elektrochemische Charakterisierung

Das Dithienothiazindimer **10** und -trimer **12** besitzen mehrere chemisch reversible Oxidationsprozesse. Die aus den Cyclovoltammogrammen ermittelten Oxidationspotentiale sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst und für Vergleichszwecke dem Dithienothiazinmonomer **5a** gegenübergestellt.

Tabelle 3: Oxidationspotentiale des Dithienothiazindimers **10** und -trimers **12** (aufgenommen in
CH₂Cl₂, referenziert zum internen Standard Decamethylferrocen $E_0 = -552 \text{ mV}^{[84]}$ [vs. Ferrocen
 $E_0(Fc/Fc^+) = 0 \text{ V}$]).

	Einheiten n	<i>E</i> ₀ ^{0/+1} [V]	<i>E</i> ₀ ^{+1/+2} [V]	<i>E</i> ₀ ^{+2/+3} [V]	<i>E</i> ₀ ^{+3/+4} [V]	<i>E</i> ₀ ^{+4/+5} [V]
5a	1	-0.08	0.80	-	-	-
10	2	-0.13	-0.09	0.0	30	-
12	3	-0.14	-0.06	0.09	0.18	0.81

Das Dithienothiazindimer 10 weist zwei Nernstreversible Ein-Elektronen-Oxidationen bei -0.13 und -0.09 V und einen höheren Oxidationsprozess bei 0.80 V auf (Abbildung 26A). Dieser dritte Oxidationsprozess besteht bei genauerer Betrachtung aus zwei Ein-Elektronen-Oxidationen, die eng aufeinander folgen. Durch die geringe Differenz der einzelnen Oxidationspotentiale verschmelzen diese beiden Signale, was durch einen erhöhten Spitzenstrom im Cyclovoltammogramm bestätigt werden kann.^[84] Für ein besseres Verständnis der beobachteten Oxidationsprozesse wurden alle vier Oxidationsstufen durch (UB3LYP^[85]/6-311G**,^[86] Schneeweis quantenchemische Rechnungen von Arno PCM = $CH_2Cl_2^{[87]}$) tiefergehend untersucht. Die erste Oxidation bei -0.13 V führt dabei zur Bildung des Radikalkations **10**⁺. Interessanterweise planarisieren beide Dithienothiazineinheiten vollständig und ermöglichen somit eine vollständige Delokalisierung des ungepaarten Spins, was durch die berechneten Spindichten sichtbar gemacht werden kann (Abbildung 26B). Für die darauffolgende zweite Oxidation, die zum Dikation 10²⁺ führt, wird der Triplettzustand (ΔE_{s-t} = 22.9 kJ/mol) energetisch gegenüber dem Singulettzustand

bevorzugt, wodurch ein Diradikal-Dikation entsteht. Bei höheren Potentialen wird das Dikation schließlich weiter zum Radikal-Trikation 10^{3+} oxidiert, welches dann zum energetisch günstigeren Tetrakation 10^{4+} im Triplettzustand ($\Delta E_{s-t} = 114$ kJ/mol) oxidiert wird.



Abbildung 26: A) Cyclovoltammogramme des Dithienothiazinmonomers 5a (grau) und Dimers 10 (grün) mit Decamethylferrocen (Cp2*Fc) als internen Standard mit E0^{0/+1} = -552 mV^[84] (CH2Cl2, T = 293 K, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu4N][PF6]; v = 100 mV/s; Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode); B) Quantenchemisch berechnete Minimumstrukturen und jeweilige Spindichten der ersten beiden Oxidationsstufen des Dimers 10 (UB3LYP/6-311G**, PCM = CH2Cl2; 10²⁺ Triplettzustand; Berechnungen wurden zur besseren Übersicht ohne Hexylkette durchgeführt).

Der Vergleich der ersten Oxidationspotentiale von Dimer **10** und Monomer **5a** zeigt deutlich, dass sich das erste Oxidationspotential der Diade **10** erkennbar verringert hat und somit das Dimer **10** wesentlich leichter oxidierbar ist als das Monomer **5a**. Infolgedessen sollte die Einführung einer weiteren Dithienothiazineinheit zu einem noch geringeren ersten Oxidationspotential führen. Das gemessene Cyclovoltammogramm des Trimers **12** ist jedoch aufgrund der teilweisen Überlappung der Oxidationspotentiale erheblich komplexer (Abbildung 27A). Zur Separation der einzelnen Oxidationspotentiale wurde daher eine mathematische *Deconvolution* des Cyclovoltammogramms durchgeführt. Dadurch konnten schließlich alle vier Oxidationsprozesse separiert aufgelöst werden und die chemische Reversibilität dieser Prozesse nachgewiesen werden.



 Abbildung 27: A) Cyclovoltammogramm (schwarz) und *Deconvolution* (rot gestrichelt) des Dithienothiazintrimers 12 (CH₂Cl₂, *T* = 293 K, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆]; *v* = 100 mV/s; Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode); B) Quantenchemisch berechnete Minimumstrukturen und jeweilige Spindichten der ersten beiden Oxidationsstufen des Trimers 12 (UB3LYP/6-311G**, PCM = CH₂Cl₂; 12²⁺ Triplettzustand; Berechnungen wurden zur besseren Übersicht ohne Hexylkette durchgeführt).

Auch für das Trimer 12 wurden zusätzlich für die ersten vier Oxidationsstufen quantenchemische Rechnungen von Arno Schneeweis (UB3LYP/6-311G**, PCM = CH₂Cl₂) durchgeführt, um die Lokalisierung des Radikalkations und der damit verbundenen Strukturänderung zu untersuchen. Dabei stellte sich überraschenderweise heraus, dass alle drei Dithienothiazineinheiten vom Oxidationsprozess beeinflusst werden (Abbildung 27B). Das zentrale Dithienothiazin des Radikalkations 12⁺ planarisiert dabei vollständig, wohingegen die beiden äußeren Dithienothiazineinheiten nicht vollständig planarisiert vorliegen. Des Weiteren ist die Spindichte hauptsächlich auf dem zentralen Dithienothiazin und nur zu einem geringen Teil auf den inneren anellierten Thiophenen der äußeren Dithienothiazineinheiten lokalisiert. Die weitere Oxidation führt schließlich zur vollständigen Planarisierung aller drei Dithienothiazineinheiten. Das so entstandene Dikation 12²⁺ liegt dabei in dem energetisch bevorzugten Triplettzustand (ΔE_{s-t} = 29.5 kJ/mol) vor und ist somit ein Diradikal-Dikation. Dabei zeigt die berechnete Spindichte eine vollständige Delokalisierung der ungepaarten Elektronen über das ganze System. Die dritte Oxidation führt anschließend zu einem Radikal-Trikation 12³⁺, das weiter zu einem Tetrakation 12⁴⁺ oxidiert wird. Dabei ergaben die Rechnungen, dass das Tetrakation, wie das Dikation, im energetisch begünstigten Triplettzustand vorliegt (ΔE_{s-t} = 5.54 kJ/mol).

4.4.5.2 Spektroskopische Eigenschaften

Das Dithienothiazindimer **10** sowie das entsprechende Trimer **12** sind rote Feststoffe, die in Lösung orange fluoreszieren. Zusätzlich zeigt das Dimer **10** auch eine orange Fluoreszenz im Festkörper (Abbildung 28). Zur Quantifizierung dieser optischen Eigenschaften wurden Absorptions- und Emissionsmessungen durchgeführt.



Abbildung 28: Augenscheinlicher Farbeindruck des Monomers **5a**, Dimers **10** und Trimers **12** im Festkörper und in einer Dichlormethan-Lösung (T = 293 K, $c = 10^{-6}$ M; *Oben*: Tageslicht, *Unten*: UV-Lampe $\lambda_{exc} = 365$ nm).

Das Dimer **10** und Trimer **12** zeigen sowohl in den Absorptions- als auch in den Emissionsspektren sehr ähnliche charakteristische Banden (Tabelle 4). Eine intensive Absorptionsbande erscheint dabei für **10** und **12** bei 302 bzw. 305 nm, die mit dem Absorptionsmaximum bei 316 nm für das Monomer **5a** vergleichbar ist. Zusätzlich findet sich eine zweite rotverschobene Absorptionsbande bei 464 (**10**) bzw. 473 nm (**12**) im Absorptionsspektrum wieder. Dieses längstwellige Absorptionsmaximum resultiert dabei aus dem π - π *-Übergang und verschiebt sich mit zunehmender Anzahl an Dithienothiazineinheiten leicht bathochrom.

Verbindung	zerbindung $\lambda_{\max(abs)}^{(a)}$ [nm] $(\varepsilon$ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])		Stokes-Verschiebung ^(c) $\Delta \widetilde{v}$ [cm ⁻¹]
5a	316 (6100), 392sh (600)	-	-
10	302 (27900), 366sh (6800) 464 (7500)	631	5700
12	305 (47700), 370sh (13400) 473 (14000)	632	5300

Tabelle 4: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten von Verbindung 5a, 10 und 12.

(a) aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, $c = 10^{-5}$ M (b) aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = 470$ nm (c) $\Delta \tilde{\nu} = \lambda_{max(abs)}^{-1} - \lambda_{max(em)}^{-1}$.



Abbildung 29: Vergleich der normierten Absorptions- und Emissionspspektren von 5a, 10 und 12 (aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, Absorptionsspektren: c = 10⁻⁵ M, Emissionsspektren: c = 10⁻⁶ M, λ_{exc} = 470 nm).

Um ein tiefergehendes Verständnis über die experimentell bestimmten Absorptionseigenschaften zu erlangen, wurden zusätzlich die elektronischen Übergänge auf TD-DFT-Niveau unter Verwendung von *Gaussian* 09^[88] mit dem B3LYP-Funktional^[85] und dem Pople 6-311G** Basissatz^[86] berechnet. Dabei wurden sämtliche Rechnungen mit dem polarisierbare Kontinuumsmodell (PCM) unter Anwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt.^[87] Insgesamt korrelieren die berechneten Werte für die Absorptionsmaxima sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten (Tabelle 5). Dabei wird deutlich, dass die längstwelligen Absorptionsbanden hauptsächlich von den HOMO-LUMO-Übergängen dominiert werden.
	exp. λ _{max(abs)} ^(a) [nm]	ber. λ _{max(abs)} [nm]	Dominante Orbitalbeiträge (Anteil/ %)	Oszillator- stärke <i>f</i>
Fa	316	326	HOMO → LUMO+2 (97)	0.0806
5a	400sh	398	HOMO \rightarrow LUMO (96)	0.0047
	000	310	HOMO-2 → LUMO (74)	0.4853
40	302	314	HOMO \rightarrow LUMO+8 (45)	0.1259
10	366sh	372	HOMO \rightarrow LUMO+2 (70)	0.0743
	464	487	HOMO \rightarrow LUMO (96)	0.2834
	205	309	HOMO \rightarrow LUMO+13 (32)	0.1500
	305	312	HOMO-2 → LUMO+2 (35)	0.2456
12	370sh	376	HOMO \rightarrow LUMO+3 (49)	0.0415
	470	472	HOMO \rightarrow LUMO+1 (67)	0.0591
	4/3	511	HOMO \rightarrow LUMO (93)	0.4411

Tabelle 5: TD-DFT-Berechnungen (B3LYP/6-311G**, PCM = CH₂Cl₂) der Absorptionsmaxima der
Verbindungen **5a**, **10** und **12**.

(a) aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, $c = 10^{-5}$ M.

Des Weiteren besitzen das Dimer 10 und Trimer 12 im Vergleich zum Dithienothiazinmonomer 5a eine sichtbare orange Fluoreszenz bei 631 und 632 nm, die jedoch mit einer relativen Quantenausbeute von unter 1 % nur schwach ausgeprägt ist. Dieses Phänomen ist dennoch bemerkenswert, da bisher nur das 2-(Pyridin-4-yl)- und 2-(Thiophen-2-yl)dithienothiazin sowie 2,6-Di(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)dithienothiazin 2,6-Di(pyridin-3-yl)und das lumineszente Eigenschaften aufwiesen,^[23c] jedoch keines von ihnen mit einer derart ausgeprägten rotverschobenen Emission. Eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums mit steigender Anzahl an Dithienothiazineinheiten ist jedoch nicht erkennbar. Somit resultiert eine kleinere Stokes-Verschiebung für das Trimer 12 als für das Dimer 10. Zudem fluoresziert das Dimer 10 auch im Festkörper. Durch die Aufnahme eines Festkörper-Emissionsspektrums konnte ein Emissionsmaximum von 622 nm bestimmt werden, dass im Vergleich zum Emissionsmaximum in Lösung leicht hypsochrom verschoben ist.



Abbildung 30: Festkörperemissionsspektrum des Dimers 10 (T = 293 K, λ_{exc} = 470 nm).

4.4.5.3 Bestimmung der optischen Bandlücke ΔE_{opt(HOMO-LUMO)}

Im Hinblick auf die Anwendung von Oligodithienothiazinen als potentielle Lochtransportmaterialen wurden abschließend die HOMO- und LUMO-Energieniveaus und die optischen Bandlücken $\Delta E_{opt(HOMO-LUMO)}$ des Dimers **10** und Trimers **12** aus den experimentell erhaltenen elektrochemischen und photophysikalischen Daten bestimmt. Die Lage der HOMO-Energieniveaus (E_{HOMO}) wurde dabei aus dem jeweils ersten Oxidationspotential berechnet und die optischen Bandlücken ($\Delta E_{opt(HOMO-LUMO)}$) wurden aus den Schnittpunkten der Absorptions- und Emissionsspektren ermittelt.^[20, 89] Entsprechend ergaben sich die LUMO-Energieniveaus (E_{LUMO}) aus der Summe der HOMO-Energien und der optischen Bandlücken.

Tabelle 6: Bestimmung der optischen Bandlücke $\Delta E_{opt(HOMO-LUMO)}$ des Dithienothiazindimers **10**und -trimers **12**.

	längstwelliges $\lambda_{\max(abs)}^{(a)}$ [nm] (ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])	λ _{max(em)} ^(b) [nm]	E ₀ ^{0/+1(c)} [V]	E _{HOMO} ^(d) [eV]	$\Delta E_{ ext{opt(HOMO-LUMO)}} \ (E_{ ext{0-0}})^{(e)} \ [eV (nm)]$	E _{LUMO} (f) [eV]
5a	392sh (600)	-	-0.08	-4.72	-	-
10	464 (7500)	631	-0.13	-4.67	2.23 (555)	-2.44
12	473 (14000)	632	-0.14	-4.66	2.16 (573)	-2.50

(a) aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M (b) aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁶ M, $\lambda_{exc} = 470$ nm (c) aufgenommen in CH₂Cl₂, referenziert zum internen Standard Decamethylferrocen $E_0 = -552 \text{ mV}^{[84]}$ [vs. Ferrocen $E_0(\text{Fc/Fc}^+) = 0$ V] (d) $E_{\text{HOMO}} = -(E_0^{0/+1} + 4.8 \text{ eV})^{[90]}$ (e) E_{0-0} wurde aus dem Schnittpunkt der normierten Absorptions- und Emissionsbande bestimmt^[20] (f) $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + \Delta E_{\text{opt(HOMO-LUMO)}}$.

Für das Dithienothiazindimer **10** konnte somit eine optische Bandlücke von 2.23 eV ermittelt werden. Durch die Erweiterung des Systems um eine Dithienothiazineinheit konnte für das Trimer **12** die optische Bandlücke auf 2.16 eV verringert werden. Zum Vergleich besitzen bereits etablierte organische Halbleiter Bandlücken zwischen 1.5 eV und 3.0 eV.^[1] Mit den ermittelten optischen Bandlücken $\Delta E_{opt(HOMO-LUMO)}$ von rund 2 eV liegen das Dithienothiazindimer **10** und -trimer **12** somit in diesem Bereich. Demnach können auf Basis dieser Ergebnisse die untersuchten Dithienothiazine **10** und **12** als potentiell interessante Verbindungen für neuartige Lochtransportmaterialen angesehen werden.

4.4.6 Quantenchemische Betrachtung höherer Oligomere

Da die Synthese des Dithienothiazintetramers **13** erfolglos verlief, wurden dementsprechend die Synthesen höherer Dithienothiazinoligomere nicht weiter verfolgt. Um dennoch einen Einblick über die elektronischen Eigenschaften der Oligodithienothiazine zu erhalten, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt.^[91] Dabei lag der Fokus auf der Berechnung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus von Oligodithienothiazinen mit einer Kettenlänge von 1 bis 10 Einheiten. Die daraus resultierenden HOMO-LUMO-Differenzen wurden anschließend genutzt, um daraus ihr Potential als mögliche Lochleitermaterialen abschätzen zu können. Zusätzlich wurden als Vergleich die HOMO- und LUMO-Energieniveaus der entsperechenden Oligophenothiazine (n =1 - 10) berechnet (Abbildung 31).



Abbildung 31: Vergleich der Lagen der HOMO- und LUMO-Energieniveaus definierter Oligodithienothiazine und Oligophenothiazine (n = 1-10, B3LYP/6-311G^{**}, PCM = CH₂Cl₂).

Die zunehmende Anzahl an Dithienothiazineinheiten führt zu einer Erhöhung des HOMO-Energieniveaus sowie einer gleichzeitigen Verringerung des LUMO-Energieniveaus. Insgesamt verringert sich dementsprechend auch die Energiedifferenz zwischen HOMO- und LUMO-Niveau. Zur Quantifizierung dieses Verhaltens wurde anschließend die effektive Konjugationslänge (EKL) bestimmt. Diese charakteristische Größe definiert dabei die Zahl an Wiederholungs- oder Monomereinheiten in einem π -konjugierten System, ab der die elektronischen Eigenschaften zu konvergieren beginnen.^[92] Für die Oligodithienothiazine konnte schließlich ermittelt werden, dass sich ab einer effektiven Konjugationslänge von n = 4 die Lage des HOMO-Energieniveaus nicht mehr signifikant ändert und sich einem Wert von -4.76 eV annähert (Abbildung 32).



Abbildung 32: Bestimmung der effektiven Konjugationslänge (EKL) der Oligodithienothiazine und Oligophenothiazine (n = 1-10).

Bei den Oligophenothiazinen ist dagegen die effektive Konjugationslänge nach zehn Wiederholungseinheiten noch nicht erreicht. Des Weiteren wurden für die Oligophenothiazine rund 0.4 eV niedrigere HOMO-Energieniveaus und eine wesentlich größere Energiedifferenz zwischen HOMO- und LUMO-Niveaus im Vergleich zu den Oligodithienothiazinen ermittelt. Dieser Vergleich zeigt somit deutlich, dass die Oligodithienothiazine laut quantenchemischer Berechnungen bessere elektronische Eigenschaften hinsichtlich ihrer möglichen Anwendung als p-Halbleiter besitzen als die Oligophenothiazine.

4.5 (Hetero)arylverbrückte Bis(dithienothiazin)hanteln

4.5.1 Synthesekonzepte

Neben der Synthese des Dithienothiazindimers **10** und -trimers **12** lag der Fokus dieser Arbeit insbesondere in der Darstellung und Charakterisierung von (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln. Durch die Darstellung dieser Verbindungen sollte der elektronische Einfluss der verschiedenen (hetero)arylischen Brückenmoleküle auf das Dithienothiazinsystem untersucht und charakterisiert werden.



Abbildung 33: Systematische Darstellung von (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln.

4.5.2 Synthesekonzept I: Suzuki-Kupplung mit Diboronsäure(ester)n 14

Auf Basis der bereits etablierten funktionalisierten Dithienothiazine wurde zunächst die *Suzuki*-Kupplung zum Aufbau von (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanten verwendet. Aufgrund der Probleme bei der Aufarbeitung des einfach borylierten Dithienothiazins **9** kann die *Suzuki*-Kupplung nur zwischen den einfach iodierten Dithienothiazinen **7** und diversen Di(hetero)arylboronsäuren **14** durchgeführt werden. Da die benötigten Diboronsäuren oder deren Ester nur begrenzt kommerziell erhältlich sind, wurden zunächst einige Boronsäureester **14** synthetisiert (Schema 38).^[93]





Für die Darstellung der Diboronsäurepinakolester **14c** und **14e** wurde die palladiumkatalysierte *Miyaura*-Kupplung gewählt.^[93a] Als Edukte wurden hierbei 1,3-Dibrombenzol (**15a**) und 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**15b**) verwendet, wobei die Verbindung **15b** zunächst durch die Bromierung von Benzothiadiazol^[93b] mit NBS synthetisiert wurde. Die Synthese des Thiophen- und des 10*H*-Phenothiazindiboronsäurepinakolesters **14f** und **14g** konnte dagegen über eine Lithiierungs-Broylierungs-Synthese realisiert werden. Ausgehend von 2,5 Dibromthiophen (**15c**) bzw. 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**15d**) erfolgte zunächst ein Brom-Lithium-Austausch mit *n*-Butyllithium. Die dadurch entstandene Dilithiospezies wurde anschließend mit Trimethylborat abgefangen und das Borat final zur besseren Isolierung mit Pinakol zum Boronsäurepinakolester cyclisiert (Schema 39).^[77, 94]



Schema 39: Borylierung von 2,5-Dibromthiophen (15c) und 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (15d).^[77]

Mit dieser Auswahl an Diboronsäure(ester)n wurde anschließend eine erste *Suzuki*-Kupplung mit 1,4-Phenyldiboronsäure **14a** und einem Überschuss an einfach iodierten Dithienothiazin **7a** durchgeführt. Als Katalysator wurde dabei Tetrakis(triphenylphosphan)palladium und als Base Natriumhydrogencarbonat verwendet. Die Reaktion wurde anschließend für vier Stunden auf 85 °C erhitzt (Schema 40).



Schema 40: Darstellung der 1,4-phenylverbrückten Bis(dithienothiazin)hantel 16a mittels Suzuki-Kupplung.

Bei dieser Reaktion konnte die 1,4-phenylenverbrückte Bis(dithienothiazin)hantel 16a mit einer Ausbeute von 66 % isoliert werden. Dabei fiel auf, dass das Produkt mit der Zeit als roter Feststoff ausfiel, wodurch sich die Reinigung wesentlich vereinfachte. So musste der rote Feststoff nach Filtration lediglich gewaschen und getrocknet werden. Dieser entscheidene sollte genutzt werden, Vorteil in der Reinigung da sich bereits bei der säulenchromatographischen Reinigung des Dithienothiazindimers 10 und -trimers 12 zeigte, dass diese Isolierungsmethode oft mit signifikanten Ausbeuteverlusten einherging. Aufgrund dessen wurden die in Schema 40 gezeigten Reaktionsbedingungen ohne Optimierung übernommen und es konnten sieben weitere Beispiele in moderaten bis guten Ausbeuten synthetisiert werden (Tabelle 7).

 Tabelle 7: Synthetisierte (hetero)arylverbrückte Bis(dithienothiazin)hanteln 16 mittels Suzuki-Kupplung.

Eintrag	Diboronsäure(ester) 14	Bis(dithienothiazin)hantel 1	16	Ausbeute
1	(HO)2 ^B - B(OH)2 14a	$\begin{array}{c} S \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ $	16a	66 %
2	(HO) ₂ B	$\begin{array}{c} S \longrightarrow S \longrightarrow S \\ \swarrow & \swarrow & \swarrow & \swarrow \\ \downarrow & & \downarrow \\ \downarrow \\$	16aa	55 %
3	(HO)2 ^B - B(OH)2 14b	$S \rightarrow S \rightarrow$	16b	30 %
4	Bpin Bpin 14c	nhexyl	16c	20 %

Eintrag	Diboronsäure(ester) 14	Bis(dithienothiazin)hantel 16		Ausbeute
5 ^(a)	Bpin Bpin Bpin Bpin	ⁿ hexyl S S S S S S S S S S S S S S S S S S S	16d	37 %
6	Bpin-Bpin NSN 14e	$\begin{array}{c} S \rightarrow S $	16e	76 %
7	Bpin S Bpin 14f	^S N ^N ^N ^N ^N ^N ^N ^N ^N ^N	16f	(17 %)
8 ^(b)	Bpin N hexyl 14g	ⁿ hexyl ⁿ	16g	20 %

Fortsetzung von Tabelle 7: Synthetisierte (hetero)arylverbrückte Bis(dithienothiazin)hanteln 16 mittels Suzuki-Kupplung.

(a) 7 mol% Pd(PPh₃)₄, 7.50 Äq. NaHCO₃, 3.20 Äq. iodiertes Dithienothiazin **7a**. (b) 85 °C, 18 h.

Auf diesem Wege konnten somit eine *p*-Phenylen-, *m*-Phenylen- und eine Biphenylenbrücke erfolgreich eingeführt werden, wobei aufgrund der erhöhten sterischen Hinderung die *m*-phenylenverbrückte Hantel **16c** (Eintrag 4) signifikant niedrigere Ausbeuten lieferte als die *p*-phenylenverbrückte Hantel **16a** (Eintrag 1). Außerdem konnte eine phenylenverbrückte Dithienothiazintriade **16d** durch den Einsatz von 1,3,5-Phenyltriboronsäurepinakolester (**14d**) in moderaten Ausbeuten von 37 % dargestellt werden (Eintrag 5). Neben den phenylenverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln war es zudem möglich einen elektronenarmen (**14e**, Eintrag 6) und einen elektronenreichen (**14g**, Eintrag 8) Heteroarylboronsäureester erfolgreich einzubauen. Dabei erzielte die benzothiadiazolylverbrückte Hantel **16e** mit 76 % die höchste Ausbeute (Eintrag 6).

Des Weiteren sollte auch eine thiophenverbrückte Bis(dithienothiazin)hantel **16f** durch den Einsatz des 2,5-Thiophendiboronsäureesters **14f** synthetisiert werden. Die massenspektrometrische sowie die dünnschichtchromatographische Analyse der Reaktionslösung wiesen auf die Bildung der thiophenverbrückten Hantel **16f** hin, dennoch konnte weder durch *Flash*-Chromatographie noch durch Umkristallisation oder Sedimentation im Ultraschallbad die Verbindung **16f** von ihren Nebenprodukten getrennt werden. Auch durch die Variation des Katalysatorsystems zu Palladium(II)acetat in Kombination mit dem elektronenreichen Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat-Liganden^[95] konnte die thiophenverbrückte Bis(dithienothiazin)hantel **16f** nicht isoliert werden.

4.5.3 Synthesekonzept II: Palladiumkatalysierte Ein-Topf-Synthesen

Aufgrund der geringen kommerziellen Verfügbarkeit von Diboronsäure(ester)n wurde eine alternative Methode entwickelt, bei der Dihalogenide als Brückenmoleküle eingesetzt werden konnten. Der Vorteil in der Verwendung von Dihalogeniden liegt neben der besseren Verfügbarkeit vor allem in der hohen Diversität dieser Substanzklasse. Basierend auf vorherigen Arbeiten^[23c, 96] wurden die folgenden zwei palladiumkatalysierten Ein-Topf-Sequenzen tiefergehend untersucht (Schema 41).



Schema 41: Schematische Darstellung möglicher Ein-Topf-Sequenzen zur Darstellung weiterer (hetero)arylverbrückter Bis(dithienothiazin)hanteln 16.

Beide Methoden basieren dabei auf der bereits gut etablierten einfachen α -Lithiierung des Thiophenfragments. Anschließend kann das lithiierte Dithienothiazin dann einerseits zum Zinkorganyl transmetalliert werden und in einer anschließenden *Negishi*-Kupplung mit Dihalogeniden gekuppelt werden, oder andererseits wird es nach Borylierung mit verschiedenen Dihalogeniden im Sinne einer *Suzuki*-Kupplung umgesetzt. Beide Wege haben den Vorteil, dass unmittelbar vom unsubstituierten Dithienothiazin **5** ausgegangen werden kann und somit eine Präfunktionalisierung entfällt.

4.5.3.1 Bestimmung des Umsatzes mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie

Die Optimierung der Ein-Topf-Sequenzen erfolgte unter Zuhilfenahme der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie, um direkt aus der Reaktionslösung die Umsätze bestimmen zu können. Dazu wurden zu Beginn die chemischen Verschiebungen von 4-(4-Fluorphenyl)-4*H*-dithieno[2,3b:3',2'-e][1,4]thiazin (**5b**) und der 1,4-phenylenverbrückten Bis(dithienothiazin)hantel **16aa** im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt. Die Spektren wurden in einer Mischung aus gleichen Teilen deuteriertem Aceton und Kohlenstoffdisulfid aufgenommen, wobei der Zusatz von Kohlenstoffdisulfid zur Verbesserung der Löslichkeit aller Reaktanten diente. Zusätzlich wurde dem deuterierten Lösungsmittel Trichlorfluormethan zugesetzt, dessen Signal, auf δ 0 normiert, als Referenz im ¹⁹F-NMR-Spektrum verwendet werden kann. Nach Normierung konnte somit für das Dithienothiazin **5b** eine chemische Verschiebung von δ –112.85 und für das Produkt **16aa** eine chemische Verschiebung von δ –112.44 ermittelt werden. In Abbildung 34 ist beispielhaft eine solche Reaktionskontrolle mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie abgebildet.







Die Bestimmung des Umsatzes der einzelnen Reaktionsprodukte erfolgt anschließend über die Integration aller Signale. So sind zum Zeitpunkt 0 alle Fluorkerne am Dithienothiazin **5b** gebunden, d. h. zu Beginn der Reaktion entspricht der Anteil des Dithienothiazins **5b** am Gesamtintegral 1.00 (100 %). Mit fortlaufendem Umsatz entstehen neue fluorhaltige Verbindungen, wodurch weitere Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum auftauchen. Durch Integration aller Signale die einen Anteil am Gesamtintegral von >0.01 aufweisen, kann schließlich der Umsatz von Verbindung **16aa** bestimmt werden. Bei den oben gezeigten Ein-Topf-Reaktionen

sind jedoch zwei kleine Anpassungen notwendig, da einerseits die Zielverbindung **16aa** zwei Fluoratome besitzt und andererseits das Dithienothiazin **5b** im Überschuss eingesetzt wird. So muss zur finalen Umsatzbestimmung das Integral von Verbindung **16aa** zunächst halbiert und anschließend durch die Äquivalente des eingesetzten Dithienothiazins **5b** dividiert werden.

4.5.3.2 Lithiierungs-Borylierungs-Suzuki-Sequenz (LBS)

Um die Darstellung von verbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln aus unsubstituierten Dithienothiazinen 5 und Dihalogeniden mittels Lithiierungs-Borylierungs-Suzuki-Sequenz (LBS) erfolgreich etablieren zu können, bedurfte es zunächst verschiedener Optimierungsstudien. Für die Bestimmung der Ausbeute durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie wurde Startmaterial 4-(4-Fluorphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (5b) und als als Brückenmolekül 1,4-Dibrombenzol (**15e**) eingesetzt. Nach einfacher α -Lithiierung des Dithienothiazins 5b mit n-Butyllithium, wurde die entstandene Lithiumspezies in situ durch die Zugabe von Trimethylborat boryliert. Das so in situ generierte einfach borylierte Dithienothiazin wurde anschließend unter Zugabe von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium und Natriumhydrogencarbonat mit 1,4-Dibrombenzol direkt weiter zur entsprechenden 1,4phenylenverbrückten Bis(dithienothiazin)hantel 16aa umgesetzt. In Tabelle 8, Eintrag 1 sind die anfänglichen Reaktionsparameter dieser Reaktionssequenz dargestellt.

Tabelle 8: Optimierungsstudie der Mengen an Dithienothiazin **5b**, TMEDA, *n*-Butyllithium,Trimethylborat sowie des Katalysators und der Base.

X Äq.	S S S N	dann dann	THF, -78 °C : B/(OMe) 3 · 2 : 3.3 mL/mm Pd(PPh 3)4 NaHCO3 	B, y≟ ĥ 0 °C, 2.5 h iol H ₂ O → Br	S N F	Ľ∕∽ 〕	$ \begin{array}{c} S \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ $
	5b		70 °C, 17 h	15e		16aa	L
Eintrag ^(a)	DTT 5b [Äq.]	TMEDA [Äq.]	<i>n-</i> BuLi [Äq.]	B(OMe)₃ [Äq.]	Pd(PPh ₃) ₄ [Äq.]	NaHCO₃ [Äq.]	NMR-Ausbeute (16aa)
1	2.5	2.8	2.5	7.5	0.23	17	45 %
2	2.9	3.2	2.9	8.7	0.23	17	55 %
3	3.3	3.6	3.3	10	0.23	17	61 %
4	3.3	3.6	3.3	10	0.080	17	20 %
5	3.3	3.6	3.3	10	0.080	5.0	25 %
6	3.3	3.6	3.3	5.0	0.23	8.5	65 %
7	3.3	3.6	3.3	10	0.23	5.0	51 %
8 ^(b)	3.3	3.6	3.3	5.0	0.23	8.5	48 %

(a) durchgeführt von Vincent Brüning im Rahmen seiner Bachelorarbeit. (b) 90 °C.

Zu Beginn der Optimierungsstudie wurde zunächst das optimale Verhältnis von Dithienothiazin 5b zur Phenylenbrücke 15e ermittelt, um die Bildung des Nebenproduktes 17aa zu minimieren. Dabei wurden immer äquimolare Mengen an n-Butyllithium sowie das 1.10-fache an TMEDA (bezogen auf das Dithienothiazin **5b**) eingesetzt. Durch die Erhöhung der Äquivalente an Dithienothiazin 5b von anfänglichen 2.5 auf 3.3 konnte die Ausbeute von 45 auf 61 % gesteigert werden (Tabelle 8, Eintrag 1-3). Im Anschluss wurden die Mengen an Tetrakis(triphenylphosphan)palladium und Natriumhydrogencarbonat optimiert. Die Reduzierung der Menge an Katalysator auf 8 mol% ließ die Ausbeute jedoch einbrechen (Eintrag 4&5). Durch Halbierung der Menge an Natriumhydrogencarbonat auf 8.5 Äquivalente konnte die Ausbeute auf 65 % gesteigert werden (Eintrag 6). Eine weitere Reduzierung der Base auf 5.0 Äquivalente ließ die Ausbeute jedoch wieder sinken (Eintrag 7). Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 70 auf 90 °C konnte die Ausbeute nicht weiter gesteigert werden (Eintrag 8).

Da die LBS-Sequenz mit einer Ausbeute von 65 % noch weiteres Optimierungspotential besitzt, wurde anschließend der Einfluss verschiedener Basen untersucht (Tabelle 9).

dann: $\begin{array}{c} 0.23 \stackrel{\text{A}\ddot{q}}{\text{A}q}. Pd(PPh_{3})_{4} \\ H \\ F \\ 1.30 \stackrel{\text{A}g}{\text{A}q}. \\ Pr \\ 15e \end{array}$	33 Åd	3:5 Åq: TMEDA, THF, -78 °C, 2 h ^{dann:} 50 Åq∑(20Mc) _{32.5 h}	$\langle \mathbf{x}, $
5b 70 °C, 17 h 16aa	5.5 AQ.	dann: 0.23 Åq. Pd(PPh ₃₎₄ H Base 1.30 Åq. Br 70 °C, 17 h 15e	F I6aa

Tabelle 9: Untersuchung des Einsatzes verschiedener Basen in der LBS-Sequenz.

Eintrag	Base	H ₂ O	NMR-Ausbeute (16aa)
1 ^(a)	NaHCO₃	3.3 mL/mmol	65 %
2 ^(a)	K ₃ PO ₄	3.3 mL/mmol	58 %
3 ^(a)	CsF	-	30 %
4 ^(a)	NaO ^t Bu	-	9 %
5	NEt ₃	-	8 %
6	DIPEA	-	52 %

(a) Durchgeführt von Vincent Brüning im Rahmen seiner Bachelorarbeit.

Dabei zeigte sich jedoch schnell das keine der eingesetzten Basen die Ausbeute der LBS-Sequenz steigern konnte. Besonders beim Einsatz von Cäsiumfluorid, Natrium-*tert*butoxid und Triethylamin brach die Ausbeute stark ein (Eintrag 3-5). Bei der Verwendung von Kaliumphosphat oder Diisopropylamin betrug der Ausbeuteverlust dagegen nur rund 10 % (Eintrag 2&6).

4.5.3.3 Lithiierungs-Transmetallierungs-Negishi-Sequenz (LTN)

Neben der Lithiierungs-Borylierungs-*Suzuki*-Sequenz wurde zudem eine palladiumkatalysierte Ein-Topf-Reaktion basierend auf der *Negishi*-Kupplung entwickelt. Das zentrale Element, die Zinkorganylspezies, konnte hierbei *in situ* nach α -Lithiierung des Dithienothiazins **5b** durch Zugabe von getrocknetem Zinkbromid generiert werden. Durch die anschließende Zugabe von 1,4-Dibrombenzol (**15e**) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium wurde das Zinkorganyl zur entsprechenden 1,4-phenylenverbrückten Bis(dithienothiazin)hantel **16aa** umgesetzt. Diese sogenannte Lithiierungs-Transmetallierungs-*Negishi*-Sequenz (LTN) wurde anschließend ausgiebig optimiert.

X Äq.	S N N F	⊑∯8 dann: 4ੂ₀5 dann: 0.2 1.0 Äq. B	EDA , 27 FBuLi ⁷ - دُجْم - جَח Br 0 Äq. Pd(PPh ₃₎₄ 	-		$ \searrow S \downarrow S \downarrow S \\ \downarrow V \downarrow$
	5b	THF, T , <i>t</i>			16aa	a
Eintrag	DTT 5b [Äq.]	TMEDA [Äq.]	<i>n-</i> BuLi [Äq.]	T [°C]	<i>t</i> [h]	NMR-Ausbeute (16aa)
1	2.5	2.8	2.5	20	18	16 %
2	2.5	2.8	2.5	50	18	32 %
3	2.5	2.8	2.5	80	18	39 %
4	3.3	3.6	3.3	50	18	46 %
5	3.3	3.6	3.3	80	18	28 %
6	3.3	3.6	3.3	80	24	34 %

Tabelle 10: Optimierungsstudie der Mengen an Dithienothiazin **5b**, TMEDA, *n*-Butyllithium sowie der
Reaktionstemperatur und Zeit.

Zu Beginn der Optimierungsstudie (Tabelle 10) wurde zunächst das stöchiometrische Verhältnis von Dithienothiazin **5b** zu 1,4-Dibrombenzol (**15e**) ermittelt. Wie schon bei der LBS-Optimierung wurde jeweils eine äquimolare Menge an *n*-Butyllithium sowie das 1.10-fache an

TMEDA (bezogen auf die Menge an eingesetztem Dithienothiazin **5b**) verwendet. Die Verwendung eines 2.5-fachen Überschusses an Dithienothiazin **5b** bei 20 °C führte lediglich zu einer Ausbeute von 16 % (Eintrag 1). Durch die Erhöhung der Temperatur auf 50 oder 80 °C konnte die Ausbeute auf 32 bzw. 39 % gesteigert werden (Eintrag 2&3). Durch die Verwendung eines 3.3-fachen Überschusses an Dithienothiazin konnte die Ausbeute weiter auf 46 % gesteigert werden. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C führte jedoch zu einem Einbruch der Ausbeute (Eintrag 5). Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit führte zu keiner weiteren Ausbeutesteigerung (Eintrag 6).

In der anschließenden Versuchsreihe wurde dann der Einsatz verschiedener Liganden in der LTN-Sequenz untersucht (Tabelle 11).

3.3 Äq.	3.3 Äq. <i>n</i> -BuLi 3.3 Äq. <i>n</i> -BuLi -78 °C, 2 h dann: 405 ÅqZnBr ₂ , dann: 620 ÅqZnBr ₂ , dann: 620 ÅqZnBr ₂ , the second secon	Ph ₃₎₄	$ \begin{array}{c} S \downarrow S \downarrow S \downarrow S \downarrow S \downarrow S \downarrow S \downarrow$
Eintrag	Ligand	Äq.	NMR-Ausbeute (16aa)
1	-	-	46 %
2	dppf	0.40	18 %
3	dppf	0.20	14 %
4	rac-BINAP	0.20	13 %
5	CataXiumA	0.40	15 %
6	PPh ₃	0.40	35 %
7	JohnPhos	0.40	22 %
8	SPhos	0.40	41 %

Tabelle 11: Untersuchung verschiedener Liganden in der LTN-Sequenz.

Die bidentaten Phosphanliganden dppf und *rac*-BINAP führten dabei zu einem signifikanten Einbruch der Ausbeute (Eintrag 2-4). Durch die Verwendung von CataXiumA[®] oder Triphenylphosphan konnte die Ausbeute auch nicht weiter gesteigert werden (Eintrag 6&7). Des Weiteren wurde zudem zwei monodentate Phos-Liganden eingesetzt. Die Verwendung von JohnPhos führte, wie auch bei den anderen Liganden, zu einer signifikanten Verringerung

der Ausbeute auf 22 % (Eintrag 7). Einzig SPhos lieferte mit 41 % eine ähnlich moderate Ausbeute wie zu Beginn der Optimierungsstudie (Eintrag 8).

Da durch den Einsatz verschiedener Liganden die Ausbeute nicht weiter gesteigert werden konnte, wurde anschließend das Brückensubstrat 1,4-Dibrombenzol (**15e**) durch das reaktivere 1,4-Diiodbenzol (**18a**) ersetzt. Dadurch ließ sich schließlich der Umsatz der LTN-Sequenz auf 96 % steigern (Tabelle 12, Eintrag 1). Bei der Isolierung des Produktes **16aa** stellte sich jedoch heraus, das Triphenylphosphanoxid bei der Reaktion als Nebenprodukt gebildet wurde. Die Abtrennung dieses Nebenprodukts war sehr problematisch, wodurch die Verbindung **16aa** lediglich mit einer Ausbeute von 62 % isoliert werden konnte. Um solch einen erheblichen Ausbeuteverlust bei der Isolierung vorzubeugen, wurde daher eine weitere kurze Optimierungsstudie angehängt, bei der verschiedene alternative triphenylphosphanfreie Katalysatorsysteme untersucht wurden.

		5	1 71 1		<i>,</i>
3.3 Äq.	S N F	3.3 Äq. <i>n</i> -1 -78 °C, 2 H dann: 45 Äq. Zn dann: K<u>ə</u>talysat	BuLi, BuLi, Br ₂ , or/Ligand	S N F	S N N F
	5b	THF, 50 °C, 18 ł	1		16aa
Eintrag	Katal [Ä	ysator .q.]	Liga [Äc	and J.]	NMR-Ausbeute (16aa)
1	Pd(PPh ₃) ₄	0.20	-		96 %
2	Pd(OAc) ₂	0.20	-		35 %
3	Pd(dba) ₂	0.20	-		48 %
4	Pd(dba) ₂	0.20	PCy ₃	0.40	59 %
5	Pd(dba) ₂	0.20	P ^t Bu ₃ HBF ₄	0.40	76 %
6	Pd(dba) ₂	0.20	SPhos	0.40	66 %
7	Pd(dba) ₂	0.20	XPhos	0.40	70 %
8	Pd(dba) ₂	0.10	P ^t Bu₃HBF₄	0.20	33 %
9	Pd(dba) ₂	0.06	P ^t Bu₃HBF₄	0.12	27 %
10	Pd(dba) ₂	0.20	P ^t Bu ₃ HBF ₄	0.24	72 %

 Tabelle 12: Untersuchung alternativer triphenylphosphanfreier Katalysatorsysteme.

Durch den Einsatz von Palladium(II)acetat sowie Palladiumdibenzylidenaceton sank die Ausbeute zunächst auf 35 bzw. 48 % (Eintrag 2&3). Daraus ließ sich schließen, dass für die finale *Negishi*-Kupplung ein Palladium-Phosphankomplex notwendig ist. Durch den Einsatz von Palladiumdibenzylidenaceton in Kombination mit Tricyclohexylphosphan konnte die Ausbeute auf 59 % gesteigert werden (Eintrag 4). Eine weitere Verbesserung der Ausbeute auf 76 % konnte schließlich durch den Einsatz des elektronenreichen und sterisch anspruchsvollen Tri*tert*-butylphosphanliganden erreicht werden (Eintrag 5). Auch der Einsatz der Phos-Liganden SPhos und XPhos lieferte ähnlich gute Ausbeuten von 66 und 70 % (Eintrag 6&7). Im Hinblick auf Ressourcenschonung und Kostenreduzierung wurde gleichzeitig die Menge an Katalysator und Ligand reduziert, wodurch die Ausbeute jedoch auf 33 und 27 % sank (Eintrag 8&9). Allerdings zeigte sich, dass eine alleinige Reduzierung der Menge an Tri*tert*-butylphosphan ohne nennenswerte Ausbeuteverluste möglich war (Eintrag 10).

4.5.3.4 Fazit

Die Optimierungsstudien der beiden Ein-Topf-Reaktionen haben gezeigt, dass beide Methoden zur Darstellung von (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16 geeignet sind (Schema 42, Schema 43). Die LTN-Sequenz liefert jedoch signifikant höhere Ausbeuten als die LBS-Sequenz. Allerdings können bei der Suzuki-basierten Ein-Topf-Reaktion Dibromide eingesetzt werden, wohingegen die LTN-Reaktion nur mit den reaktiveren Diiodiden sehr gute Ausbeuten liefert. Weitere Vorteile der LTN-Sequenz liegen zudem in dem Verzicht einer Base und Wasser, sowie der etwas geringeren Katalysatorbeladung. Aufgrund dessen wurde die LTN-Sequenz zur Synthese weiterer (hetero)arylverbrückter Bis(dithienothiazin)hanteln 16 gewählt, wodurch sieben weitere (hetero)arylverbrückte Dimere 16 synthetisiert werden konnten (Tabelle 13). Als Brückenmoleküle konnten hierbei erfolgreich 1,4- und 1,3-Diiodbenzol (18a bzw. 18c) eingesetzt werden, wobei das 1,3-phenylenverbrückte Dimer 16c mit 31 % etwas schlechtere Ausbeuten lieferte als das 1,4-phenylenverbrückte Dimer 16aa. Zudem konnte das sterisch anspruchsvolle 1,4-Diiod-2,5-dimethylbenzol (18h) erfolgreich für die Darstellung der Bis(dithienothiazin)hantel 16h eingesetzt werden. Des Weiteren war es möglich drei elektronenarme Pyridylbrücken einzuführen (Eintrag 4-6). Dabei lieferte die 2,6-pyridylverbrückte Bis(dithienothiazin)hantel **16j** mit 66 % die höchste Ausbeute. Über den Weg der LTN-Sequenz war es zudem möglich das Dithienothiazintrimer 12 unter Verwendung des zweifach iodierten Dithienothiazins 6a darzustellen. Dabei war die Ausbeute im Vergleich zur in Kapitel 4.5.2 durchgeführten Suzuki-Kupplung jedoch mit 34 % signifikant schlechter.











Schema 43: Optimierte Reaktionsparameter der Lithiierungs-Transmetallierungs-*Negishi*-Sequenz zur Darstellung von (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16.

Tabelle 13: Synthetisierte	(hetero)arylverbrückte	Bis(dithienothiazi	n)hanteln	16 unter	Verwendung der
	Lithiierungs-Transmeta	allierungs-Negishi-	Sequenz.		

Eintrag	(Hetero)aryldiiodid 18	Bis(dithienothiazin)hantel 1	6	Ausbeute
1	اــــــــــــــــــــــــــــــــــــ	$\begin{array}{c} S \\ \searrow \\ N \\ \downarrow \\ F \end{array} \begin{array}{c} S \\ \searrow \\ \downarrow \\ \downarrow$	16aa	62 %
2	الحري 18c	ⁿ hexyl	16c	31 %
3	الحريمان 18h	$S \\ N \\ $	16h	62 %

Eintrag	(Hetero)aryldiiodid 18	Bis(dithienothiazin)hantel 1	6	Ausbeute
4 ^(a)	I → N → I 18i ^(b)	$\begin{array}{c} S \\ \searrow \\ N \\ & & \\$	16i	40 %
5 ^(a)	INI 18i ^(b)	$\begin{array}{c} S \longrightarrow S $	16ii	60 %
6	18j	ⁿ hexyl	16j	66 %
7	$ - \langle - \rangle - - \langle - \rangle - - - - - - - - -$	$\begin{array}{c} S \rightarrow S $	12	34 %

Fortsetzung von Tabelle 13: Synthetisierte (hetero)arylverbrückte Bis(dithienothiazin)hanteln	16
unter Verwendung der Lithiierungs-Transmetallierungs- <i>Negishi</i> -Sequenz.	

6a (a) Katalysatorsystem: 20 mol% Pd(dba)₂, 40 mol% P^tBu₃HBF₄ (b) Synthese erfolgte aus 2,5-Dibrompyridin nach *Meyer-Eppler*.^[97]

4.5.4 Strukturaufklärung

Die (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln **16** wurden mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. ESI-HRMS charakterisiert. Alle Signale der Wasserstoffkerne konnten im ¹H-NMR-Spektrum exakt zugeordnet werden, was am Beispiel von Verbindung **16h** im Folgenden detailliert erläutert wird. Alle verbrückten Hanteln **16** mit Außnahme der 2,5-pyridylverbrückten Hanteln **16i** und **16ii** besitzen ein Inversionszentrum oder eine C₂-Drehachse, wodurch sich die Anzahl der Signale halbiert. Zur Veranschaulichung ist der Lokantensatz von Verbindung **16h** in Abbildung 35 dargestellt.



Abbildung 35: Partieller Lokantensatz inklusive Inversionszentrum (•) von Verbindung 16h.

Die Signale der randständigen Thiophenprotonen H1 und H2 spalten zu je einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von 5.5 Hz auf. Dabei kann das Signal des am C1 gebundenen Protons, aufgrund der direkten Nachbarschaft zum Schwefel, dem tieffeldverschobenem Dublett bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.08 zugeordnet werden. Das Signal des an C3 gebundenen Protons tritt als Singulett mit einer chemischen Verschiebung von δ 6.09 auf. Die Signale der aromatischen Protonen H6/H6' und H7/H7' liegen als zwei Multipletts in einem Bereich von δ 7.28–7.35 vor. Neben den charakteristischen Signalen der aromatischen Protonen des Dithienothiazins **16h** sind zudem im aliphatischen Bereich vier Signale zu erkennen, die den Protonen der Hexylkette zugeordnet werden können. Zudem weist das ¹H-NMR-Spektrum zwei weitere Singuletts auf, die den Protonensignalen der 2,5-Dimethylphenylenbrücke entsprechen. Das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.08 kann dabei dem aromatischen Protonen der Methylgruppe zugeordnet werden (Abbildung 36).



Abbildung 36: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **16h** (aufgenommen in Aceton- d_6 /CS₂ 5:1, 300 MHz, T = 293 K).

Insgesamt betrachtet zeigen die ¹H-NMR-Spektren der (hetero)arylverbrückten Hanteln **16** alle charakteristischen Signale des Dithienothiazin-Grundgerüstes (Tabelle 14). Die zwei Dubletts der endständigen Thiophenprotonen liegen dabei in einem Bereich einer chemischen Verschiebung von δ 6.06–6.15 und δ 6.98–7.20. Das Thiophenproton an der Position H3 bildet ein Singulett aus, welches je nach Verbrückungsmuster zwischen einer chemischen Verschiebung von δ 5.99 bis δ 7.04 zu finden ist. Zudem ist bei allen verbrückten Hanteln **16** der *N*-substituierte Aromat in Form zweier Multipletts in einem Bereich von einer chemischen Verschiebung von δ 7.20–7.62 klar erkennbar.

Verbindung	Brücko	R^1	H1	H2	H3
verbindung	Drucke		[ppm]	[ppm]	[ppm]
16a		″hexyl	7.14 (d, ³ J _{нн} = 5.5 Hz)	6.10 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.37 (s)
16aa		F	6.98 (d, ³ J _{нн} = 5.5 Hz)	6.06 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	7.26 (s)
16b		"hexyl	7.18 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.13 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.46 (s)

Tabelle 14: Vergleich prägnanter ¹H-NMR-Signale der (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln **16** unter Angabe der chemischen Verschiebung, Signalmultiplizität und der Kopplungskonstanten (aufgenommen in Aceton- d_{e}/CS_{2} 5:1, 300 MHz, T = 293 K).

Verbindung	Brücke	R ¹	H1 [ppm]	H2 [ppm]	H3 [ppm]
16c		"hexyl	7.16 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.11 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.42 (s)
16d ^(a)		ⁿ hexyl	7.11 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.10 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.39 (s)
16e ^(b)	{ N' _S /N	ⁿ hexyl	7.13 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.10 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	7.04 (s)
16g ^(b)	N hexyl	ⁿ hexyl	7.16 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.09 (d, ^з J _{нн} = 5.5 Hz)	6.25 (s)
16h		ⁿ hexyl	7.08 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.10 (d, ^з Ј _{НН} = 5.5 Hz)	6.09 (s)
16i	{ N	ⁿ hexyl	7.16 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 5.5 Hz) 7.17 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 5.5 Hz)	6.09 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz) 6.10 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.47 (s) 6.63 (s)
16ii	{ N	F	7.17 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz) 7.18 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.10 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz) 6.11 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.52 (s) 6.65 (s)
16j	N	ⁿ hexyl	7.12 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.10 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.60 (s)
12		ⁿ hexyl	7.12 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	6.08 (d, ³ J _{HH} = 5.5 Hz)	5.99 (s) 6.03 (s)

Fortsetzung von Tabelle 14: Vergleich prägnanter ¹H-NMR-Signale der (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln **16** unter Angabe der chemischen Verschiebung, Signalmultiplizität und der Kopplungskonstanten (aufgenommen in Aceton- d_6 /CS₂ 5:1, 300 MHz, T = 293 K).

(a) 500 MHz (b) 600 MHz.

Bei genauer Betrachtung der chemischen Verschiebungen der Thiophenprotonensignale H1, H2 und H3 im ¹H-NMR-Spektrum fällt auf, dass das Singulett des H3-Protons je nach Art der Verbrückung stark in seiner chemischen Verschiebung variiert. So führt eine elektronenreiche Brücke, wie beispielsweise das Phenothiazin **16g**, zu einer Hochfeldverschiebung des Singuletts. Analog verschiebt sich das Signal ins tiefe Feld, wenn die elektronenarme 2,5-Pyridyl- (**16i** und **16ii**) oder 4,7-Benzothiadiazolylbrücke **16e** eingebaut wird (Abbildung 37). Der gleiche Trend ist darüber hinaus auch beim Vergleich der 1,3-phenylenverbrückten Hantel **16c** und der 2,6-pyridylverbrückten Hantel **16j** zu erkennen. Hier verschiebt sich das Singulett von δ 6.42 zu 6.60. Die zwei Dubletts der Thiophenprotonen H1 und H2 zeigen dagegen für alle verbrückten Hanteln **16** durchgängig ähnliche chemische Verschiebungen.



Abbildung 37: Einfluss der Verbrückung auf die chemische Verschiebung des Protonensignals H3 im 1 H-NMR Spektrum (R = 4-(*n*-Hexyl)-C₆H₄).

Zusätzlich konnten von Verbindung **16h** gelbe Kristalle erhalten werden, wodurch die Struktur der Substanzklasse **16** mittels Kristallstrukturanalyse zweifelsfrei bewiesen werden konnte. Die Verbindung **16h** kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1. Dabei liegen die beiden Dithienothiazineinheiten maximal entgegengesetzt zueinander vor, wodurch sich eine zickzackartige Kristallpackung ergibt. Des Weiteren ist die methylierte Phenylenbrücke aufgrund der sterischen Hinderung der Methylgruppen mit einem Torsionswinkel von 35° zum Dithienothiazingerüst verdrillt. Bei der Betrachtung der Kristallpackung von Verbindung **16h** wird zudem deutlich, dass der Kristall mit einer Dichte von 1.339 g·cm⁻³ eine eher wenig dichte Packung der Moleküle besitzt, wodurch intermolekulare CH- π oder π - π -Wechselwirkungen im Festkörper ausbleiben.



Abbildung 38: rechts: ORTEP-Darstellung der Verbindung 16h. links: Ausschnitt aus der Kristallpackung von 16h.

4.5.5 Elektronische Eigenschaften

Die (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln **16** besitzen aufgrund ihrer verschiedenen Verbrückungsmuster sehr unterschiedliche elektronische Eigenschaften. Die Charakterisierung dieser Eigenschaften erfolgte anhand von cylcovoltammetrischen Messungen sowie durch Absorptions- und Emissionsspektroskopie, deren Ergebnisse in den folgenden Kapiteln detailliert dargestellt werden.

4.5.5.1 Elektrochemische Charakterisierung

Die (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln **16** zeigen, wie die Dithienothiazinmonomere **5**, mehrere chemisch reversible Oxidationsprozesse in ihren jeweiligen Cyclovoltammogrammen. Die erste Oxidation beschreibt dabei für gewöhnlich die Bildung des Radikalkations. Da die Bis(dithienothiazin)hanteln **16** jedoch zwei Dithienothiazineinheiten besitzen, findet an beiden Dithienothiazinen simultan jeweils eine Oxidation zum Radikalkation statt. Insgesamt entsteht somit ein Diradikal-Dikation (Abbildung 39).



Abbildung 39: Mögliche Oxidationen der verbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16.

Bei genauer Betrachtung der ersten Oxidationsprozesse der Hanteln 16 fällt auf, dass sie im Vergleich zum ersten Oxidationsprozess des Monomers 5a etwas verbreitert sind. Mit Hilfe der mathematischen Deconvolution konnte schließlich gezeigt werden, dass der erste Oxidationsprozess aus zwei eng aufeinander folgenden Ein-Elektronen-Oxidationen besteht. Durch die sehr geringe Differenz dieser beiden Potentiale verschmelzen diese augenscheinlich im Cyclovoltammogramm zu einem breiten Oxidationspotential. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass sich die beiden Redoxzentren bei der Erstoxidation einander leicht beeinflussen. Eine auswertbare Trennung dieser beiden Ein-Elektronen-Oxidationen mittels Deconvolution gelang dabei jedoch einzig für die 2,5-pyridylund

4,7-benzothiadiazolylverbrückte Hantel **16i** und **16e**. Zur Veranschaulichung sind nachfolgend exemplarisch die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **16a** und **16i** dargestellt (Abbildung 40).



Abbildung 40: *links*: Vergleich der Cyclovoltammogramme der 1,4-phenylenverbrückten Hantel **16a** (rot) mit dem unsubstituierten Dithienothiazin **5a** (schwarz), *rechts*: Cyclovoltammogramm (blau) und *Deconvolution* (schwarz gestrichelt) der 2,5-pyridylverbrückten Hantel **16i** (aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆]; *v* = 100 mV/s; Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

Des Weiteren weisen alle Bis(dithienothiazin)hanteln **16** ein weiteres Oxidationspotential im Bereich von 0.63 bis 0.80 V auf. Aufgrund des erhöhten Spitzenstroms und der ausgeprägten Verschiebung von Oxidation- und Reduktionspeak zueinander, handelt es sich bei diesem Oxidationsprozess um eine quasi-reversible Zwei-Elektronen-Oxidation. Für eine komplette Übersicht sind alle bestimmten Oxidationspotentiale in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Verbindung	<i>E</i> ₀ ^{0/+1} [V]	<i>E</i> ₀ ^{+1/+2} [V]	<i>E</i> ₀ ^{+2/+3} [V]	<i>E</i> 0 ^{+3/+4} [V]	
5a*	-0.08	0.80	-	-	
10*	-0.13	-0.09	0.8	0	
16a*	-0.	08	0.7	0	
16aa**	-0.09		0.70		
16b**	-0.	14	0.6	3	
16c**	-0.	06	0.7	6	
16d*	-0.	04	0.7	5	

Tabelle 15: Oxidationspotentiale der (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16 imVergleich zum Monomer 5a und Dimer 10.

*aufgenommen am Potentiostat I. **aufgenommen am Potentiostat II.

Verbindung	<i>E</i> ₀ ^{0/+1} [V]	<i>E</i> ₀ ^{+1/+2} [V]	<i>E</i> ₀ ^{+2/+3} [V]	<i>E</i> ₀ ^{+3/+4} [V]
16e*	-0.12	0.00	0.72	
16g**	-0.11	0.71	0.83	
16h*	-0.	08	0.76	
16i**	-0.09	0.00	0.75	
16ii**	-0.	06	0.80	
16j**	-0.	06	0.75	

Fortsetzung von Tabelle15: Oxidationspotentiale der (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16.

*aufgenommen am Potentiostat I. **aufgenommen am Potentiostat II.

Zusätzlich wurden von allen verbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln **16** das erste Oxidationspotential auf *Nernst*sche Reversibilität untersucht. Die Bestimmung des *Nernst*-Verhaltens erfolgte durch Vergleich der Peakpotential-Differenzen (ΔE_p) von Standard (Ferrocen oder Decamethylferrocen) und Hantel **16**. Tritt dabei für die untersuchte Hantel **16** eine Peakdifferenz auf, die kleiner oder gleich der Differenz der Peakpotentiale von Ferrocen bzw. Decamethylferrocen ist, so handelt es sich bei dem untersuchten Oxidationspotential um ein *Nernst*-reversibles Potential.

Für gewöhnlich beträgt die Peakdifferenz für Ferrocen 59 mV (bei 25 °C),^[98] jedoch verschiebt sich in einigen Fällen das Oxidationspotential des Standards aufgrund *ohm*scher Verluste zunehmend in Richtung Quasireversibilität.^[99] Um einer solchen Verfälschung entgegenzuwirken, wurden die Peakdifferenzen von Ferrocen und Decamethylferrocen eigens nochmal bestimmt. Dafür wurde die Differenz des Peakpotentials gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen. Der y-Achsenabschnitt der Geraden kann anschließend als die Differenz der Peakpotentiale ΔE_p bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0 mV/s angesehen werden.

Da die Cyclovoltammetriemessungen an zwei verschiedenen Potentiostaten durchgeführt wurden, mussten für die Bestimmung des *Nernst*-Verhaltens für jeden Potentiostaten separat die Peakdifferenz von Ferrocen und Decamethylferrocen bestimmt werden. Die Ermittlung der Peakdifferenzen für den Potentiostaten I übernahm im Vorfeld bereits *Arno Schneeweis*. Dabei ermittelte er eine Peakdifferenz für Ferrocen von 74 mV und für Decamethylferrocen von 71 mV.^[100] An dem Potentiostaten II ergaben sich schließlich Peakdifferenzen von 115 mV für Ferrocen und 81 mV für Decamethylferrocen (Abbildung 41).



Abbildung 41: Auftragung der Differenzen der Peakpotentiale (ΔE_p) gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit bei Verwendung des Potentiostat II (Ferrocen: $\Delta E_p = 9.9 \text{ mV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{v}^{1/2} + \frac{115 \text{ mV}}{115 \text{ mV}}$ (R² = 0.99); Decamethylferrocen: $\Delta E_p = 6.9 \text{ mV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{v}^{1/2} + \frac{81 \text{ mV}}{12}$ (R² = 0.99)).



Abbildung 42: Auftragung der Differenzen der Peakpotentiale (Δ*E*_p) gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit für die erste Oxidation ausgewählter Bis(dithienothiazin)hanteln (*v* = 100, 250, 500 und 1000 mV/s; **16a** ΔE_p = 5.30 mV^{1/2}s^{-1/2}v^{1/2} + 100 mV (R² = 0.93); **16b** ΔE_p = 5.22 mV^{1/2}s^{-1/2}v^{1/2} + 137 mV (R² = 0.95); **16c** ΔE_p = 4.99 mV^{1/2}s^{-1/2}v^{1/2} + 102 mV (R² = 1.00); **16d** ΔE_p = 2.60 mV^{1/2}s^{-1/2}v^{1/2} + 99 mV (R² = 0.91); **16e** ΔE_p = 3.74 mV^{1/2}s^{-1/2}v^{1/2} + 44 mV (R² = 0.98); **16g** ΔE_p = 4.66 mV^{1/2}s^{-1/2}v^{1/2} + 51 mV (R² = 0.94); **16h** ΔE_p = 5.53 mV^{1/2}s^{-1/2}v^{1/2} + 87 mV (R² = 0.99); **16i** ΔE_p = 4.81 mV^{1/2}s^{-1/2}v^{1/2} + 135 mV (R² = 0.99); **16i** ΔE_p = 4.44 mV^{1/2}s^{-1/2}v^{1/2} + 115 mV (R² = 1.00)).

Betrachtet man die Peakdifferenzen der ersten Oxidation der Bis(dithienothiazin)hanteln **16** bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0 mV/s so ist erkennbar, dass nur die erste Oxidation

der Verbindungen **16e** und **16g** *Nernst*-Verhalten aufweist. Bei allen anderen Bis(dithienothiazin)hanteln **16** sind die Peakdifferenzen der ersten Oxidation größer als die von Decamethylferrocen. Somit handelt es sich nach dieser Betrachtung um quasi-reversible Elektronentransferprozesse. Da jedoch bereits zu Beginn des Kapitels gezeigt werden konnte, dass es sich bei dem ersten Oxidationsprozess um zwei stark überlappenden Ein-Elektronen-Oxidationen handelt, ist es zudem denkbar, dass die berechneten Peakdifferenzen zu einem verzerrten Bild bezüglich des *Nernst*-Verhaltens führen. Zur Bestätigung dieser Hypothese wären daher weitere tiefergehende cyclovoltammetrische Studien notwenidig.

4.5.5.2 Absorptions- und Emissionseigenschaften

Die (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln **16** sind mit Ausnahme der benzothiadiazolylverbrückten Hantel **16e**, gelbe bis rote Feststoffe, die in Lösung und im Festkörper fluoreszieren. Die benzothiadiazolylverbrückte Hantel **16e** liegt dagegen als dunkelgrüner Feststoff vor, der weder in Lösung noch im Festkörper fluoresziert.



Abbildung 43: Augenscheinliche Wahrnehmung der Absorptions- und Emissionseigenschaften der Bis(dithienothiazin)hanteln **16** in Dichlormethan (*Oben*: Tageslicht, *Unten*: UV-Lampe λ_{exc} = 365 nm; T = 293 K, $c(16) = 10^{-6}$ M).

Die photophysikalische Charakterisierung, der Bis(dithienothiazin)hanteln **16** erfolgte zunächst durch Absorptions- und Emissionsspektroskopie in Lösung, wobei insbesondere der Einfluss des Verbrückungsmusters sowie der elektronischen Struktur der verschiedenen Brücken auf das System untersucht werden sollte. Die charakteristischen Absorptions- und Emissionsdaten aller synthetisierten Hanteln **16** sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Verbindung	λ _{max(abs)} ^(a) [nm] (ε [l·mol⁻¹·cm⁻¹])	λ _{max(em)} ^(b) [nm]	Stokes-Verschiebung ^(c) $\Delta \widetilde{ u}$ [cm ⁻¹]
16a	318 (39400), 375sh (11000) 459 (13500)	636	6100
16aa	317 (34900),374sh (10600) 457 (12900)	626	5900
16b	320 (41900), 382sh (11900) 444 (12900)	630	6600
16c	288 (51500), 360sh (7900) 426 (6600)	594	6600

 Tabelle 16: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16.

(a) aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, $c(16) = 10^{-5}$ M. (b) aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, $c(16) = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = 470$ nm. (c) $\Delta \tilde{\nu} = \lambda_{max(abs)}^{-1} - \lambda_{max(em)}^{-1}$.

Verbindung	λ _{max(abs)} ^(a) [nm] (ε [l·mol⁻¹·cm⁻¹])	λ _{max(em)} ^(b) [nm]	Stokes-Verschiebung ^(c) $\Delta \widetilde{ u}$ [cm ⁻¹]
16d	292 (72600), 370sh (11700) 433 (11500)	609	6700
16e	294 (30300), 363 (20200) 622 (14900)	-	-
16g	292 (54300), 359sh (15300) 432 (14100)	581	5900
16h	292 (34700), 364sh (10100) 419sh (7800)	614	7600
16i	324 (40300), 386sh (10100) 485 (14900)	673	5800
16 ii	323 (34300), 379sh (9100) 481 (13900)	666	5800
16j	312 (42800), 375 (8700) 453 (10100)	631	6200

Fortsetzung von Tabelle 16: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16.

(a) aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, $c(16) = 10^{-5}$ M. (b) aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, $c(16) = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = 470$ nm. (c) $\Delta \tilde{\nu} = \lambda_{max(abs)}^{-1} - \lambda_{max(em)}^{-1}$.

Alle Bis(dithienothiazin)hanteln 16 weisen drei Absorptionsmaxima auf, wobei die beiden kurzwelligen Maxima für alle Hanteln 16 in ähnlichen Bereichen liegen. So liegt die kürzestwellige Absorptionsbande als absolutes Maximum in einem Bereich von 288–324 nm, wohingegen die zweite Absorptionsbande lediglich als Schulter in einem Bereich von 359-386 nm wiederzufinden ist. Die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums ist dagegen stark abhängig von der eingesetzten Brücke. So hat die 2,5-dimethyl-1,4-phenylenverbrückte Hantel 16h ihr längstwelliges Absorptionsmaximum bei 419 nm, während die benzothiadiazolylverbrückten Hantel 16e mit 622 nm ein deutlich rotverschobenes Maximum Zudem sind die längstwelligen Absorptionsmaxima aller synthetisierten besitzt. Bis(dithienothiazin)hanteln **16** aufgrund des ausgedehnteren π -Elektronensystems im Vergleich zum längstwelligen Maximum des Dithienothiazinmonomers 5a bathochrom verschoben.

Des Weiteren konnte für die Bis(dithienothiazin)hanteln **16**, wie bereits bei den Dithienothiazinoligomeren **10** und **12**, eine gelbe bis rote Fluoreszenz in Lösung detektiert werden. Da die Fluoreszenzintensität der Hanteln **16** jedoch nur sehr schwach ausgeprägt ist, war eine Bestimmung der relativen Fluoreszenzquantenausbeute nicht möglich.

Insgesamt variieren die ermittelten Emissionsmaxima zwischen 581 nm für Verbindung **16g** und 673 nm für Verbindung **16i**. Im Vergleich zum Dimer **10**, dessen Emissionsmaximum bei 631 nm liegt, führte somit die Einführung der 2,5-Pyridylbrücke zu einer tiefen Rotverschiebung des Emissionsmaximums.

Darüber hinaus zeigte sich, dass die Lage der Emissionsmaxima sowohl vom Verbrückungsmuster (Abbildung 44) als auch von der elektronischen Struktur der Brücke (Abbildung 45) beeinflusst wird. So verschiebt sich das Emissionsmaximum hypsochrom, wenn anstatt einer 1,4-Phenylen- (**16a**) eine 1,3-Phenylenverbrückung (**16c**) vorliegt. Mit der Einführung eines dritten Dithienothiazins durch die Verwendung der 1,3,5-Phenylenbrücke (**16d**) verschiebt sich das Emissionsmaximum im Vergleich zu **16c** wieder leicht bathochrom. Diese Rotverschiebung ist dabei auf ein ausgedehnteres π -Elektronensystem, welches durch die zusätzliche Dithienothiazineinheit entsteht, zurückzuführen. Daneben wird durch die Einführung einer 4,4'-Biphenylenbrücke **16b** die Lage des Emissionsmaximums im Vergleich zu **1**,4-phenylenverbrückten Hantel **16a** nicht beeinflusst.



Abbildung 44: Vergleich der Absorptions- und Emissionspektren von Verbindung **16a-d** in Abhängigkeit des Verknüpfungsmusters (Absorptionsspektren: aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, $c(16) = 10^{-5}$ M; Emissionsspektren: aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, $c(16) = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = 470$ nm).

Darüber hinaus ist ein direkter Zusammenhang zwischen der π -Elektronendichte der Brücke und der Lage des Absorptions- und Emissionsmaximums erkennbar. Je elektronenärmer die eingesetzte Brücke, desto mehr wird das Absorptions- sowie das Emissionsmaximum in der Reihenfolge **16g**<**16a**<**16i**<**16e** bathochrom verschoben (Abbildung 45). Grund für die Rotverschiebung ist neben des ausgeprägten delokalisierten π -Systems, vor allem die zusätzliche Ausbildung eines *Push-Pull*-Systems durch die Einführung der elektronenarmen Pyridyl- oder Benzothiadiazolylbrücke. Am intensivsten ist dieser *Push-Pull*-Effekt bei der benzothiadiazolylverbrückten Hantel **16e** ausgeprägt, was durch das extrem bathochrom verschobene Absorptionsmaximum und der daraus resultierenden tiefblauen Farbe in Lösung sichtbar wird.



Abbildung 45: Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen 16g, 16a, 16i und 16e in Abhängigkeit des elektronischen Charakters der Brücke (Absorptionsspektren: aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, c(16) = 10⁻⁵ M; Emissionsspektren: aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, c(16) = 10⁻⁶ M, λ_{exc} = 470 nm).

4.5.5.3 Festkörperfluoreszenz

Neben der Fluoreszenz in Lösung weisen die verbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln **16**, mit Ausnahme von **16e**, zusätzlich eine gelbe bis rote Fluoreszenz im Festkörper auf. Dabei besitzen alle Feststoffe eine ähnliche augenscheinliche Emissionsfarbe wie in Lösung.



Abbildung 46: Augenscheinliche Festkörperfluoreszenz der Bis(dithienothiazin)hanteln **16** (*Oben*: Tageslicht, *Unten*: UV-Lampe λ_{exc} = 365 nm).

Die Aufnahme von Festkörperemissionsspektren erfolgte exemplarisch an Verbindung **16a** und **16ii**, da von diesen beiden Derivaten genügend Substanz für die Messungen zur Verfügung stand. Für die 1,4-phenylenverbrückte Hantel **16a** konnte ein Emissionsmaximum von 595 nm und für die 2,5-pyridylverbrückte Hantel **16ii** ein Maximum von 684 nm ermittelt werden (Abbildung 47).



Abbildung 47: Vergleich der Festkörperfluoreszenzspektren von Verbindung 16a und 16ii (λ_{exc} (16a) = 400 nm, λ_{exc} (16ii) = 425 nm).

Im Vergleich zu den Emissionsmaxima in Lösung ist das Emissionsmaximum von Verbindung **16a** um rund 1000 cm⁻¹ hypsochrom verschoben. Dagegen tritt bei Verbindung **16ii** eine geringe bathochrome Verschiebung von 395 cm⁻¹ im Vergleich zur Emission in Lösung auf.

4.5.5.4 Emissionssolvatochromie von Verbindung 16a und 16i

Bei der Untersuchung der Emissionseigenschaften stellte sich heraus, dass die Emission einzelner Bis(dithienothiazin)hanteln **16** von der Solvenspolarität abhängig ist. Mit steigender Polarität des Lösungsmittels wurde dabei für die Verbindung **16a** und **16i** eine Rotverschiebung der Emission beobachtet (Abbildung 48).



Abbildung 48: Fluoreszenzlösungen von Verbindung 16a (*oben*) und 16i (*unten*) in verschiedenen Lösungsmitteln (aufgenommen bei T =293 K, λ_{exc} = 356 nm, c(16) = 10⁻⁶ M; v.l.n.r. Cyclohexan, Toluol, 1,4-Dioxan, Chloroform, Et₂O, EtOAc, THF, CH₂Cl₂, Aceton).

Um ein besseres Verständnis über die Natur des angeregten Zustandes zu erhalten, wurde von Verbindung **16a** und **16i** je eine Solvatochromiestudie durchgeführt. Dazu wurden die

Allgemeiner Teil

Absorptions- und Emissionseigenschaften in sieben verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität bestimmt (Tabelle 17). Die Auswahl geeigneter Lösungsmittel erfolgte hierbei auf Basis der $E_{\tau}(30)$ Werte nach Reichardt.^[62]

	16a			16i		
Lösungs- mittel	λ _{max(abs)} ^(a) [nm] (ε [l·mol⁻¹·cm⁻¹])	λ _{max(em)} ^(b) [nm]	$\Delta \widetilde{ u}^{(c)}$ [cm ⁻¹]	λ _{max(abs)} ^(a) [nm] (ε [I·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])	λ _{max(em)} ^(b) [nm]	$\Delta \widetilde{ u}^{(c)}$ [cm ⁻¹]
Cyclohexan	453 (12900)	554	4000	479 (15100)	576	3500
Toluol	462 (13700)	584	4500	486 (14300)	617	4400
Chloroform	459 (13400)	610	5400	485 (14400)	648	5200
Ethylacetat	455 (12900)	616	5700	477 (14000)	652	5600
Tetra- hydrofuran	458 (13300)	623	5800	481 (14900)	657	5600
Dichlor- methan	459 (13500)	637	6100	485 (14900)	673	5800
Aceton	457 (13000)	652	6500	476 (14500)	687	6500

Tabelle 17: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionsmaxima, Extinktionskoeffizienten und *Stokes*-Verschiebung $\Delta \tilde{v}$ der Verbindungen **16a** und **16i** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

(a) T = 293 K, $c(16) = 10^{-5}$ M (b) T = 293 K, $c(16) = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = 470$ nm (c) $\Delta \tilde{\nu} = \lambda_{max(abs)}^{-1} - \lambda_{max(em)}^{-1}$.

Sowohl für Verbindung **16a** als auch für Verbindung **16i** wird die Lage der Absorptionsmaxima durch die Polarität der Lösungsmittel nicht beeinflusst. Dagegen weisen beide verbrückten Hanteln eine positive Emissionssolvatochromie auf, wobei Verbindung **16i** eine insgesamt rotverschobenere Solvatochromie zeigt. Bei der 1,4-phenylverbrückten Hantel **16a** liegt das Emissionsmaximum im unpolaren Cyclohexan bei 554 nm und verschiebt sich zu 652 nm in Aceton. Dadurch ergibt sich eine solvatochrome Verschiebung von 2700 cm⁻¹. Bei der 2,5-pyridylverbrückten Hantel **16i** konnten dagegen Emissionsmaxima von 576 nm (Cyclohexan) bis zu 687 nm (Aceton) ermittelt werden, wodurch sich eine solvatochrome Verschiebung von 2800 cm⁻¹ ergab.




Bei der Quantifizierung der beobachteten Emissionssolvatochromie stellt das Dipolmoment eine signifikante Kenngröße dar. Denn je größer die Änderung des Dipolmoments beim Übergang des Grundzustandes in den angeregten Zustand, desto ausgeprägter ist die Emissionssolvatochromie.^[61] Die Bestimmung dieser Dipolmomentsänderung $\Delta \mu$ erfolgt dabei dem Modell von Lippert und Mataga.^[63] Dazu wurde zunächst nach die lösungsmittelabhängige Stokes-Verschiebung gegen die Orientierungspolarisierbarkeit Δf aufgetragen (Abbildung 50). Die Orientierungspolarisierbarkeit Δf wurde dabei nach

$$\Delta f = \frac{\varepsilon_r - 1}{2\varepsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \tag{1}$$

aus der Permittivität ε_r und dem Brechungsindex n_D^{20} des jeweiligen Lösungsmittels berechnet.



Abbildung 50: Auftragung der lösungsmittelabhängigen *Stokes*-Verschiebung von **16a** und **16i** gegen die Orientierungspolarisierbarkeit Δf (n = 7, R²(**16a**) = 0.97, R²(**16i**) = 0.94).

Anschließend erfolgt die Berechnung der Änderung des Dipolmoments $\Delta \mu$ mit Hilfe der *Lippert-Mataga*-Gleichung.

$$\tilde{v}_a - \tilde{v}_f = \frac{2\Delta f}{4\pi\varepsilon_0 h c a^3} \left(\mu_E - \mu_G\right)^2 + const$$
⁽²⁾

Neben den verschiedenen Naturkonstanten wird zudem der Radius α der Lösungsmittelkavität, die vom Molekül eingenommen wird, benötigt. Bei stäbchenartigen Molekülen, bei denen sich das Dipolmoment über das gesamte Molekül erstreckt, kann dabei in der Regel der Onsager-Radius verwendet werden, welcher durch die berechnete DFT-optimierte Geometrie des Grundzustandes abgeschätzt wird. Bei den verbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16 kann dieser Ansatz jedoch nicht direkt angewendet werden. So zeigte sich anhand von HOMO-LUMO Betrachtungen (siehe Kapitel 4.5.5.6), dass die Hanteln **16** aufgrund ihres Inversionszentrums, eine Art doppeltes Dipolmoment im Molekül vorliegt. Um sicherzustellen, dass der berechnete Onsager-Radius dennoch eine sinnvolle Näherung für den Radius der Lösungsmittelkavität widerspiegelt, wurden zudem zwei graphische Abschätzungen aus den geometrieoptimierten Strukturen durchgeführt (Tabelle 18).

Tabelle 18: Vergleich möglicher graphischer Abschätzungen des Dipolmomentradius' a aus dergeometrieoptimierten Struktur mit dem theoretisch berechneten Onsager-Radius' α (B3LYP/6-31G,PCM = CH₂Cl₂).

		$\begin{array}{c} S \rightarrow S \rightarrow S \\ \hline N \\ \hline N \\ \hline R \end{array} \begin{array}{c} S \rightarrow S \\ \hline S \rightarrow S \\ \hline S \rightarrow S \\ \hline $	$\begin{array}{c} \begin{array}{c} S \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ $
16a	X = C	d = 19.42 Å (<i>a</i> = 9.71 Å)	d = 11.16 Å (<i>a</i> = 5.58 Å)
16i	X = N	d = 19.25 Å (<i>a</i> = 9.63 Å)	d = 11.09 Å (<i>a</i> = 5.55 Å)
		Onsager $\begin{array}{c} \mathbf{16a} & \alpha \\ \mathbf{16i} & \alpha \end{array}$	= 7.20 Å = 7.42 Å

Beim Vergleich wird deutlich, dass der berechnete *Onsager*-Radius eine gute Näherung des Dipolmomentradius' darstellt. Somit ergibt sich, nach Anwendung der *Lippert-Mataga*-Gleichung mit den in Tabelle 18 angegebenen *Onsager*-Radien, ein Wert für die Änderung des Dipolmoments von $\Delta \mu$ = 17.3 D (5.77·10⁻²⁹ C·m) für Verbindung **16a** und $\Delta \mu$ = 18.9 D (6.30·10⁻²⁹ C·m) für Verbindung **16i**. Diese relativ großen Werte zeigen, dass die Verbindungen **16a** und **16i** einen Donor-Acceptor-Charakter besitzen.

4.5.5.5 Halochromie von Verbindung 16e

Neben der Bestimmung von Dipolmomentsänderungen mittels Emissionsspektroskopie kann die Absorptions- und Emissionsspektroskopie außerdem für die Bestimmung von p*K*s-Werten herangezogen werden.^[101] Dabei wird die zu untersuchende Substanz protoniert, wodurch eine signifikante Änderung der Lage der Absorptionsbanden oder eine Löschung der Fluoreszenz induziert wird. Bei der qualitativen Untersuchung des halochromen Verhaltens der Bis(dithienothiazin)hanteln **16** stellte sich heraus, dass sich die Absorptionseigenschaften von Verbindung **16e** bei Protonierung stark ändern (Abbildung 51). Zudem ist es möglich die protonierte Spezies **16eH**⁺ durch Zugabe von Triethylamin reversibel wieder in die nicht protonierte Form zu überführen.



Abbildung 51: Augenscheinlicher Farbeindruck einer Dichlormethanlösung von Verbindung **16e** vor (*links*) und nach (*rechts*) Zugabe von Trifluoressigsäure (T = 293 K, $c(16e) = 10^{-6}$ M).

Ist die Reversibilität der Protonierung in Kombination mit einer augenscheinlichen Änderung des Farbeindrucks gegeben, so kann anschließend der p*K*s-Wert durch ein einfaches Titrationsexperiment mit Trifluoressigsäure (TFA) bestimmt werden.^[102] Dabei wird Trifluoressigsäure als Protonierungsquelle verwendet, da sie als starke Säure in organischen Lösungsmitteln vollständig dissoziiert vorliegt.



Abbildung 52: Absorptionsspektren von Verbindung **16e** unter Zugabe von unterschiedlichen Konzentrationen an Trifluoressigsäure (aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, $c(16e) = 10^{-5}$ M).

Für die Bestimmung des pKs-Wertes wurden unter kontinuierlicher Zugabe von Trifluoressigsäure Absorptionsspektren in einem pH-Bereich von 2.00 bis 2.98 aufgenommen. Dabei ist zu beobachten, dass durch die Zugabe von TFA das Absorptionsmaximum der unprotonierten Spezies 16e bei 372 nm abnimmt und gleichzeitig ein neues Absorptionsmaximum bei 501 nm entsteht, dass der protonierten Spezies 16eH⁺ zugeordnet werden kann. Daneben ist der charakteristische isosbestische Punkt bei 401 nm klar zu erkennen. Da sich das Absorptionsspektrum bei der Protonierung in vielen weiteren Bereichen ändert, wurden zudem zur Vollständigkeit Differenzspektren angefertigt, um eine exakte Zuordnung der entstehenden und abnehmenden Maxima zu gewährleisten (Abbildung 53).



Abbildung 53: Differenzspektren von Verbindung 16e bei unterschiedlichen Konzentrationen an Trifluoressigsäure.

Die isosbestischen Punkte in den Differenzspektren lassen eindeutig erkennen, dass zwischen der nicht-protonierten und protonierten Spezies **16e** und **16eH**⁺ ein assoziatives Gleichgewicht ohne Zwischenstufen vorliegt. Die Ermittlung des p*K*s-Wertes von Verbindung **16e** erfolgte anschließend über die Bestimmung des Halbäquivalenzpunktes durch Auftragung des pH-Wertes gegen die Absorptionsintensität bei 372 nm für die nicht-protonierte Spezies **16e** und bei 501 nm für die protonierte Spezies **16eH**⁺ (Abbildung 54).



Abbildung 54: Auftragung der Absorptionsintensität der nicht-protonierten Spezies 16e bei 372 nm und der protonierten Spezies 16eH⁺ bei 501 nm gegen den pH-Wert zur Bestimmung des Halbäquivalenzpunktes pH = pKs.

Auf Basis des ermittelten Halbäquivalenzpunktes ergab sich schließlich für die benzothiadiazolylverbrückte Hantel **16e** ein p*K*s-Wert von 2.17. Zum Vergleich besitzt das unsubstituierte 2,1,3-Benzothiadiazol mit -4.5 einen wesentlich kleineren p*K*s-Wert und womit Verbindung **16e** eine schwächer Säure als das freie 2,1,3-Benzothiadiazol ist.^[103]

4.5.5.6 Quantenchemische Betrachtung

Zusätzlich zu den experimentell ermittelten elektronischen Eigenschaften wurden theoretische DFT- und TD-DFT-Berechnungen durchgeführt, um ein tieferes Verständnis über die beobachteten Absorptionsund Emissionseigenschaften der verbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16 zu erhalten. Dazu wurde zunächst die Molekülgeometrie des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes unter Verwendung von Gaussian 09[88] mit dem B3LYP-Funktional^[85a, 104] und dem Pople 6-31G Basissatz^[86] optimiert. Da die Absorptions- und Emissionsspektren in Dichlormethan durchgeführt wurden, wurde das polarisierbare Kontinuumsmodell (polarizable continuum model, PCM)^[87] mit Dichlormethan als Lösungsmittel angewendet. Anschließend wurden TD-DFT-Rechnungen durchgeführt, um das Absorptions- und Emissionsverhalten der synthetisierten (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16 zu erklären und mit den experimentell ermittelten Daten zu vergleichen (Tabelle 19).

Tabelle 19: TD-DFT-Berechnungen (B3LYP/6-31G, PCM = CH ₂ Cl ₂) der Absorptionsmaxima der
(hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16.

	Brücke	R ¹	Exp. λ _{max(abs)} [nm]	Ber. λ _{max(abs)} [nm]	Dominante Orbitalbeiträge (Anteil/ %)	Oszillator- stärke <i>f</i>
16a		ⁿ hexyl	459 375sh 318	495 372 337 329	HOMO→LUMO (95) HOMO-1→LUMO+1 (50) HOMO-2→LUMO (74) HOMO→LUMO+2 (26)	0.450 0.096 0.882 0.226
16aa		F	457 374sh 317	500 374 343 332	HOMO→LUMO (95) HOMO-1→LUMO+1 (48) HOMO→LUMO+2 (46) HOMO-2→LUMO (74) HOMO-1→LUMO+1 (30)	0.515 0.100 0.880 0.135
16b		ⁿ hexyl	444 382sh 320	489 388 348	HOMO→LUMO (92) HOMO-1→LUMO+1 (70) HOMO-2→LUMO (82)	0.566 0.081 1.369
16c		ⁿ hexyl	426 360sh 288	445 439 354 288	HOMO-1→LUMO (77) HOMO→LUMO (77) HOMO→LUMO+2 (54) HOMO-3→LUMO (65)	0.131 0.047 0.061 1.256
16d		ⁿ hexyl	433 370sh 292	460 452 376 315	HOMO→LUMO (72) HOMO-1→LUMO+1 (42) HOMO-2→LUMO+1 (26) HOMO-1→LUMO+2 (65) HOMO-2→LUMO+4 (50)	0.148 0.147 0.011 0.011
16e ^(a)		ⁿ hexyl	622 363 294	558 336 290	HOMO→LUMO (92) HOMO→LUMO+1 (56) HOMO→LUMO+3 (29)	0.536 0.184 0.404
16g	N hexyl	ⁿ hexyl	432 359sh 292	463 403 356 339 302	HOMO→LUMO (90) HOMO-2→LUMO (58) HOMO→LUMO+2 (40) HOMO-2→LUMO+1 (90) HOMO-4→LUMO (70)	0.593 0.162 0.087 0.102 0.565
16h		ⁿ hexyl	419sh 364sh 292	444 373 310 298	HOMO→LUMO (92) HOMO-1→LUMO+1 (52) HOMO→LUMO+2 (39) HOMO-2→LUMO (87) HOMO→LUMO+8 (52)	0.252 0.056 0.930 0.060

(a) BHandHLYP/6-31G.

	Brücke	R ¹	Exp. λ _{max(abs)} [nm]	Ber. λ _{max(abs)} [nm]	Dominante Orbitalbeiträge (Anteil/ %)	Oszillator- stärke <i>f</i>
16i	{ <mark>N</mark>	ⁿ hexyl	485 386sh 324	538 346 343	HOMO-LUMO (98) HOMO-2→LUMO (50) HOMO-2→LUMO (44) HOMO-1→LUMO+2 (35)	0.448 0.550 0.605
16ii	{ N	F	481 379sh 323	525 377 345	HOMO→LUMO (98) HOMO→LUMO+2 (42) HOMO-2→LUMO (85)	0.480 0.070 0.950
16j	N	ⁿ hexyl	453 375 312	484 360 317	HOMO→LUMO+1 (58) HOMO-1→LUMO (39) HOMO→LUMO+2 (52) HOMO-2→LUMO+1 (79)	0.167 0.053 0.591

Fortsetzung von Tabelle 19: TD-DFT-Berechnungen (B3LYP/6-31G, PCM = CH₂Cl₂) der Absorptionsmaxima der (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln **16**.

Bei der Betrachtung der Kohn-Sham-Grenzorbitale wird deutlich, dass die Koeffizientendichte im HOMO hauptsächlich auf den Dithienothiazingerüsten lokalisiert und nur ein geringer Anteil auf den Brückenfragmenten wiederzufinden ist. Dagegen verschiebt sich die Koeffizientendichte im LUMO hin zum zentralen Brückenfragment (Abbildung 55). Zusätzlich ist im LUMO weiterhin Koeffizientendichte auf den inneren anellierten Thiophenen der äußeren Dithienothiazine lokalisiert, wodurch eine ausreichende Überlappung der beiden Orbitale gewährleistet ist (Abbildung 55). Die unterschiedliche Verteilung der Koeffizientendichte im HOMO und LUMO ist für Verbindung 16e am stärksten ausgeprägt, da durch die Einführung der elektronenarmen Benzothiadiazolbrücke ein starkes Donor-Acceptor-System generiert wurde. Demzufolge kann hier von einem Charge-Transfer-Charakter der HOMO-LUMO-Übergänge gesprochen werden. Alle weiteren Bis(dithienothiazin)hanteln 16 zeigen eine ähnliche, aber nicht ganz so deutliche Verschiebung der Koeffizientendichte vom HOMO zum LUMO, was gleichwohl für einen ausgeprägten Ladungstransfercharakter des angeregten Zustands spricht. Dieser Charge-Transfer-Charakter steht zudem in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Emissionssolvatochromie von Verbindung 16a und 16i (vgl. Kapitel 4.5.5.4).



Abbildung 55: DFT-berechnete (B3LYP/6-31G) Kohn-Sham-Grenzorbitale der verbrückten Hanteln 16g, 16a, 16i und 16e.

Zur Untermauerung der gemessenen Fluoreszenzdaten der verbrückten Hanteln **16** wurden ebenfalls TD-DFT-Rechnungen durchgeführt. Für die Bestimmung der theoretischen Emissionsmaxima wurden dabei ausschließlich die berechneten Energien für S₁ verwendet, da nach der Regel von *Kasha* Fluoreszenz immer aus dem niedrigsten angeregten Zustand erfolgt. Insgesamt weisen alle berechneten Emissionsmaxima eine besonders gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten auf (Tabelle 20). Einzig für Verbindung **16c** ist das berechnete Emissionsmaximum etwas stärker bathochrom verschoben als bei den anderen verbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln **16**.

Verbindung	Brücke	R^1	Exp. λ _{max(em)} ^(a) [nm]	Ber. $\lambda_{\max(em)}$ [nm]
16a		ⁿ hexyl	636	646
16aa		F	626	638
16b		ⁿ hexyl	630	639
16c		ⁿ hexyl	594	634
16d		ⁿ hexyl	609	606
16g	S N hexyl	ⁿ hexyl	581	589
16h		"hexyl	614	621
16i	{ N	ⁿ hexyl	673	689
16ii	{ N	F	666	672
16j	N,	ⁿ hexyl	631	626

Tabelle 20: TD-DFT-Berechnungen (B3LYP/6-31G, PCM = CH ₂ Cl ₂) der Emissionsmaxima der
(hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16.

(a) aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, $c(16) = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = 470$ nm.

4.5.5.7 Bestimmung der optischen Bandlücken $\Delta E_{opt(HOMO-LUMO)}$

Abschließend wurden die (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln **16** zusätzlich auf ihren möglichen Einsatz als Lochtransportmaterialen hin untersucht. Dazu wurden die HOMOund LUMO-Energieniveaus und die optischen Bandlücken ΔE_{opt} der Bis(dithienothiazin)hanteln **16** aus den experimentell erhaltenen Daten bestimmt (s. Kapitel 4.4.5.3).

	längstwelliges λ _{max(abs)} ^(a) [nm] (ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])	λ _{max(em)} ^(b) [nm]	E0 ^{0/+1(c)} [V]	E _{HOMO} ^(d) [eV]	$\Delta E_{ m opt(HOMO-LUMO)} \ (E_{0-0})^{ m (e)} \ [eV (nm)]$	Е _{LUMO} (f) [eV]
16a	459 (13500)	636	-0.11	-4.69	2.25 (551)	-2.44
16b	444 (12900)	630	-0.15	-4.65	2.31 (537)	-2.34
16c	426 (6600)	594	-0.06	-4.74	2.38 (520)	-2.36
16d	433 (11500)	609	-0.04	-4.76	2.33 (532)	-2.43
16e	622 (14900)	-	-0.12	-4.68	-	-
16g	432 (14100)	581	-0.11	-4.69	2.42 (513)	-2.27
16h	419sh (7800)	614	-0.08	-4.72	2.30 (538)	-2.42
16i	485 (14900)	673	-0.09	-4.71	2.13 (582)	-2.58
16j	453 (10100)	631	-0.06	-4.74	2.25 (551)	-2.49

Tabelle 21: Bestimmung der optischen Bandlücke $\Delta E_{opt(HOMO-LUMO}$ von ausgewählten
(hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln **16**.

(a) aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c*(**16**) = 10⁻⁵ M (b) aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c*(**16**) = 10⁻⁶ M, λ_{exc} = 470 nm (c) aufgenommen in CH₂Cl₂, referenziert zum internen Standard Decamethylferrocen *E*₀ = -552 mV^[84] [vs. Ferrocen *E*₀(Fc/Fc⁺) = 0 V] (d) *E*_{HOMO} = -(*E*₀^{0/+1} + 4.8 eV)^[90] (e) *E*₀₋₀ wurde aus dem Schnittpunkt der normierten Absorptions- und Emissionsbande bestimmt^[20] (f) *E*_{LUMO} = *E*_{HOMO} + $\Delta E_{opt(HOMO-LUMO)}$.

Für die Bis(dithienothiazin)hanteln **16** konnten somit optische Bandlücken ΔE_{opt} von 2.13 bis 2.42 eV ermittelt werden. Dabei weist die 2,5-pyridylverbrückte Hantel **16i** die kleinste optische und die phenothiazinylverbrückte Hantel **16g** die größte optische Bandlücke auf. Im Vergleich dazu besitzen organische Halbleiter für gewöhnlich eine Bandlücke von 1.5 bis 3.0 eV.^[1] Des Weiteren liegen die aus den Oxidationspotentialen ermittelten HOMO-Energieniveaus alle in einem ähnlichen Bereich von -4.76 eV (**16d**) bis -4.65 eV (**16b**). Dagegen variiert die Lage der LUMO-Energieniveaus mit -2.58 eV für Verbindung **16i** bis zu -2.27 eV für Verbindung **16g** wesentlich stärker. Insgesamt korrelieren die experimentell bestimmten HOMO-Energieniveaus recht gut mit den theoretisch berechneten HOMO-Energien. Die theoretisch berechneten LUMO-Energieniveaus sind dagegen alle um rund ein halbes Elektronenvolt größer als die experimentell bestimmten LUMO-Energien.

Alles in allem kann auf Basis dieser Daten abgeleitet werden, dass die (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln **16** als potentielle Lochtransportmaterialien eingesetzt werden könnten.

4.6 Dithienothiazin-basierte Polymere

4.6.1 Literaturübersicht zu *π*-konjugierten Polymeren

Organische Makromoleküle, die entlang ihres Rückgrats durchgehend konjugierte Doppelbindungen besitzen, werden als *π*-konjugierte Polymere bezeichnet. Durch das ausgedehnte *π*-Elektronensystem besitzen diese Polymere die Fähigkeit, nach einer Dotierung mit Fremdatomen elektrische Ladungen zu transportieren.^[105] 1977 beschrieben *Heeger*, *MacDiarmid* und *Shirakawa* erstmals dieses Phänomen am Beispiel eines halogendotierten Polyacetylens.^[106] Seitdem wurden die leitfähigen Polymere vielfältig weiterentwickelt, da sie verschiedene bemerkenswerte Vorteile gegenüber den klassischen Metallen besitzen. Neben dem geringen Gewicht und der hohen Flexibilität zeichnen sich die leitfähigen Polymere insbesondere durch ihre günstigen Herstellungskosten und ihre mechanische Festigkeit aus.^[107] Die herausragende Bedeutung dieser Polymere wurde schließlich durch die Vergabe des Nobelpreises im Jahr 2000 an *Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid* und *Hideki Shirakawa* für ihre Entdeckung und Entwicklung der leitfähigen Polymere nochmals besonders unterstrichen.^[7, 108]

Eine Auswahl an typischen leitfähigen Polymeren sind zur Veranschaulichung in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.



Abbildung 56: Struktur der konjugierten Polymere Polyacetylen (PAC), Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV), Polythiophen (PT), Poylanilin (PANI) und Polypyrrol (PPy).^[105]

Neben den in Abbildung 56 gezeigten leitfähigen Polymeren gewinnen auch *π*-konjugierte, alternierende Donor-Acceptor-Copolymere in der organischen Elektronik zunehmend an Bedeutung. So können bereits erste Copolymere sehr effektiv in Organischen Feldeffekttransistoren^[109] oder Organischen Solarzellen^[110] eingebaut werden.^[111] Ein großer Vorteil der Donor-Acceptor-Copolymere liegt dabei in ihren relativ kleinen Bandlücken, wodurch sie verbesserte Ladungsträgerbeweglichkeiten besitzen.^[112] Zudem können diese Copolymere aufgrund ihrer stark rotverschobenen Absorptionsbanden besonders effektiv die Sonnenstrahlung nutzen.^[25b] Als Donorkomponenten werden für gewöhnlich elektronreiche fünfgliedrige Heteroaromaten, wie Thiophene, oder kondensierte Heteroaromaten verwendet.

Dagegen bestehen die Acceptoreinheiten hauptsächlich aus elektronenarmen Heterocyclen, wie dem Chinoxalin, Benzothiadiazol oder Diketopyrrolopyrrol (Abbildung 57).



Abbildung 57: Typische in Donor-Acceptor-Copolymeren verwendete Bausteine.[110a]

Die Ausbildung der kleinen Bandlücken in Donor-Acceptor-Copolymeren kann anschaulich mit Hilfe der Molekülorbitaltheorie erklärt werden. Dabei werden die Grenzorbitale des Donors mit denen des Acceptors kombiniert, woraus gemeinsame Molekülorbitale generiert werden. Dadurch wird das HOMO-Energieniveau des Copolymers angehoben und das LUMO-Energieniveaus abgesenkt, wodurch eine verkleinerte Bandlücke entsteht.^[113] Die Lage des HOMO-Energieniveaus wird dabei hauptsächlich vom Donor und die Lage des LUMO-Energieniveaus vom Acceptor bestimmt.



Abbildung 58: Schematisch dargestelltes Energieschema eines alternierenden Donor-Acceptor-Copolymers (E_g entspricht der Bandlücke des Polymers).

Wird die richtige Kombination von Donor- und Acceptorbausteinen zum Aufbau eines alternierenden Copolymers gewählt, können Bandlücken von unter 2 eV generiert werden. Diese Polymere werden daher auch als *Low-Bandgap*-Polymere bezeichnet(Abbildung 59).



PCPDTBT



Low-Bandgap-Polymere zeichnen sich neben ihrer äußerst kleinen Bandlücke insbesondere durch ihre extrem bathochrom verschobenen Absorptionsbanden aus. So besitzen viele *Low-Bandgap*-Polymere Absorptionsbanden von über 600 nm. Dadurch ergibt sich eine ausgesprochen gute Überlappung mit dem Sonnenspektrum,^[25b] wodurch die Effizienz von Organischen Solarzellen signifikant gesteigert werden kann.^[115]

4.6.2 Einführung des Schwalbenschwanzes zur Verbesserung der Löslichkeit

Bereits bei der Synthese der (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln **16** zeichnete sich eine begrenzte Löslichkeit der Produkte ab. Daher wurde zur Steigerung der Löslichkeit zu Beginn die Stickstoffposition des Dithienothiazingrundgerüstes mit einem langkettigen verzweigten Alkylrest, dem sogenannten "Schwalbenschwanz", funktionalisiert. Dazu wurde 2-Decyl-1-tetradecylbromid (**19**) im Sinne der *Gabriel*-Synthese zunächst mit Kaliumphthalimid zum Alkylphthalimid **20** umgesetzt und anschließend mit Hydrazinhydrat zum primären Amin **4d** reduziert (Schema 44).^[116]



Schema 44: Gabriel-Synthese zur Darstellung von 2-Decyltetradecan-1-amin (4d).[116]

Im Anschluss wurde dann 2-Decyltetradecan-1-amin (**4d**) als Aminkomponente in der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung zum Aufbau des Dithienothiazins **5d** eingesetzt (Schema 45). Dabei konnte das Dithienothiazin **5d** als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 18 % isoliert werden.



Schema 45: Synthese des schwalbenschwanzsubstituierten Dithienothiazins 5d.

Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit von 24 auf 72 Stunden konnte die Ausbeute darüber hinaus nicht weiter gesteigert werden. Des Weiteren wies das Produkt auch nach mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung leichte Verunreinigungen auf. Auf Grund dieser Isolierungsproblematik wurde daher eine alternative Syntheseroute eingeschlagen, bei der der Schwalbenschwanz über eine Phenylenbrücke an der Stickstoffposition des Dithienothiazins angebracht wurde (Schema 46).



Schema 46: Darstellung der schwalbenschwanzsubstituierten Dithienothiazine 5e und 6c.

Dafür wurde zunächst die Alkoholgruppe von 4-Aminophenol (4e) mit Triisopropylsilylchlorid geschützt, welches dann in der Buchwald-Hartwig-Aminierung als Aminkomponente 4c eingesetzt wurde. Dabei konnte das TIPS-geschützte Dithienothiazin 5c mit einer sehr guten Ausbeute von 84 % erhalten werden. Im Hinblick auf den Aufbau eines Homopolymers mittels einer Yamamoto-Kupplung, sowie der Synthese von alternierenden AB-Copolymeren durch eine Suzuki-Kupplung, wurde außerdem ein zweifach iodiertes schwalbenschwanzsubstituiertes Dithienothiazin 6b ausgehend von Verbindung 5c synthetisiert. Die Iodierung und Veretherung vorgezogen, wurde dabei der Entschützung da durch den Schwalbenschwanz die Trennleistung bei der säulenchromatographischen Reinigung verloren geht. Nach Entschützung mit TBAF und Veretherung mit 2-Decyl-1-tetradecylbromid (19) konnten schließlich zwei schwalbenschwanzsubstituierte Dithienothiazine erhalten werden. 5e Dabei konnte das schwalbenschwanzsubstituierte Dithienothiazin mit einer Gesamtausbeute von 55 % und das zweifach iodierte schwalbenschwanzsubstituierte Dithienothiazin 6c mit einer Gesamtausbeute von 52 % erfolgreich synthetisiert werden.

4.6.3 Das konjugierte Dithienothiazinpolymer 21

4.6.3.1 Synthese

Die Darstellung eines konjugierten Dithienothiazinpolymers kann über verschiedene Wege realisiert werden. Eine oft verwendete Methode ist dabei die *Yamamoto*-Kupplung.^[82a] Hierbei handelt es sich um eine nickel(0)vermittelte Homokupplungsvariante von zwei halogenierten Aromaten. Die Besonderheit im Vergleich zu anderen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktionen, wie der *Suzuki*- oder *Negishi*-Kupplung, besteht im Einsatz stöchiometrischer Mengen an Ni(COD)₂ in Kombination mit dem bidentaten Bipyridin-Liganden.^[82a, 117] Durch die Verwendung von dihalogenierten Aromaten ist es zudem möglich selektiv, unter milden Bedingungen, Polymere mit oft hohem Molekulargewicht zu generieren.^[118] Diese sogenannte *Yamamoto*-Polymerisation wurde anschließend unter Einsatz von Verbindung **6c** zum Aufbau eines linearen Dithienothiazinpolymers angewendet (Schema 47).



Schema 47: Yamamoto-Polymerisation des schwalbenschwanzsubstituierten Dithienothiazins 6c.

Der dabei entstandene dunkelbraune Feststoff, ist jedoch entgegen der Erwartung in keinem gängigen organischen Lösungsmittel löslich. So konnte zunächst einzig durch IR-Spektroskopie der unlösliche Feststoff charakterisiert werden. Dazu wurden die charakteristischen Banden der IR-Spektren des Feststoffes mit dem des Dithienothiazinmonomers **6c** verglichen. So sind die C=C-Valenzschwingungen des Aromaten bei 1506 cm⁻¹, CH-Valenzschwingungen der sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome sowie die des Schwalbenschwanzes bei 2850 und 2920 cm⁻¹ klar zu erkennen. Auch die Valenzschwingung des Aryl-Alkylethers ist als klare Bande bei 1246 cm⁻¹ in beiden Spektren erkennbar. Diese Ähnlichkeit der IR-Spektren konnte somit als erstes Indiz auf die erfolgreiche Bildung eines linearen Dithienothiazinpolymers 21 angesehen werden. Da, insbesondere im Hinblick auf den potentiellen Einsatz des Polymers in der organischen Elektronik, eine gewisse Löslichkeit der organischen Verbindungen unerlässlich ist, wurde eine alternative Methode zum Aufbau des Dithienothiazinpolymers 21 eingeschlagen. Dazu wurde die in Kapitel 4.5.3.3 entwickelte LTN-Sequenz unter leichten Anpassungen der Reaktionsbedingungen verwendet. Nach doppelter α -Lithierung und Transmetallierung des Dithienothiazins 5d erfolgte im letzten Reaktionsschritt die Umsetzung mit dem zweifach iodierten Dithienothiazin **6c** im Sinne einer *Negishi*-Kupplung (Schema 48).



Schema 48: Darstellung eines linearen Dithienothiazinpolymers 21 mittels abgewandelter Lithiierungs-Transmetallierungs-*Negishi*-Sequenz.

Auf diesem Weg konnte nun ein π -konjugiertes Dithienothiazinpolymer **21** mit einem augenscheinlicheren geringeren Polymerisationsgrad synthetisiert werden, dass nun in ausgewählten organischen Lösungsmitteln löslich war. Die Charakterisierung von Verbindung **21** erfolgte anschließend durch NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Des Weiteren wurde das Zahlen- (M_n) und Gewichtsmittel (M_w) durch Gel-Permeations-Chromatographie in THF mit Polystyrol als Standard in Kooperation mit dem Arbeitsgruppe *Hartmann* bestimmt. Für das Polymer **21** konnte ein mittleres Molekulargewicht von 18 kDa ermittelt werden, was einem Polymerisationsgrad (X_n) von 37 entspricht. Weiterhin wurde die thermische Stabilität des Polymers **21** durch eine thermogravimetrische Analyse in Kooperation mit dem Arbeitsgruppe *Janiak* untersucht. Nach dem Verlust von Lösungsmittelresten bei einer Temperatur von knapp oberhalb von 100 °C, ist das Polymer **21** bis zu einer Temperatur von 210 °C thermisch stabil. Wird die Temperatur weiter erhöht, tritt die pyrolytische Spaltung des Schwalbenschwanzes am Ether-Sauerstoff auf. Dabei erfolgt die Abspaltung in zwei Stufen bei 265 und 360 °C und endet bei einer Temperatur von 480 °C.

4.6.3.2 Elektronische Eigenschaften

Um einen umfassenden Überblick über die elektronischen Eigenschaften des Polymers **21** zu erhalten, wurden neben Cyclovoltammogrammen ebenso UV/Vis- und Emissionsspektren aufgenommen.

Aufgrund der Komplexität des Cyclovoltammogramms des Polymers **21** war eine Bestimmung der Halbstufenpotentiale nicht möglich. Lediglich breite Oxidations- und Reduktionsereignisse waren im Cyclovoltammogramm erkennbar, die jedoch mit steigender Anzahl an Cyclen sichtbar abnahmen. Dies lässt darauf schließen, dass sich mit der Zeit eine Passivschicht auf der Elektrode abscheidet und keine Elektrokristallisation, wie bei den Polyphenothiazinen, stattfindet.^[83]



Abbildung 60: Cyclovoltammogramme des Polymers **21** (aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, 0.1 M Elektrolyt [*n*Bu₄N][PF₆]; *v* = 100 mV/s; Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

Des Weiteren besitzt das Dithienothiazinpolymer **21** ähnliche charakteristische Absorptionsund Emissionsbanden, wie das Dithienothiazindimer **10** und -trimer **12** (Abbildung 61). Beim Vergleich der Absorptionsmaxima der Dithienothiazine **10**, **12** und **21** lässt sich gut erkennen, dass sich das längstwellige Absorptionsmaximum, welches aus dem π - π *-Übergang resultiert, mit steigender Anzahl an Dithienothiazineinheiten zunehmend bathochrom verschiebt. Dagegen tritt bei den Emissionsspektren keine bathochrome Verschiebung der Maxima vom Dimer **10** zum Polymer **21** auf.

Verbindung	bindung $\lambda_{\max(abs)}^{(a)}$ [nm] $(\varepsilon \ [I \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}])$		Stokes-Verschiebung ^(c) $\Delta \widetilde{ u}$ [cm ⁻¹]
10	302 (27900), 366sh (6800), 464 (7500)	631	5700
12	305 (47700), 370sh (13400), 473 (14000)	632	5300
21	311 (18800), 492 (5400)	637	4600

Tabelle 22: Vergleich der UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der Dithienothiazine 10, 12 und 21.

(a) aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, $c = 10^{-5}$ M (b) aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{\text{exc}} = 470$ nm (c) $\Delta \tilde{v} = \lambda_{\text{max(abs)}^{-1}} - \lambda_{\text{max(em)}^{-1}}$.



Abbildung 61: Vergleich der normierten Absorption- und Emissionsspektren des Dithienothiazindimers **10**, -trimers **12** und -polymers **21** (Absorptionsspektren: aufgenommen in CH_2CI_2 , T = 293 K, $c = 10^{-5}$ M; Emissionsspektren: aufgenommen in CH_2CI_2 , T = 293 K, $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = 470$ nm).

4.6.4 Alternierende Dithienothiazin-Copolymere 22

4.6.4.1 Synthese

Da bereits die (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln **16** interessante optische und elektronische Eigenschaften aufwiesen, war es naheliegend als weiterführenden Schritt alternierende Dithienothiazin-Copolymere aufzubauen.

Die Darstellung dieser Copolymere wurde zunächst unter Anwendung der *Suzuki*-Kupplung realisiert. Dabei wurde das zweifach iodierte Dithienothiazin **6c** unter Palladium-Katalyse mit verschiedenen Diboronsäuren **14** zu den entsprechenden Copolymeren **22** verknüpft (Schema 49). Als Base diente eine gesättigte wässrige Kaliumcarbonat-Lösung, in Kombination mit dem Phasentransferkatalysator Tetrabutylammoniumchlorid.



Schema 49: Darstellung von (hetero)arylverbrückten Polydithienothiazinen 22 mittels Suzuki-Kupplung.

Daneben war es möglich die bereits etablierte LTN-Sequenz auf die Copolymersynthese zu übertragen (Schema 50). Dazu wurde die Menge an n-Butyllithium und Tetramethylethylendiamin so angepasst, dass das Dithienothiazin **5d** an beiden α -Positionen der Thiophene wird. Nach Transmetallierung mit Zinkbromid lithiiert der erfolgte dann die Diiodiden 18 palladiumkatalysierte Negishi-Kupplung mit verschiedenen zu den entsprechenden Copolymeren 22.



Schema 50: Darstellung von (hetero)arylverbrückten Polydithienothiazinen 22 mittels Lithiierungs-Transmetallierungs-*Negishi*-Sequenz.

Insgesamt konnten unter Verwendung dieser beiden entwickelten Syntheserouten neun verschiedene Dithienothiazin-Copolymere **22** in sehr guten bis quantitativen Ausbeuten dargestellt werden (Abbildung 62). Als (Hetero)arylbrücken konnten neben verschiedenen Phenylenbrücken (**22a-c**) auch elektronenreiche Phenothiazinyl- (**22h**) und Dithienothiazinylbrücken (**21**) sowie elektronenarme Pyridyl- (**22f**, **22g**) und Benzothiadiazolylbrücken (**22e**) eingebaut werden.





Optisch betrachtet handelt es sich bei den synthetisierten Copolymeren, unter Ausnahme von **22c** und **22d**, um dunkel rotbraune bis schwarze Feststoffe. Die Copolymere **22c** und **22d** liegen dagegen als schwarze Harze vor.

4.6.4.2 Strukturelle Charakterisierung

Zur Charakterisierung der synthetisierten Copolymere 22 wurden neben Massenspektrometrie, NMRund IR-Spektroskopie zusätzlich Gel-Permeations-Chromatographien durchgeführt. Diese Methode eignet sich hervorragend, um routinemäßig die Molekulargewichte größerer Moleküle zu bestimmen.^[119] Dazu wird die zu untersuchende Substanz zunächst in THF gelöst und anschließend über eine Säule geleitet. Die Detektion der Substanz erfolgt mittels eines RI-Detektors, der die Änderung des Brechnungsindexes des Eluenten gegenüber dem von reinem THF misst. Dadurch ergibt sich ein Elugramm bei dem das Elutionsvolumen gegen das Detektorsignal aufgetragen wird. Die Bestimmung der Verteilung der Molekulargewichte des Polymers erfolgte anschließend über Eichkurven mit Hilfe einer Referenzsubstanz. Bei der Bestimmung der Molekularmassen der Polydithienothiazine 21 und 22 wurde der gebräuchliche Standard Polystyrol (PS) verwendet.^[120] Bei der Interpretation der Daten ist jedoch zu beachten, dass PS eine flexible Kettenstruktur besitzt und in Lösung als sphärisches Knäuel vorliegt und somit nur bedingt mit der sperrigen Struktur der stabförmigen Polydithienothiazine 22 verglichen werden kann. Dadurch erscheinen die sperrigen stäbchenartigen Polydithienothiazine 22 verglichen mit der flexiblen PS-Kette als wesentlich massenreicher als sie in Wahrheit sind.

Die Durchführung der Gel-Permeations-Chromatographien der Dithienothiazin-Copolymere **22** erfolgte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Hartmann*. Für die Charakterisierung der Molekulargewichte wurden das Zahlenmittel (M_n), Gewichtsmittel (M_w), das molekulare Gewicht des maximalen Detektorsignals (M_p) sowie die Polydispersität (D) ermitteln.

	Brücke	Methode	Mole M _n	ekulargewicht M _w	t [Da] M _p	D
21	$\begin{array}{c} \begin{pmatrix} S \\ N \end{pmatrix} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	LTN	1.81 · 10 ⁴	2.40 · 10 ⁴	2.17 · 10 ⁴	1.32
22a		<i>Suzuki</i> LTN	3.76 · 10 ³ 5.93 · 10 ³	$6.22 \cdot 10^3$ $8.96 \cdot 10^3$	9.47 · 10 ³ 6.74 · 10 ³	1.65 1.51
22b		Suzuki	1.04 · 10 ⁴	1.65 · 104	1.61 · 104	1.59

Tabelle 23: Molekulargewichtsverteilung der Copolymere 22 nach GPC-Auswertung (Eluent THF	,
Flussrate 1 mL/min, $T = 293$ K).	

	Brücke	Methode	Mole Mn	ekulargewicht M _w	t [Da] M _p	D
22c		LTN	3.74 · 10 ³	6.14 · 10 ³	1.64 · 10 ³	1.64
22d		LTN	4.24 · 10 ³	7.27 · 10 ³	1.78 · 10 ³	1.71
22e ^(a)		Suzuki	2.46 · 10 ³	2.95 · 10 ³	2.46 · 10 ³	1.20
22f	{ N	LTN	8.41 · 10 ³	1.41 · 10 ⁴	1.72 · 10 ⁴	1.68
22g	N	LTN	4.44 · 10 ³	6.02 · 10 ³	3.79 · 10 ³	1.35
22h	N hexyl	Suzuki	1.01 · 10 ⁴	1.37 · 10 ⁴	1.50 · 10 ⁴	1.36

Fortsetzung von Tabelle 23: Molekulargewichtsverteilung der Copolymere **22** nach GPC-Auswertung (Eluent THF, Flussrate 1 mL/min, *T* = 293 K).

(a) 4 Tage 85 °C.

Insgesamt liegen die mittleren Molekulargewichte der untersuchten Dithienothiazin-Copolymere **22** in einem Bereich zwischen 3000 und 20000 g/mol. Dabei ist hervorzuheben, dass die Copolymere **22b** und **22h** ein rund 10mal höheres mittleres Molekulargewicht als alle anderen Copolymere aufweisen. Bei den Copolymeren **22a**, **22c**, **22d**, **22e**, **22f** und **22g** konnten außerdem zusätzlich oligomere Bestandteile in den GPC-Spektren detektiert werden (Abbildung 63).



Abbildung 63: GPC-Graphen der Verbindungen 22a (links) und 22h (rechts).

Des Weiteren wurden von den Copolymeren 22a,b und 22e-h in Kooperation mit den Arbeitsgruppen *Frank* und *Janiak* thermogravimetrische Analysen durchgeführt, um einen Einblick in die thermische Stabilität der Copolymere 22 zu erhalten (Tabelle 24). Dabei lag der Fokus auf der Stabilität des Stickstoffsubstituenten der Dithienothiazine. Nach dem Verlust von Lösungsmittelresten oberhalb von 100 °C, sind alle untersuchten Copolymere 22 bis zu einer Temperatur von 205 °C (22g) thermisch stabil. Hervorzuheben ist dabei die besonders hohe Stabilität von Verbindung 22b, die sich erst ab einer Temperatur von 275 °C beginnt zu zersetzen. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 350 (22g) bis 395 °C (22f) findet dann eine pyrolytische Abspaltung des Schwalbenschwanzes statt. Je nach Copolymer 22 konnte dabei ein Gewichtsverlust von 40.97 bis 50.60 % ermittelt werden, der dem anteiligen Molekulargewicht des Schwalbenschwanzes entspricht. Ab einer Temperatur von 450 (22e,h) bzw. 500 °C (22b) war die pyrolytische Abspaltung des Schwalbenschwanzes schließlich abgeschlossen.

		Zersetzung			Anteil
Verbindung	Start [°C]	Ende [°C]	Max [°C]	Gewichtsverlust [%]	Schwalbenschwanz: [%] an Molmasse
22a	235	495	360	47.12	47.1
22b	275	500	365	40.97	42.6
22e	220	450	380	43.53	43.6
22f	250	485	395	50.60	47.0
22g	205	480	350	48.05	47.0
22h	230	450	380	44.61	45.9 ^(a)

Tabelle 24:	Thermogravimetrische A	Analyse der	alternierenden	Copolymere 22
	integratine allocate i		alternaen	

(a) Inklusive gleichzeitiger Abspaltung der Hexylkette des Phenothiazins.

4.6.4.3 Elektronische Eigenschaften

Die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der Dithienothiazin-Copolymere **22** erfolgte durch cyclovoltammetrische Messungen sowie durch UV/Vis- und Emissionsspektroskopie. Bei der Betrachtung der Cyclovoltammogramme wird deutlich, dass die alternierenden Copolymere **22** ein ähnliches Verhalten, wie das zuvor untersuchte Dithienothiazinpolymer **21** aufweisen. So sind lediglich breite Oxidations- und Reduktionsereignisse sichtbar, wodurch eine Bestimmung der Halbstufenpotentiale nicht möglich war. Zur Veranschaulichung sind nachfolgend in Abbildung 64 die Cyclovoltammogramme der Copolymere **22h** und **22f** abgebildet.



Abbildung 64: Cyclovoltammogramme der Dithienothiazin-Copolymere **22h** und **22f** (aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, 0.1 M Elektrolyt [^{*n*}Bu₄N][PF₆]; *v* = 100 mV/s; Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

Darüber hinaus zeigen die Copolymere **22a**, **22c**, **22d**, **22f**, **22g** und **22h** in Lösung interessante Absorptions- und Emissionseigenschaften. So liegen die Copolymere **22** unter Tageslicht als orange bis rote Lösungen vor, die unter UV-Licht gelb bis dunkelrot fluoreszieren (Abbildung 65).



Abbildung 65: Augenscheinliche Wahrnehmung ausgewählter Dithienothiazin-Copolymere **22** in Lösung (aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, $c = 10^{-6}$ M, *Oben*: Tageslicht, *Unten*: UV-Lampe $\lambda_{exc} = 365$ nm).

Die Charakterisierung des augenscheinlichen Farbeindrucks der Copolymere **22** erfolgte durch Absorptions- und Emissionsspektroskopie in Lösung. Da nicht alle Copolymere vollständig in Dichlormethan löslich waren, wurde für die Copolymere **22b** und **22e** Tetrahydrofuran verwendet. Um alle Verbindungen dennoch miteinander vergleichen zu können, wurden zusätzlich von Verbindung **22a** Absorptions- und Emissionsspektren in Tetahydrofuran angefertigt. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich durch die Änderung des Lösungsmittels lediglich das Emissionsmaximum gering hypsochrom verschiebt. Die daraus erhaltenen Daten sind zur besseren Übersicht in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

	Lösungs- mittel	λ _{max(abs)} ^(a) [nm] (ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])	λ _{max(em)} ^(b) [nm]	Stokes- Verschiebung ^(c) $\Delta \widetilde{ u}$ [cm ⁻¹]	$\Delta E_{opt(HOMO-}$ LUMO) $(E_{0-0})^{(d)}$ [eV (nm)]
22a	CH_2CI_2	322 (18100), 461 (5300)	643	6100	2.18 (569)
22a	THF	322 (22200), 461 (6700)	631	5800	2.21 (562)
22b	THF	328 (26200), 471 (8700)	628	5300	2.19 (565)
22c	CH_2CI_2	295 (26300), 442sh (3600)	608	6200	2.29 (542)
22d	CH_2CI_2	291 (21600), 437 (4000)	637	7200	2.24 (553)
22e	THF	300 (21600), 747 (11200)	Keine Fluoreszenz		-
22f	CH_2CI_2	336 (21000), 501 (6600)	681	5300	2.03 (610)
22g	CH_2CI_2	316 (17600), 465 (3400)	640	5900	2.18 (570)
22h	CH_2CI_2	297 (42800), 436 (15500)	587	5900	2.40 (516)

Tabelle 25: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der Dithienothiazin-Copolymere 22.

(a) aufgenommen bei T = 293 K, $c(22) = 10^{-5}$ M. (b) aufgenommen bei T = 293 K, $c(22) = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = 470$ nm. (c) $\Delta \tilde{\nu} = \lambda_{max(abs)^{-1}} - \lambda_{max(em)^{-1}}$ (d) E_{0-0} wurde aus dem Schnittpunkt der normierten Absorptionsund Emissionsbande bestimmt^[20].

Insgesamt besitzen alle untersuchten Dithienothiazin-Copolymere **22** ähnliche Absorptionsspektren mit zwei charakteristischen Absorptionsbanden. Dabei befindet sich das kurzwelligere Absorptionsmaximum in einem Bereich von 291 bis 336 nm. Die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums wird dagegen von dem eingesetzten Comonomer signifikant beeinflusst. So führt der Einbau von elektronenarmen Comonomeren wie dem 2,5-Pyridin oder 4,7-Benzothiadiazol zu einer ausgeprägten bathochromen Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums (501 (**22f**) und 747 nm (**22e**)). Dagegen weist das

elektronenreiche Dithienothiazin-Phenothiazin-Copolymer **22h** ein dazu hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum von 436 nm auf.

Auch die ermittelten Emissionsmaxima der untersuchten Dithienothiazin-Copolymere **22** variieren je nach eingesetztem Comonomer zwischen 587 nm (**22h**) und 681 nm (**22f**). So ist das Emissionsmaximum des elektronenreichen Dithienothiazin-Phenothiazin-Copolymers **22h** im Vergleich zum Dithienothiazin-1,4-Benzol-Copolymer **22a** hypsochrom verschoben. Für das elektronenarme Dithienothiazin-2,5-Pyridin-Copolymer **22f** konnte dagegen eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums im Vergleich zum Copolymer **22a** detektiert werden (Abbildung 66).



Abbildung 66: Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **22h**, **22a** und **22f** (Absorptionsspektren: aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c*(**22**) = 10⁻⁵ M; Emissionsspektren: aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c*(**22**) = 10⁻⁵ M, λ_{exc} = 470 nm).

Abschließend wurden auch von den Copolymeren **22** die optischen Bandlücken ΔE_{opt} aus den Schnittpunkten der normierten Absorptions- und Emissionsbanden berechnet. Auf Basis dieser Werte konnten für die untersuchten Copolymere **22** optische Bandlücken ΔE_{opt} von 2.03 bis 2.40 eV ermittelt werden. Dabei besitzt das Dithienothiazin-2,5-Pyridin-Copolymer **22f** die kleinste und das Dithienothiazin-Phenothiazin-Copolymer **22h** die größte Bandlücke. Insgesamt liegen alle bestimmten optischen Bandlücken ΔE_{opt} der Copolymere **22** in dem für organische Halbleiter charakteristischen Fenster von 1.5 bis 3.0 eV.^[1] Demnach ist die Anwendung der synthetisierten Copolymere **22** asl p-Halbleiter unter diesem Gesichtspunkt potentiell möglich.

4.7 Verbrückte Bis(dithienothiazin)hanteln 16 vs. Copolymere 22

Durch Copolymerisation der Dithienothiazine mit verschiedenen (Hetero)aryldiboronsäuren **14** bzw. (Hetero)aryldiiodiden **18** konnte gezeigt werden, dass sich die Absorptions- und Emissionsbanden durch das ausgedehntere π -Elektronensystem im Vergleich zu den (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln **16** leicht bathochrom verschieben. Gleichzeitig weisen die Copolymere **22** jedoch eine wesentlich geringere Fluoreszenzintensität als die Bis(dithienothiazin)hanteln **16** auf (Abbildung 67).



Abbildung 67: Vergleich der normierten Absorptions- und Emissionsmaxima von Verbindung **16a** und **22a** (aufgenommen in CH₂Cl₂, T =293 K, λ_{exc} = 470 nm).

Das ausgedehntere delokalisierte π -Elektronensystem der Copolymere **22** spiegelt sich zudem in der Farbigkeit der Feststoffe wider. So sind die Copolymere **22** dunkelbraune bis schwarze Feststoffe, wohingegen die Hanteln **16** in Form von gelben bis roten Feststoffen vorliegen. Zudem fluoreszieren nur die Bis(dithienothiazin)hanteln **16** im Festkörper.

Des Weiteren sind die aus den Absorptions- und Emissionsspektren bestimmten optischen Bandlücken ΔE_{opt} für die Copolymere 22 mit 2.03 bis 2.40 eV nur minimal kleiner als die der Bis(dithienothiazin)hanteln 16 (2.13-2.42 eV), womit beide Substanzgruppen unter diesem Gesichtspunkt ähnlich gute Voraussetzungen für die Anwendung als p-Typ Halbleiter bieten. Neben den optischen Eigenschaften unterscheiden sich vor allem die elektrochemischen Eigenschaften der alternierenden Dithienothiazin-Copolymere 22 von denen der Hanteln 16. So besitzen alle Bis(dithienothiazin)hanteln 16 mindestens reversible zwei Oxidationspotentiale mit teilweise Nernstschem Verhalten. Dagegen bilden die Copolymere **22** in den Cyclovoltammogrammen nur noch breite Reduktions- und Oxidationswellen aus, wodurch eine exakte Aussage über die Oxidationsempfindlichkeit der Copolymere nicht getroffen werden konnte.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass durch Copolymerisation der Dithienothiazine mit diversen Comonomeren die elektronischen Eigenschaften signifikant beeinflusst werden können. So verschieben sich die Absorptions- und Emissionsbanden bathochrom und die Oxidationspotentiale verbreitern sich zu nicht mehr aussagekräftigen Oxidations- und Reduktionswellen. Zugleich führt das ausgedehntere delokalisierte π -Elektronensystem zu einer Löschung der Festkörperfluoreszenz und einer Verringerung der Fluoreszenzintensität in Lösung. Dennoch konnten im Vergleich zu den Bis(dithienothiazin)hanteln **16** kleinere optische Bandlücken ermittelt werden.

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es sowohl direkt verknüpfte als auch (hetero)arylverbrückte Oligo- und Polydithienothiazine über verschiedene palladiumkatalysierte Kreuzkupplungs-reaktionen, teilweise im Ein-Topf-Verfahren, darzustellen. Dabei konnte je ein π -konjugiertes Dithienothiazindimer **10**, -trimer **12** und -polymer **21** sowie elf (hetero)arylverbrückte Bis(dithienothiazin)hanteln **16** und acht alternierende Dithienothiazin-Copolymere **22** erhalten werden.

Elektrochemische Untersuchungen zeigten, dass die Erweiterung des *π*-konjugierten Systems durch Dimerisierung zu einer signifikanten Verringerung des ersten Oxidationspotentials im Vergleich zu den von *Dostert* entwickelten Dithienothiazinmonomeren **5** führte. Eine weitere Verringerung des ersten Oxidationspotentials durch Polymerisation der Dithienothiazine konnte, aufgrund der erhöhten Komplexität der Cyclovoltammogramme, jedoch nicht mehr zweifelsfrei bestimmt werden. So wurden für die untersuchten Dithienothiazinpolymere **21** und **22** einzig breite Oxidations- und Reduktionswellen detektiert, die mit steigender Anzahl an durchgeführten Cyclen zunehmend verschwanden und eine Passivschicht an der Elektrode ausbildeten.

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften der Oligo- und Polydithienothiazine ergaben, dass die Erweiterung des π -konjugierten Systems durch Oligomerisierung zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden führte. Zudem konnte duch das ausgeprägte delokalisierte π -System eine Fluoreszenz in die Dithienothiazineinheiten des Dimers 10 und Trimers 12 sowie der verbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16 induziert werden. Dabei weisen die acceptorverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16e, 16i und 16ii eine besonders große bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden auf. Demnach ist eine Verwendung dieser ausgewählten Bis(dithienothiazin)hanteln in Emitterschichten für rotleuchtende OLEDs potentiell denkbar.^[121] Folglich wäre es ausgesprochen interessant, diesbezüglich weitere acceptorverbrückte Bis(dithienothiazin)hanteln zu synthetisieren, um die Auswirkungen auf die Lage und die Intensität der Emission systematisch zu studieren.



Abbildung 68: Strukturelle Darstellung interessanter Acceptorbrücken (R = Alkylketten).^[36]

Zudem wurden auf Basis der ermittelten elektrochemischen und photophysikalischen Daten die optischen Bandlücken bestimmt, um eine erste Abschätzung bezüglich der Anwendbarkeit

der Oligo- und Polydithienothiazine als Lochleiter treffen zu können. Mit ermittelten optischen Bandlücken von 2.0 bis 2.4 eV liegen die untersuchten Oligo- und Polydithienothiazine genau in dem für organische Halbleiter charakteristischen Fenster von 1.5 bis 3.0 eV.^[1] Da allein eine passende Bandlücke noch keinen organischen Halbleiter ausmacht, ist es unabdingbar weitere tiefergehende materialwissenschaftliche Untersuchungen, wie beispielweise Impedanz-, Leitfähigkeits- und Oberflächenspektroskopiemessungen (STM, TEM), an ausgewählten Dithienothiazinoligomeren durchzuführen. Zudem müssen die potentiellen organischen Lochleiter eine gute Löslichkeit aufweisen, da bevorzugt OFETs aus Lösung prozessiert werden. Daher wäre es sinnvoll weitere Untersuchungen zur Verbesserung der Löslichkeit der Oligo- und Polydithienothiazine durchzuführen. Ein vielversprechender Ansatz wäre beispielsweise die Anbringung von zusätzlichen verzweigten Alkylketten an die Brückenmoleküle.

Daneben wäre es außerdem sehr interessant das Dithienothiazingrundgerüst durch die von *Schneeweis* entwickelten Bisbenzothienothiazine auszutauschen,^[84] da durch die zusätzlichen anellierten Benzolringe das delokalisierte π -Elektronensystem weiter ausgedehnt werden kann.



Schema 51: Strukturelle Fortentwicklung des Phenothiazingerüstes (*links*) zu den Dithienothiazinen (*mitte*) und den *anti-anti* Bisbenzothienothiazinen (*rechts*).

Aus *Schneeweis*' Untersuchungen ergab sich bereits, dass das *anti-anti* Regioisomer der Bisbenzothienothiazine, ähnliche vielversprechende elektronischen Eigenschaften, wie die Dithienothiazine, besitzen. Zudem weist das *anti-anti* Bisbenzothienothiazin im Festkörper eine fast planare Struktur auf, was die Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen und ein Hüpfen von Ladungsträgern erleichtern könnte.^[38] Folglich wäre es sehr erstrebenswert, diese neue Molekülklasse beim Aufbau von Oligomeren und Polymeren einzusetzen und ihren möglichen Einsatz als p-Typ Halbleiter zu untersuchen. Durch die Erweiterung des delokalisierten π -Systems, könnten somit noch leichter oxidierbare höhere Oligomere mit stark bathochrom verschobenen Absorptions- und Emissionseigenschaften erhalten werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre in ausgeheizten und sekurierten Glasgeräten durchgeführt. Dabei wurde die Schlenk-, Septum- und Kanülentechnik verwendet. Tieftemperaturreaktionen wurden unter Zuhilfenahme der entsprechend benötigten Kühlbäder (Eiswasser für 0 °C und Aceton/Trockeneis für –78 °C) durchgeführt. Trockene Lösungsmittel wurden einer Lösungsmitteltrocknungsanlage MB-SPS-800 der Firma MBraun Inertgas-Systeme GmbH entnommen. Toluol und n-Hexan wurden nach Standardvorschriften absolutiert.^[122] Ethylenglycoldimethylester wurde vor Gebrauch frisch destilliert.^[123] Die verwendeten, nicht selbst hergestellten Chemikalien wurden von den Herstellern ABCR GmbH, Acros Organics BVBA, Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Fluorochem Ltd., Merck KGaA, Macherey-Nagel GmbH & Co. KG und Sigma-Aldrich Chemie GmbH erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Reaktionskontrollen erfolgten qualitativ mittels Dünnschichtchromatographie. Dazu wurden Aluminiumfolien F254, beschichtet mit Kieselgel 60, der Firma Merck KGaA verwendet. Die Detektion erfolgte durch UV-Licht-Bestrahlung der Wellenlänge 254 und 365 nm, oder durch Anfärben mit lod. Die Reinigung der Rohprodukte wurde mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel 60 M (0.04–0.063 mm) der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG bei einem Überdruck von ca. 1.5 bar Druckluft oder Stickstoff durchgeführt. Als Laufmittel wurden dabei verschiedene Gemische aus n-Hexan, Ethylacetat und Aceton verwendet. Zusätzlich wurde Triethylamin dem Laufmittel hinzugefügt, um eine irreversible Adsorption der Dithienothiazinprodukte am Kieselgel zu verhindern.

6.2 Analytische Methoden

Die ¹H-,¹³C- und 135-DEPT-NMR-Spektren wurden bei 298 K auf einem *Avance III – 300* und einem *Avance III – 600* der Firma *Bruker* aufgenommen. Als interner Standard dienten die Restsignale der deuterierten Lösungsmittel: Aceton-*d*₆ (¹H δ 2.05, ¹³C δ 29.8), CDCl₃ (¹H δ 7.26, ¹³C δ 77.0), CD₂Cl₂ (¹H δ 5.32, ¹³C δ 54.0) oder THF-*d*₈ (¹H δ 3.58, ¹³C δ 67.6).^[124] Zur Charakterisierung der Signale wurde die Verschiebung in ppm, die Multiplizität und die Kopplungskonstante in Hertz angegeben. Die Multiplizitäten wurden dabei wie folgt abgekürzt: s = Singulett; d = Dublett; t = Triplett, q = Quartett; dd = Dublett eines Dubletts; td = Triplett eines Dubletts; sept = Septett; m = Multiplett. Die Zuordnung der ¹³C-Kohlenstoffkerne erfolgte über 135-DEPT-NMR-Spektren. Dabei wurden primäre Kohlenstoffkerne mit CH₃, sekundäre Kohlenstoffkerne mit CH₂, tertiäre Kohlenstoffkerne mit CH und quartäre Kohlenstoffkerne mit C_{quart} abgekürzt.

Sämtliche Massenspektren wurden in der Abteilung für Massenspektrometrie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Dabei wurden die El-Massenspektren auf dem Gerät *Finnigan MAT 8200*, MALDI-Massenspektren auf dem *MALDI-TOF Ultraflex I* der Firma *Bruker Daltonics* und ESI-HR-Massenspektren auf einem *UHR-QTOF maXis 4G* der Firma *Bruker Daltonics* gemessen.

Die IR-Spektren wurden auf dem Gerät *IRAffinity-1* der Firma *Shimadzu* aufgenommen. Die Intensitäten der erhaltenen IR-Absorptionsbanden wurden wie folgt abgekürzt: s = stark; m = mittel; w = schwach.

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Melting Point B-540 der Firma Büchi bestimmt.

Die Elementaranalysen wurden an dem Gerät *Perkin Elmer Series II Analyser 2400* am Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

Die UV/Vis-Spektren wurden auf dem Gerät *UV/VIS/NIR Lambda 19 Spektrometer* der Firma *Perkin Elmer* aufgenommen. Die Aufnahme von Emissionsspektren erfolgte an einem *F7000 Fluoreszenzspektrometer* der Firma *Hitachi*. Sowohl für die UV/Vis- als auch für die Emissionsspektren wurden dabei nur hochreine Lösungsmittel (HPLC grade oder UVASOL) verwendet.

Die Aufnahme von Cyclovoltammogrammen erfolgte in einer kleinvolumigen Zelle (3 mL) unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre in trockenem Dichlormethan bei Raumtemperatur. Dabei wurde eine Dreielektronenanordnung bestehend aus einer Platin-Arbeits- und Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (3.0 M) verwendet sowie Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorphosphat (0.1 M in 3 mL CH_2Cl_2) als Elektrolyt eingesetzt. Als Potentiostaten wurden das *Model 263A* (Software: PowerSuite Revision 2.12.1.) oder der *VersaSTAT 3, Model-200*

(Software: VersaStudio 2.60.6) der Firma E&G Princeton Applied Research verwendet. Die Messung der Cyclovoltammogramme erfolgte dabei immer bei Vorschubgeschwindigkeiten von 100, 250, 500 und 1000 mV/s. Als interner Standard wurde dabei Decamethylferrocen [FeCp*₂]/[FeCp*₂]⁺ eingesetzt, dessen absolutes Potential zu Beginn einmal gegen Ferrocen $[FeCp_2]/[FeCp_2]^+$ ($E_0^{0/+1} = 450 \text{ mV})^{[125]}$ bestimmt wurde. Dabei ergab sich ein Wert von $E_0^{0/+1} =$ -95 mV, der als Referenz für alle folgenden Messungen diente. Dies ermöglicht es, die Cyclovoltammogramme indirekt gegen Ferrocen zu referenzieren. Für eine präzisere Bestimmung des Oxidationspotentials kann zusätzlich das Cyclovoltammogramm unter Verwendung des Condecon Programms durch Semi-Integration (Convolution) mathematisch umgewandelt werden. Die dabei erhaltene Funktion I_t wurde nach der Zeit t abgeleitet. Dieser Vorgang wird *Deconvolution* genannt. So kann das Semi-Differential $(d_{l/}dt = d^{1/2}i/d^{1/2}t)$ des ursprünglichen Cyclovoltammogramms erhalten werden. Wird die Deconvolutionsfunktion ein weiteres Mal nach der Zeit abgeleitet, kann die Ableitung der 1.5.-Ordnung des Cyclovoltammogramms generiert werden. Die dadurch erhaltenen Nulldurchgänge dieser Funktion entsprechen dann den Wendepunkten im ursprünglichen Cyclovoltammogramm. Der Mittelwert beider Nulldurchgänge ergibt dann das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ welches dem Standardpotential E_0 entspricht.

Die quantenchemischen Rechnungen wurden auf dem HPC-Cluster *Ivybridge* des Zentrums für Informations- und Medientechnologie (ZIM) an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Dabei wurde das Model *Gaussian* 09^[88] unter Verwendung der Dichte-Funktional-Theorie verwendet. Nach der geometrischen Optimierung der Struktur im Grundzustand in der Gasphase und in Lösung, wurde zur Bestätigung der erhaltenen Minimumstruktur zusätzlich eine Frequenzanalyse durchgeführt. Die DFT-Rechnungen wurden dabei mit dem B3LYP-Funktional^[85] und den Basissätzen Pople 6-31G oder 6-311G**^[86] durchgeführt. Für die Berechnung der Radikale und deren Spindichten wurde das Funktional zu UB3LYP angepasst.

Die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **16h** wurde am Arbeitsgruppe *Janiak* von *Tim-Oliver Knedel* an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf an einem *Kappa APEX-II-CCD* der Firma *Bruker* angefertigt.

Die Gel-Permeations-Chromatographien der Polymere wurden am Arbeitsgruppe *Hartmann* von *Stephanie Scheelen* an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit der Pumpe *Intelligent Pump AI-12*, dem Autosampler *S 5200 Sample Injector* der Firma *Schambeck SFD GmbH* durchgeführt. Die Detektion der Signale erfolgte über einen RI-Detektor.

123

6.3 Synthesen und spektroskopische Daten

6.3.1 Synthese der Startmaterialien

Schwefeldichlorid (1)^[126]

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr wurden zerriebener Schwefel (200 g, 6.24 mol) vorgelegt und anschließend mit dem Einleiten von Chlorgas begonnen. Nachdem sich der Schwefel verflüssigt hat, wurden zur orangen Flüssigkeit Eisenpulver (0.500 g, 8.95 mmol) zugegeben und weiteres Chlorgas eingeleitet bis kein Chlor mehr verbraucht wird (3 Stunden). Die entstandene tiefrote Flüssigkeit wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 2 mL Phosphortrichlorid versetzt. Das Produkt wurde anschließend in einen mit wenigen Tropfen Phosphortrichlorid versetzten Kolben abdestilliert (Übergangstemperatur: 60–68 °C).

Dunkelrote Flüssigkeit (58.9 g, 0.572 mol, 9 %).

Das Produkt wurde ohne spektroskopische Charakterisierung direkt weiter umgesetzt und das Folgeprodukt (2) anschließend vollständig charakterisiert.

Bis(phenylsulfonyl)sulfid (2)^[23a]



[314.39]

In einem Rundkolben wurde Natriumbenzolsulfinat (41.9 g, 250 mmol) in 300 mL Diethylether suspendiert und tropfenweise eine Lösung aus Schwefeldichlorid (7.95 mL, 12.9 g, 125 mmol) und 40 mL Diethylether hinzugefügt. Anschließend wurde der Ansatz 2 Stunden lang zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden zum Reaktionsgemisch 100 mL Wasser zugegeben. Der unlösliche farblose Feststoff abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mittels Umkristallisation aus Aceton gereinigt.

Farblose Kristalle (31.4 g, 100 mmol, 80 %).

Smp.: 128 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.54–7.62 (m, 4H), 7.67–7.74 (m, 2H), 7.98–8.05 (m, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCI₃): δ 128.2 (CH), 129.5 (CH), 135.0 (CH), 144.5 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 314 ([M]⁺, 2), 250 ([C₁₂H₁₀S₃]⁺, 21), 141 ([C₆H₅O₂S]⁺, 92), 125 (17), 109 (10), 78 ([C₆H₅], 11), 77 ([C₆H₅]⁺, 100), 51 (26).
3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid (3)^[23a]

 $C_8H_4Br_2S_3$ [356.11]

In einem sekurierten *Schlenk*kolben mit Septum wurde Diisopropylamin (6.20 mL, 4.45 g, 44.0 mmol) in 65 mL Toluol vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde *n*-Butyllithium (1.58 M, 27.2 mL, 43.0 mmol) tropfenweise über einen Zeitraum von 40 Minuten hinzugefügt und 1.5 Stunden lang bei 0 °C gerührt. Währenddessen wurde in einem sekurierten Zweihalsschnorchelkolben 3-Bromthiophen (6.75 g, 40.2 mmol) in 27 mL Toluol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde die LDA-Lösung langsam hinzugefügt. Nach 2.5 Stunden Rühren bei 0 °C wurde der Ansatz mittels eines Aceton/Trockeneisbades auf –78 °C gekühlt, ehe Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**2**) (6.29 g, 20.0 mmol) zugegeben wurde. Nach 18 Stunden Rühren bei –78 °C wurden 30 mL destilliertes Wasser zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan) gereinigt.

Farbloser Feststoff (5.78 g, 16.2 mmol, 81 %).

Smb.: 54–55 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.00 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.34 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCI₃): δ 118.0 (C_{quart}), 129.94 (C_{quart}), 129.96 (CH), 130.9 (CH).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 358 ([$C_8H_4^{81}Br_2S_3$], 17), 356 ([$C_8H_4^{79}Br^{81}BrS_3$], 28), 354 ([$C_8H_4^{79}Br_2S_3$], 14), 277 ([$C_8H_4^{81}BrS_3$], 13), 275 ([$C_8H_4^{79}BrS_3$], 11), 196 ([$C_8H_4S_3$]⁺, 100), 114 ([$C_4H_3S_2$]⁺, 10), 98 (11), 82 ([C_4H_2S]⁺, 12), 71 (13), 69 (17), 57 (20).

2-(2-Decyltetradecyl)isoindolin-1,3-dion (20)[116]



In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurde 2-Decyl-1-tetradecylbromid (**19**) (8.35 g, 20.0 mmol) in 24 mL DMF vorgelegt. Anschließend wurde Kaliumphthalimid (3.96 g, 21.4 mmol) zugegeben und 19 Stunden lang bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 50 mL Wasser zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit je 100 mL Kaliumhydroxyd-Lösung (0.2 M), Wasser und gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (100% *n*-Hexan nach 100% CH₂Cl₂).

Farbloses Öl (8.87 g, 18.3 mmol, 92 %).

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 0.87 (td, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.9 Hz, 6H), 1.21–1.30 (m, 40H), 1.87 (sept, ³*J*_{HH} = 5.9 Hz, 1H), 3.56 (d, ³*J*_{HH} = 7.2 Hz, 2H), 7.70 (dd, ³*J*_{HH} = 5.5 Hz, ⁴*J*_{HH} = 3.0 Hz, 2H), 7.84 (dd, ³*J*_{HH} = 5.4 Hz, ⁴*J*_{HH} = 3.0 Hz, 2H).

¹³**C-NMR (150 MHz, CDCI₃):** δ 14.3 (2CH₃), 22.8 (2CH₂), 26.4 (2CH₂), 29.49 (CH₂), 29.51 (CH₂), 29.7 (2CH₂), 29.79 (2CH₂), 29.80 (2CH₂), 29.82 (CH₂), 29.83 (CH₂), 30.1 (2CH₂), 31.6 (2CH₂), 32.06 (CH₂), 32.09 (CH₂), 37.2 (CH), 42.5 (CH₂), 123.3 (CH), 132.3 (C_{quart}), 133.9 (CH), 168.9 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 484 ([M], 13), 483 ([M]⁺, 35), 162 (19), 161 ([C₉H₆NO₂], 100), 160 ([C₉H₆NO₂]⁺, 55), 148 (22), 111 (18), 97 (26), 85 (24), 83 (25), 71 (31), 69 (21), 57 (37), 55 (19).

2-Decyltetradecan-1-amin (4d)^[116, 127]

 $\begin{array}{c} H_{2}N \overbrace{C_{10}H_{21}}^{C_{10}H_{21}} \\ C_{12}H_{25} \\ C_{24}H_{51}N \\ [353.68] \end{array}$

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 80 mL Methanol, 2-(2-Decyltetracdecyl)isoindolin-1,3-dion (**20**) (7.74 g, 16.0 mmol) und Hydrazin-Hydrat (2.4 mL, 2.48 g, 49.6 mmol) vorgelegt und 2 Stunden lang auf 95 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Anschließend wurde der Rückstand mit 100 mL Dichlormethan versetzt und dreimal mit 10%iger Kaliumhydroxid-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde dann dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Nach Waschen mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung wurde die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Trocknen im Hochvakuum konnte ein hellgelbes Öl erhalten werden.

Hellgelbes Öl (5.63 g, 15.9 mmol, 99 %)

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 0.87 (t, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, 6H), 1.22–1.29 (m, 41H), 2.59 (d, ³*J*_{HH} = 4.5 Hz, 2H).

¹³**C-NMR (150 MHz, CDCl₃):** δ 14.3 (2 CH₃), 22.8 (2 CH₂), 26.9 (2 CH₂), 29.5 (2 CH₂), 29.81 (2 CH₂), 29.84 (6 CH₂), 30.3 (2 CH₂), 31.7 (2 CH₂), 32.1 (2 CH₂), 41.0 (CH), 45.4 (CH₂).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 355 (27), 354 ([M], 100), 336 ([M-NH₂], 17), 212 ([C₁₄H₃₀N]⁺, 23), 195 (14), 184 ([C₁₂H₂₆N]⁺, 24), 182 (15), 167 (20), 125 (17), 111 (33), 97 (50), 85 (21), 83 (41), 71 (31), 69 (38), 57 (53), 55 (43), 43 (21), 41 (16).

4-((Triisopropylsilyl)oxy)anilin (4c)^[128]



C₁₅H₂₇NOSi [265.47]

In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurden frisch sublimiertes 4-Aminophenol (**4e**) (0.546 g, 5.00 mmol) und Imidazol (0.511 g, 7.50 mmol) in 25 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden Triisopropylsilylchlorid (1.45 g, 7.50 mmol) zugegeben und 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan nach *n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) gereinigt.

Hellbraunes Öl (1.21 g, 4.57 mmol, 91 %).

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 1.05–1.11 (m, 18H), 1.15–1.28 (m, 3H), 3.60 (s, 2H), 6.60–6.66 (m, 2H), 6.69–6.74 (m, 2H).

¹³**C-NMR (150 MHz, CDCI₃):** δ 12.7 (CH₃), 18.1 (CH₃), 116.6 (CH), 120.6 (CH), 139.7 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 266 (21), 265 ([M]⁺, 100), 223 (15), 222 ([M-ⁱPr], 80), 194 (48), 180 ([M-(ⁱPr)₂], 19), 178 (10), 166 (49), 152 (36), 134 (12), 120 (19), 83 (19), 75 (16).

6.3.2 Synthese der Brückenmoleküle



1,3-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol (14c)^[93a]

In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurden 1,3-Dibrombenzol (**15a**) (1.22 g, 5.00 mmol), Kaliumacetat (2.45 g, 25.0 mmol), Bis(pinakolato)dibor (2.79 g, 11.0 mmol) und 5 mol% Bis(triphenylphosphan)palladium(II)dichlorid (0.175 g, 0.250 mmol) in 25 mL DMSO vorgelegt und 19 Stunden lang bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur der Katalysator durch Filtration entfernt und die Reaktionslösung mit 20 mL Chloroform versetzt. Die organische Phase wurde dann fünfmal mit je 50 mL Wasser gewaschen, ehe diese mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) gereinigt.

Farbloser Feststoff (0.563 g, 1.71 mmol, 34 %).

Smp.: 126 °C.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCI₃):** δ 1.34 (s, 24H), 7.37 (td, ³*J*_{HH} = 7.4 Hz, ⁵*J*_{HH} = 0.7 Hz, 1H), 7.91 (dd, ³*J*_{HH} = 7.4 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.3 Hz, 2H), 8.28 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCI₃): δ 25.0 (CH₃), 83.9 (C_{quart}), 127.8 (CH), 137.8 (CH), 141.4 (CH).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 330 ([M]⁺, 27), 315 ([M-CH₃]⁺, 49), 273 (20), 244 ([M-C₆H₁₂]⁺, 100), 231 (89), 215 (19), 187 (10), 158 (22), 150 (11), 144 (20), 131 (25), 101 (17), 84 ([C₆H₁₂]⁺, 52), 59 (14), 57 (12), 43 (27).

2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3-2-dioxaborolan-2-yl)thiophen (14f)



C₁₆H₂₆B₂O₄S [336.06]

In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurde 2,5-Dibromthiophen (**15c**) (1.28 g, 5.00 mmol) in 25 mL THF vorgelegt, ehe diese Lösung auf eine Temperatur von -78 °C mittels Aceton und Trockeneis gekühlt wurde. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 20 Minuten *n*-Butyllithium (1.53 M, 7.20 mL, 11.0 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde nun 1 Stunde lang bei einer Temperatur von -78 °C gerührt. Anschließend wurde Borsäuretrimethylester (2.30 mL, 2.08 g, 20.0 mmol) hinzugegeben und die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2.5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol (2.37 g, 20.0 mmol) wurde weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor die nun trübe Reaktionslösung mit jeweils 10 mL destilliertem Wasser und 5 mL 1 M Essigsäure versetzt wurde. Dann wurde die wässrige Phase viermal mit Diethylether extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mittels Umkristallisation aus 60 mL *n*-Hexan gereinigt.

Farbloser Feststoff (1.10 g, 3.27 mmol, 65 %).

Smp.: 226 °C

¹**H-NMR (300 MHz, CDCI₃):** *δ* 1.34 (s, 24H), 7.66 (s, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCI₃): δ 24.9 (CH₃), 84.3 (C_{quart}), 137.8 (CH).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 336 ([M], 34), 335 ([M]⁺, 18), 321 ([M-CH₃]⁺, 22), 266 (18), 251 ([M-C₆H₁₂]⁺, 29), 250 (100), 249 (26), 237 (49), 236 (27), 223 (42), 221 ([M-pin], 25), 195 (18), 180 (14), 167 (24), 150 (18), 137 (16), 124 (28), 111 (33), 85 (26), 84 (18), 83 (23), 59 (19), 43 (33), 41 (26).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2974 (w), 2913 (w), 1519 (m), 1483 (w), 1446 (w), 1427 (w), 1371 (m), 1330 (s), 1321 (w), 1259 (m), 1244 (w), 1213 (w), 1195 (w), 1166 (w), 1136 (s), 1113 (w), 1072 (w), 1039 (m), 995 (w), 956 (w), 947 (w), 927 (w), 852 (s), 837 (w), 827 (w), 775 (w), 752 (w), 732 (w), 690 (m), 669 (s), 646 (w), 611 (w).

Elementaranalyse ber. für C₁₆H₂₆B₂O₄S (336.1): C 57.19, H 7.80, S 9.54; Gef.: C 57.10, H 8.09, S 9.76.

10-Hexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tertamethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (14g)^[77]



[535.36]

In einem sekurierten Schlenkrohr wurde 3,7-Dibrom-10-hexyl-10H-phenothiazin^[129] (15d) (3.09 g, 7.00 mmol) in 40 mL THF vorgelegt, ehe die Lösung auf eine Temperatur von-78 °C mittels Aceton und Trockeneis gekühlt wurde. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 20 Minuten n-Butyllithium (1.6 M, 11.0 mL, 17.5 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde nun 15 Minuten lang bei einer Temperatur von -78 °C gerührt. Anschließend wurde Borsäuretrimethylester (1.97 mL, 17.5 mmol) hinzugegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol (2.31 g, 19.6 mmol) zugegeben und weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die nun gelbe trübe Reaktionslösung wurde mit Eisessig (0.80 mL, 0.84 g, 14.0 mmol) versetzt und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit gesättigter Natriumsulfit-Lösung versetzt und die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden dann mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch (n-Hexan/Aceton 20:1) gereinigt. Nach Umkristallisation aus 30 mL Aceton konnte ein hellgelber Feststoff erhalten werden.

Hellgelber Feststoff (2.21 g, 4.13 mmol, 59 %).

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 0.83–0.87 (m, 3H), 1.31 (s, 28H), 1.44–1.48 (m, 2H), 1.76–1.81 (m, 2H), 3.96–4.01 (m, 2H), 7.03 (d, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 7.44 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.5 Hz, 2H), 7.55 (dd, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.5 Hz, 2H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCI₃): δ 14.2 (CH₃), 23.2 (CH₂), 25.2 (CH₃), 27.0 (CH₂), 27.4 (CH₂), 32.1 (CH₂), 47.9 (CH₂), 84.5 (C_{quart}), 116.1 (CH), 124.3 (C_{quart}), 134.1 (CH), 135.1 (CH), 148.3 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 536 ([MH], 34), 535 ([M], 100), 534 ([M]⁺, 52), 465 (11), 464 (33), 463 (18), 451 (13), 450 ([M-pin], 42), 449 (23), 410 (13), 409 ([M-Bpin], 48), 408 (13), 350 (13), 338 (33), 324 (29), 268 (14), 264 (11), 250 (22), 249 (10), 238 (17), 224 (25), 206 (12).

4,7-Dibrombenzol[c][1,2,5]thiadiazol (15b)



[293.96]

Versuchsvorschrift A^[130]

In einem 100 mL Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde 2,1,3-Benzothiadiazol (0.681 g, 5.00 mmol) in 10 mL Bromwasserstoff (48% ig in Wasser) vorgelegt. Anschließend wurde eine Lösung bestehend aus elementarem Brom (2.39 g, 15.0 mmol) und 7.00 mL Bromwasserstoff (48% ig in Wasser) über einen Zeitraum von 45 Minuten langsam hinzugetropft. Die orange Suspension wurde anschließend für 5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 30 mL gesättigte Natriumsulfit-Lösung zugegeben. Der unlösliche orange Feststoff wurde abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Nach anschließendem Waschen mit Diethylether und Trocknen im Hochvakuum konnte das gewünschte Produkt in Form eines orangen Feststoffes erhalten werden.

Oranger Feststoff (1.29 g, 4.38 mmol, 88 %).

Versuchsvorschrift B^[93b]

In einem *Schlenk*rohr wurden 2,1,3-Benzothiadiazol (0.545 g, 4.00 mmol) und *N*-Bromsuccinimid (1.50 g, 8.40 mmol) in 5.4 mL konzentrierter Schwefelsäure vorgelegt und für 3 Stunden auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die orange Reaktionslösung auf Eis gestellt und portionsweise 20 mL Wasser hinzugegeben. Anschließend wurde die wässrige Phase fünfmal mit Toluol extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Trocknen im Hochvakuum konnte das gewünschte Produkt in Form eines hellgelben Feststoffes erhalten werden.

Hellgelber Feststoff (1.21 g, 4.13 mmol, 103 %). Mit 4 % Edukt verunreinigt.

Smp.: 188 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCI₃): δ 7.71 (s, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCI₃): δ 114.0 (C_{quart}), 132.5 (CH), 153.1 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 296 ([$C_6H_2^{81}Br_2N_2S$], 53), 294 ([$C_6H_2^{81}Br^{79}BrN_2S$], 100), 292 ([$C_6H_2^{79}Br_2N_2S$], 216 ([$C_6H_2^{81}BrN_2S$], 39), 215 ([$C_6H_2^{81}BrN_2S$]⁺, 32), 214 ([$C_6H_2^{79}BrN_2S$], 39), 213 ([$C_6H_2^{79}BrN_2S$]⁺, 29), 135 ([$C_6H_2N_2S$]⁺, 35), 134 (29).

4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (14e)



[388.10]

In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurden 25 mol% Palladium(II)chlorid (0.089 g, 0.500 mmol) und 25 mol% 1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen (0.277 g, 0.500 mmol) in 10 mL 1,4-Dioxan vorgelegt und 30 Minuten auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurden zur roten Reaktionslösung 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**15b**) (0.588 g, 2.00 mmol), Bis(pinakolato)dibor (1.22 g, 4.80 mmol) und Kaliumacetat (0.982 g, 10.0 mmol) gegeben und weitere 17 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch unter Stickstoffatmosphäre (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) gereinigt.

Beiger Feststoff (0.576 g, 1.48 mmol, 74 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCI₃): δ 1.44 (s, 24H), 8.13 (s, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCI₃): δ 25.0 (CH₃), 84.6 (C_{quart}), 137.9 (CH), 157.1 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 388 ([M], 5), 330 ([M-(CH₃)₄], 27), 329 (13), 278 (38), 222 (18), 221 (18), 220 ([M-(C₆H₁₂)₂], 100), 206 (13), 205 (65), 204 (36), 189 (17), 179 (37), 178 (31), 149 (13).

2,5-Diiodpyridin (18i)^[97]



In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurden 2,5-Dibrompyridin (**15i**) (1.50 g, 6.33 mmol), Natriumiodid (3.80 g, 25.3 mmol), Kupferiodid (0.120 g, 0.640 mmol) und Dimethylethylendiamin (0.132 g, 1.28 mmol) in 6 mL 1,4-Dioxan vorgelegt und für 18 Stunden auf 110 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung auf 20 mL einer 25% igen Ammoniak-Lösung gegossen und auf das doppelte Volumen mit Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wurde anschließend dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mittels Umkristallisation aus *n*-Hexan/Aceton (1:2) gereinigt.

Hellgelbe Kristalle (1.49 g, 4.49 mmol, 71 %).

¹**H-NMR (300 MHz, CDCI₃):** δ 7.49 (dd, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, ⁵*J*_{HH} = 0.7 Hz, 1H), 7.59 (dd, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, ³*J*_{HH} = 2.4 Hz, 1H), 8.57 (dd, ³*J*_{HH} = 2.4 Hz, ³*J*_{HH} = 0.8 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCI₃): δ 93.2 (C_{quart}), 116.5 (C_{quart}), 136.7 (CH), 145.9 (CH), 156.9 (CH).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 331 ([M], 95), 285 (12), 283 (12), 204 ([M-I], 100), 158 (14), 156 (14), 127 ([I]⁺, 13), 77 (47), 76 (27), 75 (10), 50 (10).

6.3.3 Synthese der 4H-Dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazine (5)

Allgemeine Synthesevorschrift^[23a]

In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurden in 30 mL trockenem Toluol zunächst 1.00 Äq. 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid (**3**) und 1.15 Äq. Amin **4** gelöst. Anschließend wurden 2 mol% Palladiumdibenzylidenaceton, 4 mol% 1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen sowie 3.00 Äq. Natrium-*tert*-butoxid hinzugegeben und für 24 Stunden auf 120 °C erhitzt. Zum Abbruch der Reaktion wurden 20 mL destilliertes Wasser sowie 20 mL Dichlormethan zugegeben, ehe die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert wurde. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Eintrag	Amin 4	Einwaage	Ausbeute
1	4-Hexylanilin 4a	1.04 g (5.75 mmol)	5a , 80 % (1.49 g, 4.02 mmol)
2	4-Fluoranilin 4b	0.639 g (5.75 mmol)	5b , 71 % (1.08 g, 3.53 mmol)
3 ^(a)	4-((Triisopropylsilyl)oxy)anilin 4c	0.153 g (0.575 mmol)	5c , 84 % (0.192 g, 0.418 mmol)
4 ^(b)	2-Decyltetradecan-1-amin 4d	0.557 g (2.30 mmol)	5d , 18 % (0.192 g, 0.350 mmol)

Tabelle 26: Experimentelle Details zur Synthese der Dithienothiazine 5.

(a) 0.50 mmol Ansatz mit 7.5 mol% Pd(dba)₂, 15 mol% dppf, (b) 2.0 mmol Ansatz.

4-(4-Hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (5a)



C₂₀H₂₁NS₃ [371.58]

Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch unter Stickstoffatmosphäre (*n*-Hexan mit 1% Triethylamin) gereinigt.

Gelber Feststoff (1.49 g, 4.02 mmol, 80 %)

Smp.: 54 °C.

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-** d_6 /**CS**₂**5:1)**: δ 0.84–0.94 (m, 3H), 1.26–1.44 (m, 6H), 1.61–1.73 (m, 2H), 2.64–2.73 (m, 2H), 6.12 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.20 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.26–7.32 (m, 2H), 7.36–7.42 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 29.7 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.4 (CH₂), 36.1 (CH₂), 103.4 (C_{quart}), 120.7 (CH), 124.7 (CH), 129.0 (CH), 131.0 (CH), 142.3 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 145.1 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 373 (16), 372 ([M+H⁺], 25), 371 ([M], 100), 300 (23), 268 (15), 210 ([C₈H₄N³²S₃]⁺, 27).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3107 (w), 3091 (w), 3026 (w), 2924 (m), 2850 (w), 2781 (w), 1913 (w), 1606 (w), 1558 (w), 1510 (s), 1490 (w), 1452 (w), 1415 (w), 1400 (m), 1377 (m), 1328 (w), 1311 (w), 1280 (m), 1267 (w), 1222 (m), 1203 (w), 1138 (w), 1078 (w), 995 (m), 852 (m), 831 (w), 819 (w), 758 (w), 694 (s), 677 (w), 655 (w), 642 (w), 619 (m).

Elementaranalyse ber. für C₂₀H₂₁NS₃ (371.6): C 64.65, H 5.70, N 3.77, S 25.88; Gef.: C 64.99, H 5.99, N 3.64, S 25.71.

4-(4-Fluorphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (5b)



C₁₄H₈FNS₃ [305.40]

Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch unter Stickstoffatmosphäre (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt.

Gelber Feststoff (1.08 g, 3.53 mmol, 71 %).

Smb.: 80–82 °C.

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-***d*₆/**CS**₂ **5:1):** δ 6.13 (d, ³*J*_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.17 (d, ³*J*_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.25–7.34 (m, 2H), 7.41–7.49 (m, 2H).

¹³**C-NMR (75 MHz, Aceton-***d***₆/CS₂ 5:1):** δ 104.1 (C_{quart}), 117.8 (d, ²*J*_{CF} = 22.8 Hz, CH), 120.4 (CH), 124.7 (CH), 131.4 (d, ³*J*_{CF} = 8.7 Hz, CH), 140.7 (d, ⁴*J*_{CF} = 2.9 Hz, C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 162.4 (d, ¹*J*_{CF} = 246.0 Hz, C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 306 ([MH]⁺, 19), 305 ([M], 100), 273 (15), 272 (31), 228 (23), 210 ([C₈H₄NS₃], 38), 153 (15), 134 (12).

4-(4-((Triisopropylsilyl)oxy)phenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (5c)



Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch unter Stickstoffatmosphäre (*n*-Hexan mit 1.5 % Triethylamin) gereinigt.

Gelber Feststoff (0.192 g, 0.418 mmol, 84 %).

Smb.: 93–94 °C.

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-***d*₆/**CS**₂ **5:1):** δ 1.12–1.17 (m, 18H), 1.27–1.39 (m, 3H), 6.08 (d, ³*J*_{HH}= 5.5 Hz, 2H), 7.07–7.12 (m, 2H), 7.19 (d, ³*J*_{HH}= 5.5 Hz, 2H), 7.27–7.34 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ 13.4 (CH), 18.3 (CH₃), 102.1 (C_{quart}), 120.3 (CH), 122.4 (CH), 124.6 (CH), 131.1 (CH), 137.9 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 156.5 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 461 (20), 460 ([M], 31), 459 ([M]⁺, 96), 212 (14), 211 (13), 210 ([C₈H₄NS₃]⁺, 100), 181 (13), 180 (43), 178 (16), 173 ([OTIPS]⁺, 17).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3107 (w), 2941 (w), 2922 (w), 2887 (w), 2862 (w), 2721 (w), 2542 (w), 1724 (w), 1599 (w), 1556 (w), 1504 (s), 1460 (w), 1394 (w), 1377 (w), 1365 (w), 1288 (w), 1254 (s), 1231 (m), 1161 (w), 1095 (w), 1074 (w), 1061 (w), 1032 (w), 995 (m), 937 (w), 908 (s), 881 (s), 850 (m), 833 (s), 804 (m), 781 (w), 765 (w), 727 (m), 683 (s), 659 (s), 638 (m), 621 (s).

Elementaranalyse ber. für C₂₃H₂₉NOS₃Si (459.8): C 60.09, H 6.36, N 3.05, S 20.92; Gef.: C 60.38, H 6.33, N 2.89, S 20.75.

4-(2-Decyltetradecyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (5d)



[547.96]

Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch unter Stickstoffatmosphäre (*n*-Hexan mit 1 % Triethylamin) gereinigt. Jedoch konnte auch nach mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung das gewünschte Produkt nicht von Nebenprodukten getrennt werden.

Gelbes Öl (0.192 g, 0.350 mmol, 18 %).

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-** d_6 /**CS**₂ **5:1):** δ 0.83–0.95 (m, 6H), 1.22–1.53 (m, 40H), 1.81–1.90 (m, 1H), 3.60 (d, ³ J_{HH} = 7.2 Hz, 2H), 6.82 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.30 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H).

MALDI-MS (m/z): 547.4 [M]⁺, 548.4 [MH⁺].

4-(4-((2-Decyltetradecyl)oxy)phenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (5e)



[640.06]

In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurde 4-(4-((TriisopropylsilyI)oxy)phenyI)-*4H*-dithieno[2,3*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**5c**) (0.460 g, 1.00 mmol) in 5 mL THF vorgelegt, 1.5 mL einer 1 M Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung in THF (1.50 mmol) zugegeben und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Kaliumcarbonat (0.553 g, 4.00 mmol) hinzugegeben und für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Kaliumiodid (0.498 g, 3.00 mmol) und 2-Decyl-1-tetradecylbromid (**19**) (1.253 g, 3.00 mmol) wurde die Reaktionslösung dann für 21 Stunden auf 70°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 10 mL destilliertes Wasser sowie 20 mL Dichlormethan zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden anschließend mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch unter Stickstoffatmosphäre (*n*-Hexan mit 0.8 % Triethylamin) gereinigt.

Gelber Feststoff (0.442 g, 0.691 mmol, 69 %).

 $R_f(n-Hexan) = 0.33.$

Smp.: 37 °C.

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-** d_6 /**CS**₂**5:1):** δ 0.87–0.93 (m, 6H), 1.28–1.50 (m, 40H), 1.80–1.90 (m, 1H), 3.97 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 6.07 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.05–7.12 (m, 2H), 7.14 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.27–7.33 (m, 2H).

¹³**C-NMR (75 MHz, Aceton-***d*₆/**CS**₂ **5:1)**: δ 14.6 (CH₃), 23.5 (CH₂), 27.7 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.50 (CH₂), 30.52 (CH₂), 30.55 (CH₂), 30.9 (CH₂), 32.3 (CH₂), 32.9 (CH₂), 38.8 (CH), 71.8 (CH₂), 102.1 (C_{quart}), 116.8 (CH), 120.3 (C_{quart}), 124.3 (CH), 131.0 (CH), 137.0 (C_{quart}), 145.3 (CH), 159.7 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 641 (21), 640 ([M], 43), 639 ([M]⁺, 100), 304 (14), 303 ([M-CH₂CH(C₂₂H₄₆)], 47), 302 ([M-CH₂CH(C₂₂H₄₆)]⁺, 38), 271 (13), 270 (36), 242 (10), 210 (26), 71 (11), 57 (26).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2951 (w), 2920 (s), 2849 (s), 1602 (w), 1566 (w), 1558 (w), 1517 (m), 1508 (s), 1467 (s), 1404 (w), 1381 (w), 1296 (w), 1278 (w), 1244 (s), 1228 (m), 1165 (w), 1101 (w), 1035 (w), 997 (m), 985 (w), 858 (w), 846 (w), 831 (s), 783 (w), 763 (w), 719 (w), 698 (s), 680 (w), 613 (w).

Elementaranalyse ber. für C₃₈H₅₇NOS₃ (640.1): C 71.31, H 8.98, N 2.19, S 15.03; Gef.: C 71.59, H 8.81, N 2.26, S 15.32.

6.3.4 Synthese der zweifach iodierten Dithienothiazine 6

Allgemeine Synthesevorschrift

In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurden 2.4 Äq. TMEDA, 1.0 Äq. Dithieno[2,3-*b*:3',2'*e*][1,4]thiazin **5** in 10 mL/mmol THF vorgelegt und auf eine Temperatur von –78 °C gekühlt. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 25 Minuten 2.4 Äq. *n*-Butyllithium (1.6 M) zugetropft. Die gelbe Lösung wurde nun 2 Stunden lang bei –78 °C gerührt, ehe 2.5 Äq. lod hinzugegeben wurden und weitere 1.5 Stunden lang bei –78 °C gerührt wurde. Die Reaktionslösung wurde dann mit 10 mL gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung versetzt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurden 10 mL destilliertes Wasser sowie 20 mL Dichlormethan zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden anschließend mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch unter Stickstoffatmosphäre (*n*-Hexan mit 0.5 % Triethylamin) gereinigt.

Eintrag	Dithieno[1,4]thiazin 5	Einwaage	Produkt 6	Ausbeute
1	s N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	0.186 g (0.500 mmol)	i → S → S → S → i → i → i → i → i → i →	64 % 0.200 g (0.321 mmol)
2	S N N TIPS 5C	0.603 g (1.31 mmol)	I→S→S→S→I ↓ ↓ OTIPS 6b	69 % 0.641 g (0.901 mmol)

 Tabelle 27: Experimentelle Details zur Synthese der zweifach iodierten Dithienothiazine 6.

4-(4-Hexylphenyl)-2,6-diiod-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (6a)[74]



[623.37]

Nach der allgemeinen Synthesevorschrift konnten 200 mg eines gelben Feststoffes (0.321 mmol, 64 %) isoliert werden.

Smb.: 98–99 °C.

¹**H-NMR (600 MHz, Aceton-***d*₆/**CS**₂ **5:1):** δ 0.90–0.94 (m, 3H), 1.31–1.43 (m, 6H), 1.67–1.7 (m, 2H), 2.71–2.74 (m, 2H), 6.29 (s, 2H), 7.29–7.34 (m, 2H), 7.40–7.44 (m, 2H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ 14.5 (CH₃), 23.4 (CH₂), 29.9 (CH₂), 32.3 (CH₂), 32.6 (CH₂), 36.3 (CH₂), 70.9 (C_{quart}), 108.1 (C_{quart}), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 131.4 (CH), 141.3 (C_{quart}), 144.1 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 623 ([M]⁺, 17), 496 ([M-I], 11), 450 (36), 448 (13), 324 (17), 323 (39),322 (37), 300 (17), 294 (21), 254 (12), 196 (100), 149 (25), 114 (20), 97 (29), 85 (35), 83 (29), 71 (48), 69 (40), 43 (43).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3086 (w) 2922 (m), 2850 (m), 1610 (w), 1548 (w), 1504 (s), 1456 (w), 1427 (w), 1402 (w), 1363 (m), 1348 (m), 1265 (w), 1203 (w), 1174 (w), 1139 (w), 1109 (w), 1097 (w), 1070 (w), 1039 (w), 1016 (w), 995 (w), 929 (m), 893 (w), 862 (w), 848 (w), 831 (w), 820 (s), 808 (s), 775 (w), 754 (w), 742 (w), 704 (w), 663 (m), 646 (w), 634 (w).

Elementaranalyse ber. für C₂₀H₁₉I₂NS₃ (623.4): C 38.54, H 3.07, N 2.25, S 15.43; Gef.: C 38.74, H 2.97, N 2.12, S 15.14.

4-(4-((Triisopropylsilyl)oxy)phenyl)-2,6-diiod-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (6b)



Nach der allgemeinen Synthesevorschrift konnten 641 mg eines gelben Feststoffes (0.901 mmol, 69 %) isoliert werden.

Smb.: 98–99 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton- d_6 /CS₂ 5:1): δ 1.17 (s, 8H), 1.20 (s, 10H), 1.32–1.40 (m, 3H), 6.24 (s, 2H), 7.10 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H), 7.30 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H).

¹³**C-NMR (150 MHz, Aceton-***d*₆/**CS**₂ **5:1)**: δ 13.5 (CH), 18.5 (CH₃), 70.9 (C_{quart}), 107.3 (C_{quart}), 122.5 (CH), 129.6 (CH), 130.9 (CH), 136.7 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 156.8 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 713 (20), 712 (31), 711 ([M], 100), 586 (10), 585 (19), 584 ([M-I], 47), 461 ([C₈H₂I₂NS₃]⁺, 43), 334 ([C₈H₂INS₃], 19), 307 (11), 306 (35), 299 (13), 243 (15), 242 (50), 235 (20), 125 (11), 111 (12), 97 (14), 85 (12), 83 (11), 71 (14), 69 (15), 59 (10), 57 (16).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2943 (w), 2864 (w), 1598 (w), 1556 (w), 1504 (s), 1494 (m), 1406 (w), 1390 (w), 1367 (w), 1350 (w), 1286 (w), 1253 (m), 1232 (m), 1205 (w), 1176 (w), 1157 (w), 991 (w), 925 (w), 893 (m), 885 (m), 850 (w), 818 (m), 808 (m), 765 (w), 717 (w), 708 (w), 685 (w), 661 (m), 642 (w).

Elementaranalyse ber. für C₂₃H₂₇I₂NOS₃Si (711.6): C 38.82, H 3.87, N 1.97, S 13.52; Gef.: C 38.91, H 3.89, N 1.90, S 13.61.

4-(4-((2-Decyltetradecyl)oxy)phenyl)-2,6-diiod-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (6c)



In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurde 4-(4-((TriisopropylsilyI)oxy)phenyI)-2,6-diiod-*4H*dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**6b**) (0.356 g, 0.500 mmol) in 2.5 mL THF vorgelegt, 0.75 mL einer 1 M Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung in THF (0.750 mmol) zugegeben und 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Kaliumcarbonat (0.276 g, 2.00 mmol) hinzugegeben und für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Kaliumiodid (0.498 g, 1.50 mmol) und 2-Decyl-1-tetradecylbromid (**19**) (0.626 g, 1.50 mmol) wurde die Reaktionslösung für 24 Stunden auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 10 mL destilliertes Wasser sowie 20 mL Dichlormethan zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden anschließend mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch unter Stickstoffatmosphäre (*n*-Hexan mit 1 % Triethylamin) gereinigt.

Gelber Feststoff (0.422 g, 0.473 mmol, 95 %).

Smb.: 65–67 °C.

¹**H-NMR (600 MHz, Aceton-** d_6 /**CS**₂**5:1):** δ 0.85–0.94 (m, 6H), 1.27–1.50 (m, 40H), 1.80–1.93 (m, 1H), 3.99 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 6.26 (s, 2H), 7.08–7.15 (m, 2H), 7.29–7.36 (m, 2H).

¹³**C-NMR (150 MHz, Aceton-** d_6 /**CS**₂**5:1)**: δ 23.5 (2 CH₃), 27.7 (2 CH₂), 30.2 (2 CH₂), 30.49 (2 CH₂), 30.52 (4 CH₂), 30.55 (2 CH₂), 30.9 (2 CH₂), 32.2 (2 CH₂), 32.8 (4 CH₂), 38.8 (CH), 70.7 (C_{quart}), 71.8 (CH₂), 106.9 (C_{quart}), 117.0 (CH), 129.6 (CH), 131.0 (CH), 136.0 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 892 ([M+H⁺], 29), 891 ([M], 68), 428 ([OCH₂CH(C₁₀H₂₁)(C₁₂H₂₅)]⁺, 26), 302 (16), 221 (29), 220 (28), 192 (33), 191 (24), 171 (28), 169 ([C₁₂H₂₅], 30), 165 (15), 143 (38), 136 (15), 115 (18), 109 (15), 105 (100), 97 (21), 91 (31), 85 (19), 83 (21), 81 (17), 77 (49), 71 (26), 69 (31), 64 (26), 57 (43), 55 (30).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2953 (w), 2920 (s), 2850 (m), 1558 (m), 1506 (s), 1456 (w), 1446 (w), 1392 (w), 1373 (w), 1354 (w), 1298 (w), 1276 (w), 1246 (m), 1178 (w), 1163 (w), 1132 (w), 1103 (w), 1076 (w), 1039 (w), 1008 (w), 991 (w), 925 (w), 840 (w), 815 (w), 786 (w), 759 (w), 721 (w), 659 (w).

Elementaranalyse ber. für C₃₈H₅₅I₂NOS₃ (891.0): C 51.18, H 6.22, N 1.57, S 10.78; Gef.: C 51.10, H 6.20, N 1.56, S 10.49.

6.3.5 Synthese der einfach iodierten Dithienothiazine 7

Allgemeine Synthesevorschrift

In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurden 1.2 Äq. TMEDA, 1.0 Äq. Dithieno[2,3-*b*:3',2'e][1,4]thiazin **5** in 10 mL/mmol THF vorgelegt, ehe diese Lösung auf eine Temperatur von –78 °C mittels Aceton und Trockeneis gekühlt wurde. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 50 Minuten 1.0 Äq. *n*-Butyllithium (1.6 M) zugetropft. Die auf diesem Weg entstandene gelbe Lösung wurde nun 2 Stunden lang bei –78 °C gerührt, ehe 1.1 Äq. Iod hinzugegeben wurden und weitere 1.5 Stunden lang bei –78 °C gerührt wurde. Die Reaktionslösung wurde dann mit 15 mL gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung versetzt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurden 10 mL destilliertes Wasser sowie 20 mL Dichlormethan zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch unter Stickstoffatmosphäre (*n*-Hexan mit 0.5 % Triethylamin) gereinigt.

Eintrag	Dithieno[1,4]thiazin 1	Einwaage	Produkt 7	Ausbeute
1	S N N hexyl 5a	0.743 g (2.00 mmol)	S N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	58 % 0.580 g (1.17 mmol)
2	S N F 5b	0.458 g (1.50 mmol)	S N N F F 7b	46 % 0.296 g (0.686 mmol)

 Tabelle 28: Experimentelle Details zur Synthese der einfach iodierten Dithienothiazine 7.

4-(4-Hexylphenyl)-2-iod-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (7a)



[497.47]

Nach der allgemeinen Synthesevorschrift konnten 580 mg eines gelben Feststoffes (1.17 mmol, 58 %) isoliert werden.

Smb.: 87–89 °C.

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-** d_6 /**CS**₂**5:1):** δ 0.83–0.97 (m, 3H), 1.29–1.47 (m, 6H), 1.64–1.76 (m, 2H), 2.68–2.74 (m, 2H), 6.12 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 1H), 6.27 (s, 1H), 7.20 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 1H), 7.26–7.34 (m, 2H), 7.36–7.43 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ 14.5 (CH₃), 23.5 (CH₂), 29.9 (CH₂), 32.3 (CH₂),
32.6 (CH₂), 36.3 (CH₂), 70.3 (C_{quart}), 103.5 (C_{quart}), 108.1 (C_{quart}), 120.5 (CH), 125.0 (CH), 129.0 (CH), 129.9 (CH), 131.2 (CH), 141.7 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 145.1 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 499 (17), 498 (25), 497 ([M]⁺, 100), 371 ([M-I], 20), 370 ([M-I]⁺, 44), 340 (12), 339 (44), 336 ([C₈H₃INS₃]⁺, 14), 324 (28), 299 (20), 268 (32), 209 ([C₈H₃NS₃]⁺, 13), 197 (28), 153 (34), 71 (14), 69 (16), 57 (16), 43 (16).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3091 (w), 3062 (w), 3026 (w), 2956 (w), 2922 (m), 2881 (w), 2868 (w), 2845 (w), 2655 (w), 1732 (w), 1552 (w), 1508 (s), 1465 (w), 1456 (w), 1435 (w), 1413 (w), 1396 (w), 1382 (m), 1357 (m), 1332 (w), 1276 (m), 1240 (w), 1220 (w), 1188 (w), 1174 (w), 1120 (w), 1091 (w), 1076 (w), 1014 (w), 991 (m), 925 (m), 887 (w), 850 (w), 829 (m), 813 (w), 754 (w), 725 (w), 700 (w), 678 (w), 659 (w), 644 (w), 630 (w).

Elementaranalyse ber. für C₂₀H₂₀INS₃ (497.5): C 48.29, H 4.05, N 2.82, S 19.33; Gef.: C 48.51, H 4.15, N 2.70, S 19.12.

4-(4-Fluorphenyl)-2-iod-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (7b)



$C_{14}H_7FINS_3$

[431.30]

Nach der allgemeinen Synthesevorschrift konnten 296 mg eines gelben Feststoffes (0.686 mmol, 46 %) isoliert werden.

Smp.: 130 °C (Zersetzung).

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-** d_6 /**CS**₂**5:1):** δ 6.14 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 1H), 6.31 (s, 1H), 7.23 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 1H), 7.33 (m, 2H), 7.47 (m, 2H).

¹³**C-NMR (75 MHz, Aceton-***d*₆/**CS**₂**5:1)**: δ 70.6 (C_{quart}), 104.1 (C_{quart}), 108.6 (C_{quart}), 118.1 (d, ²*J*_{CF} = 22.8 Hz, CH), 120.3 (CH), 125.3 (CH), 129.8 (CH), 131.5 (d, ³*J*_{CF} = 8.4 Hz, CH), 140.26 (d, ⁴*J*_{CF} = 2.5 Hz, C_{quart}), 145. 1 (C_{quart}), 162.6 (d, ¹*J*_{CF} = 247.4 Hz, C_{quart}).

MALDI-MS (m/z): 430.95 [M]+.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2958 (w), 2924 (w), 2854 (w), 1595 (m), 1554 (m), 1500 (m), 1454 (w), 1379 (m), 1359 (m), 1317 (w), 1259 (w), 1234 (m), 1205 (s), 1188 (m), 1149 (m), 1122 (w), 1087 (w), 1012 (w), 991 (w), 974 (w), 927 (w), 875 (w), 839 (m), 796 (m), 774 (m), 760 (m), 679 (w), 640 (m), 628 (w).

Elementaranalyse ber. für C₁₄H₇FINS₃ (431.3): C 38.99, H 1.64, N 3.25, S 22.30; Gef.: C 39.26, H 1.84, N 3.15, S 22.19.

6.3.6 Synthese der zweifach borylierten Dithienothiazine 8

Allgemeine Synthesevorschrift

In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurden 2.4 Äq. TMEDA und 1.0 Äq. Dithieno[2,3-*b*:3',2'e][1,4]thiazin **5** in 10 mL/mmol THF vorgelegt, ehe diese Lösung auf eine Temperatur von -78 °C mittels Aceton und Trockeneis gekühlt wurde. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 25 Minuten 2.2 Äq. *n*-Butyllithium (1.6 M) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 1 Stunde lang bei einer Temperatur von -78 °C gerührt. Anschließend wurden 5.0 Äq. Borsäuretrimethylester hinzugegeben und die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2.5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 5.0 Äq. 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol wurde weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor die nun trübe Reaktionslösung mit destilliertem Wasser und Dichlormethan versetzt wurde. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Eintrag	Dithienothiazin 5	Einwaage	Produkt 8	Ausbeute
1	S S S N hexyl 5a	0.186 g (0.500 mmol)	$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array}\\ \end{array}\\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} $ } \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} } \\ \end{array} \\ \end{array} } \\ \end{array} } \\ \end{array} } \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} } \\ \end{array} } \\ \end{array} \\ \end{array} } } \\ \end{array} } \\ } \\ \end{array} } } \\ \end{array} } \\ \end{array} } \\ \end{array} } \\ \end{array} } } \\ \end{array} } \\ \rangle } \\ } \\ \rangle } \\ } } \\ } } \\ } \\ \rangle } \\ } \\ \rangle } \\ } \\ } } \\ } \\ } } \\ } \\ } \\ \rangle } \\ } \\ } \\ \rangle } \\ } \\ } \\ \rangle } \\ } \\ \rangle } \\ } \\ } \\ \rangle } \\ \rangle } \\ \rangle } \\ \rangle	53 % 0.165 g (0.264 mmol)
2	S S S N OTIPS 5C	0.603 g (1.31 mmol)	$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} $ } \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} } \\ \end{array} \\ \end{array} } \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} } \\ T	50 % 0.713 g (1.00 mmol)

 Tabelle 29:
 Experimentelle Details zur Synthese der zweifach borylierten Dithienothiazine 8.

4-(4-Hexylphenyl)-2,6-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-*4H*-dithieno[2,3*b*:3',2'-e][1,4]thiazin (8a)



C₃₂H₄₃B₂NO₄S₃ [623.50]

Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan konnten 165 mg eines beigen Feststoffes (0.264 mmol, 53 %) isoliert werden.

Smb.: 150–153 °C.

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-***d*₆/**CS**₂ **5:1):** δ 0.90–0.98 (m, 3H), 1.26 (s, 24H), 1.34–1.46 (m, 6H), 1.68–1.80 (m, 2H), 2.72–2.80 (m, 2H), 6.38 (s, 2H), 7.30–7.35 (m, 2H), 7.44–7.49 (m, 2H).

¹³**C-NMR (75 MHz, Aceton-***d*₆/**CS**₂**5:1):** δ 14.6 (CH₃), 23.5 (CH₂), 25.0 (CH₃), 30.0 (CH₂), 32.3 (CH₂), 32.6 (CH₂), 36.4 (CH₂), 84.8 (C_{quart}), 110.6 (C_{quart}), 128.3 (CH), 129.7 (CH), 131.4 (CH), 141.7 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 625 (22), 624 ([MH], 42), 623 ([M], 100), 622 ([M]⁺, 46), 498 (17), 497 ([C₂₆H₃₂BNO₂S₃], 53), 496 (13), 371 ([C₂₀H₂₁NS₃], 20), 326 (10), 312 (11), 255 (11), 254 (10), 129 (10), 58 (11), 43 (26).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2993 (w), 2976 (w), 2949 (w), 2926 (w), 2852 (w), 1558 (w), 1529 (w), 1510 (w), 1419 (s), 1371 (m), 1328 (m), 1309 (m), 1280 (w), 1267 (w), 1211 (w), 1180 (w), 1165 (w), 1138 (s), 1112 (w), 1078 (w), 1049 (w), 1020 (m), 995 (w), 954 (w), 850 (m), 842 (w), 827 (w), 796 (w), 773 (w), 759 (w), 719 (w), 660 (m), 607 (w).

Elementaranalyse ber. für C₃₂H₄₃B₂NO₄S₃ (623.5): C 61.64, H 6.95, N 2.25, S 15.43; Gef.: C 61.56, H 7.23, N 2.25, S 15.40.

2,6-Bis(4,4,5,5-tetramethyl1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4-(4((triisopropylsilyl)oxy)phenyl)-

4H-dithieno[2,3-*b*:3',2'-e][1,4]thiazin (8b)



[711.68]

Das Rohprodukt wurde mit 20 mL *n*-Hexan überschichtet und für 10 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Der beige Feststoff (0.713 g, 1.00 mmol, 50 %) wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Smp.: > 230 °C (Zersetzung).

¹**H-NMR (500 MHz, Aceton-***d*₆/**CS**₂ **5:1)**: δ 1.20 (d, ³*J*_{HH} = 7.4 Hz, 18H), 1.26 (s, 24H), 1.37 (m, 3H), 6.37 (s, 2H), 7.09–7.16 (m, 2H), 7.27–7.32 (m, 2H).

¹³**C-NMR (125 MHz, Aceton-***d*₆/**CS**₂ **5:1):** δ 13.7 (CH), 18.5 (CH₃), 25.1 (CH₃), 84.8 (C_{quart}), 110.6 (C_{quart}), 122.7 (CH), 128.4 (CH), 131.3 (CH), 137.5 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}), 156.7 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 713 (24), 712 ([MH]⁺, 43), 711 ([M], 100), 710 (46), 585 ([M-Bpin], 15), 306 (15), 280 (17), 58 (13), 57 (17) 56 (21).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2978 (w), 2939 (w), 2889 (w), 1602 (w), 1568 (w), 1537 (w), 1504 (m), 1463 (w), 1427 (m), 1417 (m), 1371 (w), 1330 (m), 1315 (m), 1259 (m), 1236 (w), 1112 (w), 1095 (w), 1066 (w), 1024 (m), 997 (w), 987 (w), 954 (w), 912 (m), 885 (w), 846 (s), 831 (w), 817 (w), 771 (w), 715 (w), 680 (m), 657 (s), 627 (w).

Elementaranalyse ber. für C₃₅H₅₁B₂NO₅S₃Si (711.7): C 59.07, H 7.22, N 1.97, S 13.51; Gef.: C 59.27, H 7.34, N 1.85, S 13.25.

6.3.7 Synthese des Dithienothiazindimers 10





C₄₀H₄₀N₂S₆ [741.13]

Synthesevorschrift A (Suzuki-Reaktion)

In einem sekurierten Schlenkrohr wurden TMEDA (0.19 mL, 1.20 mmol), 4-(4-Hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (5a) (0.372 g, 1.00 mmol) in 10 mL THF vorgelegt und die Lösung auf eine Temperatur von -78 °C gekühlt. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 40 Minuten 1.57 M n-Butyllithium (0.64 mL, 1.00 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde nun 2 Stunden lang bei einer Temperatur von -78 °C gerührt. Anschließend wurde Borsäuretrimethylester (0.34 mL, 0.312 g, 3.00 mmol) hinzugegeben und die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 2.5 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Nach der Zugabe von 3.3 mL Wasser wurden 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium (0.058 g, 0.05 mmol), Natriumhydrogencarbonat (0.210 g, 2.50 mmol) und 4-(4-Hexylphenyl)-2-iod-4H-dithieno[2,3b:3',2'-e][1,4]thiazin (7a) (0.522 g, 1.05 mmol) hinzugefügt und auf 70 °C erhitzt. Nach 17 Stunden Rühren wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit jeweils 10 mL destilliertem Wasser und Diethylether versetzt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mit kaltem Aceton überschichtet und für 5 Minuten im Ultraschalbad suspendiert. Der rote Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Roter Feststoff (0.385 g, 0.519 mmol, 52 %)

Synthesevorschrift B (Negishi-Reaktion)

In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurden 4-(4-Hexylphenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'*e*][1,4]thiazin (**5a**) (0.149 g, 0.400 mmol) und TMEDA (0.07 mL, 0.480 mmol) in 4 mL THF vorgelegt, ehe diese Lösung auf eine Temperatur von -78 °C mittels Aceton und Trockeneis gekühlt wurden. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 30 Minuten 1.6 M *n*-Butyllithium (0.16 mL, 0.26 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde nun 2 Stunden lang bei einer Temperatur von -78 °C gerührt. Anschließend wurde frisch getrocknetes Zinkbromid (0.122 g, 0.540 mmol), gelöst in 1 mL THF, hinzugegeben und die Reaktionslösung 30 Minuten bei -78 °C gerührt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung noch 20 Minuten gerührt, ehe 25 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium (0.018 g, 0.016 mmol) und 4-(4-Hexylphenyl)-2-iod-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (7a) (0.209 g, 0.420 mmol) zugegeben wurden. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Wasser und Dichlormethan versetzt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit kaltem Aceton überschichtet und 5 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Der rote Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Roter Feststoff (0.187 g, 0.250 mmol, 63 %)

Smb.: 170.4–171.5 °C.

¹**H-NMR (600 MHz, Aceton-** d_6 /**CS**₂**5:1):** δ 0.90–0.98 (m, 6H), 1.36–1.48 (m, 12H), 1.68–1.75 (m, 4H), 2.69–2.75 (m, 4H), 6.03 (s, 2H), 6.06 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.12 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.26–7.29 (m, 4H), 7.35–7.38 (m, 4H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ 14.7 (CH₃), 23.6 (CH₂), 30.0 (CH₂), 32.3 (CH₂),
32.7 (CH₂), 36.4 (CH₂), 102.9 (C_{quart}), 103.0 (C_{quart}), 116.0 (CH), 120.5 (CH), 124.6 (CH), 129.2 (CH), 131.1 (CH), 134.5 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 143.6 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 741 ([M], 49), 740 ([M]⁺, 99), 710 (18), 676 (11), 452 (28), 451 (76), 439 (13), 371 ([C₂₀H₂₀NS₃], 52), 370 ([C₂₀H₂₀NS₃]⁺, 100), 299 (50), 283 (37), 254 (36), 238 (25), 209 (17), 188 (73), 44 (20).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3059 (w), 3026 (w), 2947 (w), 2850 (w), 1556 (m), 1508 (s), 1456 (w), 1386 (m), 1350 (m), 1280 (m), 1244 (w), 1182 (w), 1170 (w), 1111 (w), 1095 (w), 1074 (w), 1058 (w), 995 (w), 873 (m), 798 (m), 727 (w), 696 (m), 630 (w), 609 (w).

Elementaranalyse ber. für C₄₀H₄₀N₂S₆ (741.1): C 64.82, H 5.44, N 3.78, S 25.95; Gef.: C 64.91, H 5.51, N 3.82, S 25.89.

6.3.8 Synthese des Dithienothiazintrimers 12

4,4',4"-Tris(4-hexylphenyl)-4H,4'H,4"H-2,2':6',2"-terdithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (12)



In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 4-(4-Hexylphenyl)-2-iod-4H-dithieno[2,3-b:3',2'e][1,4]thiazin (7a) (0.149 g, 0.300 mmol) in 1.5 mL Ethylenglycoldimethylether vorgelegt und mit Stickstoff entgast. Anschließend wurden zur gelben Lösung 4-(4-Hexylphenyl)-2,6bis(4,4,5,5-tetramethyl1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (8a) (0.086 g, 0.137 mmol), 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium (8.50 mg, 0.0069 mmol), Natriumhydrogencarbonat (0.058 g, 0.685 mmol) und 0.5 mL destilliertes Wasser hinzugegeben. Die orange Suspension wurde für 17 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden je 2 mL Wasser und Dichlormethan zugegeben. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch unter Stickstoffatmosphäre (n-Hexan/Aceton 40:1 mit 0.5 % Triethylamin) gereinigt. Das rote zähflüssige Öl wurde dann in wenig Ethylacetat gelöst und mit Methanol als roten Feststoff ausgefällt. Nach Filtration und Trocknen im Hochvakuum konnte das Trimer 12 in Form eines roten Feststoffes erhalten werden.

Roter Feststoff (0.092 g, 0.083 mmol, 61 %).

Smb.: 80–83 °C.

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-** d_6 /**CS**₂**5:1):** δ 0.91–0.99 (m, 9H), 1.36–1.44 (m, 18H), 1.71 (p, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H), 2.68–2.77 (m, 6H), 5.99 (s, 2H), 6.03 (s, 2H), 6.08 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.12 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.25–7.29 (m, 6H), 7.34–7.38 (m, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ 14.7 (CH₃), 14.8 (CH₃), 23.6 (CH₂), 23.6 (CH₂), 29.97 (CH₂), 30.0 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.3 (CH₂), 32.65 (CH₂), 32.68 (CH₂) 36.4 (CH₂), 36.4 (CH₂), 102.4 (C_{quart}), 102.9 (C_{quart}), 103.2 (C_{quart}), 116.0 (CH), 116.1 (CH), 120.6 (CH), 124.7

(CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 131.2 (CH), 131.3 (CH), 134.3 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 134.7 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 143.6 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 144.5 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}).

MALDI-MS (m/z): 1109.3 [M]⁺.

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3028 (w), 2953 (w), 2922 (w), 2852 (w), 1558 (w), 1504 (s), 1489 (w), 1456 (w), 1402 (m), 1384 (w), 1348 (w), 1278 (w), 1201 (w), 1180 (w), 1112 (w), 1095 (w), 1058 (w), 995 (m), 921 (w), 893 (w), 869 (w), 831 (w), 804 (m), 758 (w), 723 (w), 696 (m), 667 (w), 609 (w).

Elementaranalyse ber. für C₆₀H₅₉N₃S₉ (1100.7): C 64.88, H 5.35, N 3.78, S 25.98; Gef.: C 64.72, H 5.55, N 3.70, S 25.75.

6.3.9 Synthese der (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16

Allgemeine Synthesevorschrift 1 (AS1)

In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurden 2.20 Äq. einfach iodiertes Dithienothiazin **7** in 10 mL/mmol Ethylenglycoldimethylether vorgelegt und mit Stickstoff entgast. Zur gelben Reaktionslösung wurden 1.00 Äq. Diboronsäure bzw. Diboronsäurebis(pinakol)ester **14**, 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium, 5.00 Äq. Natriumhydrogencarbonat und 3.30 mL/mmol Wasser hinzugefügt und für mindestens 4 Stunden zum Rückfluss erhitzt.

Eintrag	Dithienothiazin 5 [Einwaage]	Diboronsäure 14 [Einwaage]	Bis(dithienothiazin)hantel 16	Ausbeute
1	5a 0.219 g (0.440 mmol)	(HO)2 ^B 14a 33.0 mg (0.200 mmol)	$ \begin{array}{c} \overset{S}{\underset{N}{\longrightarrow}}\overset{S}{\underset{N}{\overset{N}{\longrightarrow}}\overset{S}{\underset{N}{\overset{S}{\underset{N}{\longrightarrow}}}\overset{S}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\longrightarrow}}}\overset{S}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\longrightarrow}}}\overset{S}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\underset{N}{\longrightarrow}}}\overset{S}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\underset$	66 % 0.107 g (0.131 mmol)
2	5b 0.190 g (0.440 mmol)	(HO)2 ^B 14a 34.0 mg (0.200 mmol)	$ \begin{array}{c} $	55 % 75.0 mg (0.110 mmol)
3	5a 0.219 g (0.440 mmol)	$(HO)_2^B + \underbrace{)_2^2}^{B(OH)_2}$ 14b 48.0 mg (0.200 mmol)	$ \begin{array}{c} S_{\downarrow} S_{\downarrow$	30 % 53.0 mg (59.0 μmol)
4	5a 0.241 g (0.480 mmol)	^{Bpin} 14c 73.0 mg (0.220 mmol)	$s \rightarrow s \rightarrow$	20 % 37.0 mg (45.0 μmol)

Tabelle 30: Experimentelle Details zur Synthese (AS1) der (hetero)arylverbrücktenBis(dithienothiazin)hanteln 16.

Eintrag	Dithienothiazin 5 [Einwaage]	Diboronsäure 14 [Einwaage]	Bis(dithienothiazin)hantel 16	Ausbeute
5 ^(a)	5a 0.318 g (0.640 mmol)	Bpin Bpin 14d 91.0 mg (0.200 mmol)	$ \underset{n_{hexyl}}{\overset{n_{hexyl}}{\underset{s \leftarrow s}{\overset{s \leftarrow N}{\underset{s \leftarrow s}{\overset{s \leftarrow N}{\underset{s \leftarrow s}{\overset{s \leftarrow n_{hexyl}}{\underset{s \leftarrow s}{\underset{s \atops}{\underset{s \leftarrow s}{\underset{s \atops}{\underset{s \leftarrow s}{\underset{s \leftarrow s}{\underset{s \atops}{\underset{s}{\underset{s \atops}{\underset{s}{\underset{s}{\underset{s \atops}{\underset{s}{\underset{s}{\underset{s}{\atops}{\underset{s}{\underset{s}{\underset{s}{$	37 % 87.0 mg (73.0 μmol)
6	5a 0.328 g (0.660 mmol)	Bpin-Bpin N _S N 14e 0.116 g (0.300 mmol)	$ \begin{array}{c} \overset{S}{\underset{N}{\overset{S}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\underset$	76 % 0.200 g (0.228 mmol)
7	5a 0.360 g (0.725 mmol)	^{Bpin} 14f 0.111 g (0.330 mmol)	$ \begin{array}{c} \stackrel{s}{\underset{N}{\overset{S}{\underset{N}{\overset{S}{\underset{S}{\overset{S}{\underset{S}{\overset{S}{\underset{N}{\overset{S}{\underset{N}{\underset{S}{\overset{S}{\underset{N}{\underset{S}{\overset{S}{\underset{N}{\underset{N}{\overset{S}{\underset{N}{\underset{N}{\underset{N}{\underset{N}{\underset{N}{\underset{N}{\underset{N}{\underset$	(17 %) 47.0 mg (57.0 μmol)
8 ^(b)	5a 361 mg (0.726 mmol)	^{Bpin} ^N ^h hexyl 14g 0.177 g (0.330 mmol)	s n hexyl n hexyl n hexyl n hexyl n hexyl n hexyl n hexyl n hexyl n hexyl n hexyl n hexyl n hexyl	20 % 68.0 g (67.0 μmol)

Fortsetzung von Tabelle 5: Experimentelle Details zur Synthese (AS1) der (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16.

(a) 7 mol% Pd(PPh₃)₄, 7.5 Äq. NaHCO₃, 3.2 Äq. iodiertes Dithienothiazin **7a**. (b) 85 °C, 18 h.
Allgemeine Synthesevorschrift 2 (AS2)

In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurden 3.30 Äq. Dithienothiazin **5**, 3.60 Äq. TMEDA in 20mL/mmol THF vorgelegt, ehe diese Lösung auf -78 °C gekühlt wurde. Anschließend wurden über einen Zeitraum von 30 Minuten 3.30 Äq. *n*-Butyllithium (1.6 M) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde nun 2 Stunden lang bei einer Temperatur von -78 °C gerührt. Anschließend wurden 4.50 Äq. frisch getrocknetes Zinkbromid (in THF gelöst) hinzugegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurden 0.23 Äq. Tetrakis(triphenylphosphan)palladium und 1.00 Äq. (Hetero)aryldiiodid **18** zugegeben und die Reaktionslösung mit Wasser und Dichlormethan versetzt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Tabelle 31: Experimentelle Details zur Synthese (AS2) der (hetero)arylverbrücktenBis(dithienothiazin)hanteln 16.

Eintrag	Dithienothiazin 5 [Einwaage]	Diiodid 18 [Einwaage]	Bis(dithienothiazin)hantel 16	Ausbeute
1	5b 0.403 g (1.32 mmol)	18a 0.132 g (0.400 mmol)	$ \begin{array}{c} \overset{s}{\underset{N}{\overset{s}{N}{\overset{s}{\underset{N}{\overset{s}{N}{\overset{s}{\underset{N}{\overset{s}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\underset$	62 % 0.169 g (0.247 mmol)
2	5a 0.490 g (1.32 mmol)	18c 0.132 g (0.400 mmol)	s = s + s + s + s + s + s + s + s + s +	31 % 0.100 g (0.122 mmol)

Eintrag	Dithienothiazin 5 [Einwaage]	Diiodid 18 [Einwaage]	Bis(dithienothiazin)hantel 16	Ausbeute
3	5a 0.490 g (1.32 mmol)	18h 0.143 g (0.400 mmol)	$ \begin{array}{c} \overset{s}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\underset$	62 % 0.208 g (0.246 mmol)
4 ^(a)	5a 0.368 g (0.990 mmol)	18i 0.101 g (0.300 mmol)	$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array}\\ \end{array}\\ \end{array}\\ \end{array}\\ \end{array} \begin{array}{c} \end{array} \begin{array}{c} \end{array}\\ \end{array} \begin{array}{c} \end{array} \begin{array}{c} \end{array}\\ \end{array} \begin{array}{c} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \end{array} \begin{array}{c} \end{array} \begin{array}{c} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \end{array} \begin{array}{c} \end{array} \begin{array}{c} \end{array} \begin{array}{c} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \end{array} \begin{array}{c} \end{array} \end{array} $	40 % 97.0 mg (0.119 mmol)
5	5b 0.403 g (1.32 mmol)	I → I 18i 0.132 g (0.400 mmol)	$ \begin{array}{c} $	60% 0.165 g (0.241 mmol)
6 ^(b)	5a 0.368 g (0.99 mmol)	18j 99.0 mg (0.300 mmol)	$s \rightarrow s \rightarrow$	66 % 0.161 g (0.197 mmol)

Fortsetzung von Tabelle 6: Experimentelle Details zur Synthese (AS2) der (hetero)arylverbrückten Bis(dithienothiazin)hanteln 16.

(a) Katalysatorsystem: 20 mol% Pd(dba)₂ und 40 mol% P^tBu₃HBF₄. (b) Katalysatorsystem: 20 mol% Pd(dba)₂ und 24 mol% P^tBu₃HBF₄.

1,4-Bis(4-(4-hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2-yl)benzol (16a)



[817.23]

Die Synthese erfolgte gemäß AS1. Der rote ausgefallene Feststoff wurde mit DME und *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Roter Feststoff (0.107 g, 0.131 mmol, 66 %).

 \mathbf{R}_{f} (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.36.

Smp.: 197 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ 0.86–0.96 (m, 6H), 1.28–1.48 (m, 12H), 1.64–1.77 (m, 4H), 2.67–2.77 (m, 4H), 6.10 (d, ³*J*_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 6.37 (s, 2H), 7.14 (d, ³*J*_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.28–7.35 (m, 8H), 7.36–7.42 (m, 4H).

¹³**C-NMR (75 MHz, Aceton-***d*₆/**CS**₂ **5:1)**: δ 14.8 (CH₃), 23.6 (CH₂), 30.0 (CH₂), 32.3 (CH₂), 32.6 (CH₂), 36.4 (CH₂), 103.1 (C_{quart}), 103.7 (C_{quart}), 116.2 (CH), 120.6 (CH), 124.6 (CH), 125.9 (CH), 129.1 (CH), 131.1 (CH), 133.4 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 141.9 (C_{quart}), 143.5 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 817 ([M], 55), 816 ([M]⁺, 97), 786 (14), 408 ([C₂₃H₂₂NS₃]⁺, 100), 372 ([C₂₀H₂₁NS₃]⁺, 36), 357 (19), 321 (27), 292 (32), 276 (46), 269 (19), 259 (28), 247 (31), 220 (22), 188 (61), 87 (31), 55 (23), 44 (60).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3618 (w), 2987 (w), 2949 (w), 2924 (w), 2852 (w), 1907 (w), 1570 (w), 1533 (w), 1496 (s), 1436 (m), 1419 (w), 1400 (m), 1375 (m), 1338 (w), 1276 (m), 1232 (w), 1197 (w), 1172 (w), 1112 (w), 1097 (w), 1074 (w), 1060 (w), 1045 (w), 1028 (w), 999 (m), 943 (w), 866 (w), 833 (m), 810 (s), 785 (w), 758 (w), 704 (s), 667 (w), 630 (w), 609 (w).

Elementaranalyse ber. für C₄₆H₄₄N₂S₆ (817.2): C 67.61, H 5.43, N 3.43, S 23.54, Gef.: C 67.33, H 5.35, N 3.36, S 23.30.

1,4-Bis(4-(4-fluor)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2-yl)benzol (16aa)^[131]



[684.89]

Die Synthese erfolgte gemäß AS1. Der rote ausgefallene Feststoff wurde mit DME gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Roter Feststoff (75.0 mg, 0.110 mmol, 55 %).

Alternativ erfolgte die Synthese gemäß AS2. Zur Reinigung wurde zunächst die Reaktionslösung mit Wasser und Dichlormethan versetzt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Aceton überschichtet und für 10 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Der so erhaltene rote Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Roter Feststoff (0.169 g, 0.247 mmol, 62 %).

 $R_f(n-Hexan) = 0.17.$

Smp.: 255 °C (Zersetzung).

¹**H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ 6.06 (d, ³*J*_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 6.25 (s, 2H), 6.98 (d, ³*J*_{HH} = 5.4 Hz, 2H), 7.20–7.25 (m, 4H), 7.26 (s, 2H), 7.39–7.43 (m, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 103.9 (C_{quart}), 104.2 (C_{quart}), 115.5 (CH), 117.6 (d, ²J_{CF} = 22.6 Hz, CH), 120.3 (CH), 124.1 (CH), 125.7 (CH), 131.3 (d, ³J_{CF} = 8.6 Hz, CH), 133.2 (C_{quart}), 140.1 (d, ⁴J_{CF} = 3.0 Hz, C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 160.7 (d, ¹J_{CF} = 247.8 Hz, C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 687 (11), 686 (32), 685 ([M], 41), 684 ([M]⁺, 100), 654 (13), 652 (17), 618 (13), 342 ([C₁₇H₉FN₃], 15), 310 (10), 287 (10), 278 (13), 272 (10), 256 (11), 193 (13).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3115 (w), 3059 (w), 3043 (w), 2916 (w), 2852 (w), 1597 (w), 1568 (m), 1559 (m), 1497 (s), 1435 (m), 1404 (m), 1373 (m), 1339 (w), 1285 (w), 1260 (w), 1211 (s), 1192 (w), 1148 (w), 1103 (w), 1088 (w), 1057 (w), 1028 (w), 999 (m), 947 (w), 935 (w), 837 (m), 808 (s), 775 (m), 762 (m), 737 (w), 710 (s), 644 (w), 617 (w).

HRMS (ESI): *m*/*z* (C₃₄H₁₈F₂N₂S₆)⁺: Ber.: 683.9757; Gef.: 683.9758.

4,4'-Bis(4-(4-hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2-yl)-1,1'-biphenyl (16b)



[892.21]

Die Synthese erfolgte gemäß AS1. Der rote ausgefallene Feststoff wurde mit *n*-Hexan und DME gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Filtrat wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch unter Stickstoffatmosphäre (*n*-Hexan mit 1 % Triethylamin) gereinigt. Dabei konnte weiteres Produkt in Form eines roten Feststoffes isoliert werden.

Roter Feststoff (0.053 g, 0.060 mmol, 30 %).

 \mathbf{R}_{f} (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.42.

Smp.: 200 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (300 MHz, Aceton- d_6 /CS₂ 5:1): δ 0.90–0.96 (m, 6H), 1.37–1.39 (m, 12H), 1.67–1.75 (m, 4H), 2.71–2.76 (m, 4H), 6.13 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 6.46 (s, 2H), 7.18 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.34–7.46 (m, 12H), 7.59–7.62 (m, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton- d_{6} /CS₂ 5:1): δ 14.8 (CH₃), 23.7 (CH₂), 30.1 (CH₂), 32.4 (CH₂), 32.7 (CH₂), 36.5 (CH₂), 103.3 (C_{quart}), 103.7 (C_{quart}), 116.2 (CH), 120.5 (CH), 124.3 (CH), 125.9 (CH), 127.8 (CH), 129.2 (CH), 131.0 (CH), 133.4 (C_{quart}), 139.9 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 141.8 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 144.3 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 892 ([M], 20), 863 ([M-(CH₃)₂], 22), 833 (16), 781 (11), 751 (38), 669 (18), 607 (13), 605 (15), 446 ([C₂₆N₂₄NS₃]⁺, 26), 431 (13), 416 (13), 396 (31), 375 (11), 355 (19), 345 (36), 340 (24), 314 (11), 304 (58), 298 (11), 287 (15) 285 (10), 268 (13), 263 (32), 260 (14), 259 (33), 188 ([C₁₁H₁₀NS]⁺, 100), 161 ([C₁₂H₁₇], 11), 123 (12), 106 (29), 104 (12), 91 (23), 43 (35).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3105 (w), 3024 (w), 2953 (w), 2924 (m), 2851 (w), 1605 (w), 1570 (m), 1530 (m), 1508 (m), 1491 (s), 1468 (w), 1441 (m), 1416 (m), 1400 (m), 1375 (s), 1277 (m), 1256 (w), 1197 (w), 1113 (w), 995 (m), 943 (w), 847 (m), 806 (s), 758 (w), 723 (w), 696 (s), 665 (w).

HRMS (ESI): *m*/z (C₅₂H₄₈N₂S₆)²⁺: Ber.: 446.1065; Gef.: 446.1064.

1,3-Bis(4-(4-hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2-yl)benzol (16c)



Die Synthese erfolgte gemäß AS1. Zur Reinigung wurde zunächst die Reaktionslösung mit Wasser und Diethylether versetzt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 3 mL Ethanol überschichtet und für 20 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Der beige Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Beiger Feststoff (0.145 mg, 0.177 mmol, 60 %).

 \mathbf{R}_{f} (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.51.

Smb.: 110–114 °C.

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-** d_6 /**CS**₂**5:1):** δ 0.91–0.94 (m, 6H), 1.31–1.46 (m, 12H), 1.65–1.77 (m, 4H), 2.67–2.76 (m, 4H), 6.11 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 6.42 (s, 2H), 7.16 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.21–7.26 (m, 3H), 7.30–7.40 (m, 9H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ 14.6 (CH₃), 23.5 (CH₂), 29.9 (CH₂), 32.3 (CH₂), 32.6 (CH₂), 36.4 (CH₂), 103.5 (C_{quart}), 104.3 (C_{quart}), 116.9 (CH), 120.7 (CH), 121.9 (CH), 124.7 (CH), 125.0 (CH), 129.0 (CH), 130.5 (CH), 131.1 (CH), 135.1 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 141.9 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 816 ([M]⁺, 100), 561 (11), 408 ($[C_{23}H_{22}NS_3]^+$, 83), 373 (11), 357 (14), 337 (13), 327 (12), 321 (24), 317 (11), 314 (11), 305 (17), 298 (13), 292 (28), 285 (15), 282 (12), 276 (39), 269 (13), 259 ($[C_{14}H_{13}NS_2]^+$, 35), 247 ($[C_{11}H_5NS_3]^+$, 30), 220 (33), 188 ($[C_{11}H_{10}NS]^+$, 92), 116 (11), 91 (19), 85 (11), 71 (18), 57 (20), 43 (29).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3109 (w) 3028 (w), 2953 (m), 2922 (m), 2853 (m), 2783 (w), 1728 (w), 1599 (w), 1558 (s), 1522 (s), 1506 (s), 1481 (s), 1456 (m), 1435 (m), 1404 (m), 1379 (s), 1364 (m), 1263 (m), 1198 (m), 1171 (w), 1111 (w), 1096 (m), 1086 (w), 1059 (m), 1043 (w), 1018 (w), 995 (s), 964 (w), 935 (w), 880 (w), 851 (m), 824 (s), 800 (s), 766 (s), 750 (m), 708 (s), 692 (s), 650 (m), 633 (m), 617 (m).

Elementaranalyse ber. für C₄₆H₄₄N₂S₆ (817.2): C 67.61, H 5.43, N 3.43, S 23.54; Gef.: C 67.90, H 5.52, N 3.32, S 23.28.

1,3,5-Tris(4-4(hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2-yl)benzol (16d)



Die Synthese erfolgte gemäß AS1. Zur Reinigung wurde zunächst die Reaktionslösung mit Wasser und Dichlormethan versetzt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch unter Stickstoffatmosphäre (*n*-Hexan/Aceton 30:1 mit 0.5 % Triethylamin) gereinigt. Anschließend wurde das Produkt mit Aceton überschichtet und für 5 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Der so erhaltene orange Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Oranger Feststoff (0.087 g, 0.073 mmol, 37 %).

 R_f (*n*-Hexan/Aceton 30:1) = 0.45.

Smb.: 128–129 °C.

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ 0.90–0.97 (m, 9H), 1.35–1.47 (m, 18H), 1.71–1.77 (m, 6H), 2.73–2.76 (m, 6H), 6.10 (d, ³*J*_{HH} = 5.5 Hz, 3H), 6.39 (s, 3H), 7.11 (d, ³*J*_{HH} = 5.4 Hz, 3H), 7.18 (s, 3H), 7.29–7.39 (m, 15H).

¹³**C-NMR (125 MHz, Aceton-***d*₆/**CS**₂**5:1)**: δ 14.8 (CH₃), 23.7 (CH₂), 30.1 (CH₂), 32.4 (CH₂), 32.7 (CH₂), 36.5 (CH₂), 103.9 (C_{quart}), 105.4 (C_{quart}), 117.3 (CH), 120.8 (CH), 121.7 (3 CH), 124.5 (CH), 129.0 (CH), 131.1 (CH), 135.9 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 142.0 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 144.5 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}).

MALDI-MS (m/z): 1187.26 [MH⁺].

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3026 (w), 2953 (w), 2922 (w), 2852 (w), 1905 (w), 1789 (w), 1589 (w), 1562 (w), 1521 (m), 1508 (s), 1456 (s), 1406 (w), 1379 (w), 1371 (w), 1278 (w), 1263 (w), 1190 (w), 1170 (w), 1097 (w), 1066 (w), 1045 (w), 1028 (w), 997 (w), 960 (w), 947 (w), 925 (w), 910 (w), 815 (w), 806 (w), 783 (w), 761 (w), 744 (w), 721 (w), 692 (w), 665 (w), 642 (w), 605 (w).

Elementaranalyse ber. für C₆₆H₆₃N₃S₆ (1186.8): C 66.88, H 5.35, N 3.54, S 24.31; Gef.: C 66.87, H 5.28, N 3.40, S 24.01.

4,7-Bis(4-(4-hexylphenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (16e)



Die Synthese erfolgte gemäß AS1. Der blaugrüne ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert mit DME, Wasser und Diethylether gewaschen und über Nacht im Exsikkator getrocknet.

Blaugrüner Feststoff (0.200 g, 0.228 mmol, 76 %).

 \mathbf{R}_{f} (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) = 0.33.

Smb.: 177–178 °C.

¹**H-NMR (600 MHz, Aceton-** d_6 /**CS**₂**5:1):** δ 0.94–0.97 (m, 6H), 1.37–1.47 (m, 12H), 1.71–1.77 (m, 4H), 2.73–2.77 (m, 4H), 6.10 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.04 (s, 2H), 7.13 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.34–7.36 (m, 4H), 7.38–7.41 (m, 4H), 7.47–7.51 (m, 2H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ 14.8 (CH₃), 23.7 (CH₂), 30.0 (CH₂), 32.3 (CH₂), 32.7 (CH₂), 36.5 (CH₂), 102.9 (C_{quart}), 107.6 (C_{quart}), 119.2 (CH), 120.6 (CH), 124.4 (CH), 124.7 (CH), 125.1 (C_{quart}), 129.2 (CH), 131.1 (CH), 137.0 (C_{quart}), 141.8 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 144.2 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}), 152.5 (C_{quart}).

MALDI-MS (m/z): 874.17 [M⁺].

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3628 (w), 2953 (w), 2920 (w), 2854 (w), 2152 (w), 1556 (m), 1521 (w), 1506 (m), 1485 (m), 1458 (w), 1429 (m), 1409 (w), 1379 (w), 1327 (w), 1300 (w), 1282 (w), 1259 (w), 1238 (w), 1107 (w), 1058 (w), 1029 (w), 997 (w), 866 (w), 827 (w), 815 (s), 748 (w), 700 (m), 688 (w), 617 (s), 603 (s).

HRMS (ESI): *m/z* (C₄₆H₄₂N₄S₇)⁺: Ber.: 874.1436, Gef.: 874.1437; *m/z* (C₄₆H₄₂N₄S₇²⁺): Ber.: 437.0722, Gef.:437.0723.

2,5-Bis(4-(4-hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2-yl)thiophen (16f)



Die Synthese erfolgte gemäß AS1. Zur Reinigung wurde zunächst die Reaktionslösung mit Wasser und Dichlormethan versetzt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch unter Stickstoffatmosphäre (*n*-Hexan mit 0.5 % Triethylamin und 3 % Dichlormethan) gereinigt. Jedoch konnte das Produkt nicht vollständig von seinen Nebenprodukten befreit werden. Auch durch diverse Umkristallisationsversuchen konnte das gewünschte Produkt **16f** nicht elementaranalysenrein isoliert werden.

Roter Feststoff (0.047 g, 0.057 mmol, 17 %).

 \mathbf{R}_{f} (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.31.

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-** d_6 /**CS**₂**5:1):** δ 0.75–0.85 (m, 6H), 1.20–1.30 (m, 12H), 1.56–1.64 (m, 4H), 2.59–2.64 (m, 4H), 5.96 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 6.05 (s, 2H), 6.80 (s, 2H), 7.03 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.19–7.22 (m, 4H), 7.26–7.30 (m, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ 14.8 (CH₃), 23.7 (CH₂), 29.6 (CH₂), 30.0 (CH₂), 32.3 (CH₂), 32.7 (CH₂), 36.5 (CH₂),103.0 (C_{quart}), 103.2 (C_{quart}), 116.4 (CH), 120.5 (CH), 125.6 (CH), 125.9 (CH), 129.2 (CH), 131.1 (CH), 134.8 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 143.5 (C_{quart}), 144.3 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 822 ([M]⁺, 1), 259 (32), 220 (15), 188 ([C₁₁H₁₀NS]⁺, 100), 106 (23), 44 (11).

10-Hexyl-3,7-bis(4-(4-hexylphenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-e][1,4]thiazin-2-yl)-10*H*-phenothiazin (16g)



Die Synthese erfolgte gemäß AS1. Zur Reinigung wurde die Reaktionslösung mit Wasser und Ethylacetat versetzt. Die organische Phase wurde entfernt und die wässrige Phase dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit *n*-Hexan/Aceton (2:1) überschichtet und für 10 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Nach Filtration und Trocknen im Hochvakuum konnte ein oranger Feststoff erhalten werden.

Oranger Feststoff (0.068 g, 0.067 mmol, 20 %).

 R_f (*n*-Hexan) = 0.30.

Smp.: 172–175 °C.

¹**H-NMR (600 MHz, Aceton-** d_{6} /**CS**₂**5:1):** δ 0.89 (td, ³ J_{HH} = 6.3, 5.8 Hz, 3H), 0.96 (td, ³ J_{HH} = 6.5, 5.9 Hz, 6H), 1.29–1.33 (m, 6H), 1.37–1.47 (m, 2H), 1.71–1.79 (m, 6H), 2.72–2.76 (m, 4H), 3.85 (t, ³ J_{HH} = 7.1 Hz, 2H), 6.09 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 6.25 (s, 2H), 6.83 (d, ³ J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.03 (d, ⁴ J_{HH} = 2.1 Hz, 2H), 7.10 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.09–7.13 (m, 2H), 7.30–7.34 (m, 4H), 7.36–7.40 (m, 4H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton- d_6 /CS₂ 5:1): δ 14.7 (CH₃), 14.8 (CH₃), 23.6 (CH₂), 23.7 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.5 (CH₂), 30.1 (CH₂), 32.35 (CH₂), 32.40 (CH₂), 32.7 (CH₂), 36.5 (CH₂), 48.2 (CH₂), 102.4 (C_{quart}), 103.5 (C_{quart}), 115.4 (CH), 116.4 (CH), 120.6 (CH), 124.0 (CH), 124.3 (CH), 124.8 (CH), 125.3 (C_{quart}), 128.9 (CH), 129.1 (C_{quart}), 131.0 (CH), 141.1 (C_{quart}), 141.8 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 145.1 (C_{quart}).

MALDI-MS (*m/z*): 1021.26 [M⁺].

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2987 (w), 2960 (w), 2922 (w), 2900 (w), 2854 (w), 1571 (w), 1494 (w), 1494 (w), 1404 (w), 1377 (w), 1334 (w), 1294 (w), 1259 (m), 1224 (w), 1199 (w), 1165 (w), 1074 (m), 1037 (s), 1022 (m), 964 (w), 871 (w), 806 (s), 763 (w), 744 (w), 694 (w), 601 (w).

HRMS (ESI): *m*/*z* (C₅₈H₅₉N₃S₇)²⁺: Ber.: 510.6371, Gef.: 510.6367.

2,2'-(2,5-Dimethyl-1,4-phenyl)bis(4-(4-hexylphenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'*e*][1,4]thiazin) (16h)



Die Synthese erfolgte gemäß AS2. Zur Reinigung wurde die Reaktionslösung mit Wasser und Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wurde entfernt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit *n*-Hexan überschichtet und für 10 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Ethanol überschichtet und nochmals für 10 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Der so erhaltene beige Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Beiger Feststoff (0.208 g, 0.246 mmol, 62 %).

 $R_f(n-Hexan) = 0.13.$

Smp.: 133 °C (Zersetzung).

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-** d_6 /**CS**₂**5:1):** δ 0.91–0.96 (m, 6H), 1.34–1.41 (m, 12H), 1.65–1.73 (m, 4H), 2.28 (s, 6H), 2.67–2.73 (m, 4H), 6.09 (s, 2H), 6.10 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.08 (s, 2H), 7.08 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.28–7.35 (m, 8H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ 14.8 (CH₃), 21.1 (CH₃), 23.7 (CH₂), 30.0 (CH₂), 32.3 (CH₂), 32.7 (CH₂), 36.5 (CH₂), 103.9 (C_{quart}), 104.3 (C_{quart}), 119.9 (CH), 120.6 (CH), 124.2 (CH), 129.0 (CH), 130.9 (CH), 132.7 (CH), 133.6 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 143.1 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 144.5 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 844 ([M], 18), 814 ([M-(CH₃)₂], 18), 371 ([C₂₀H₂₀NS₃], 10), 295 (28), 189 (14), 188 ([C₁₁H₁₀NS]⁺, 100), 128 (12), 106 (14), 91 (10).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2951 (w), 2922 (w), 2854 (w), 1568 (w), 1560 (m), 1554 (w), 1506 (w), 1496 (m), 1454 (m), 1435 (w), 1409 (w), 1379 (w), 1336 (w), 1242 (w), 1186 (w), 1161 (w), 1097 (w), 1064 (w), 1026 (w), 991 (w), 941 (w), 893 (w), 879 (w), 831 (m), 773 (w), 744 (w), 731 (w), 702 (m), 682 (w), 613 (m).

HRMS (ESI): *m/z* (C₄₈H₄₈N₂S₆⁺): Ber.: 844.2136, Gef.: 844.2129; *m/z* (C₄₈H₄₈N₂S₆²⁺): Ber.: 422.1065, Gef.: 422.1067.

2,2'-(Pyridin-2,5-diyl)-bis(4-(4-hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin) (16i)



[818.22]

Die Synthese erfolgte gemäß AS2. Jedoch wurde als Katalysatorsystem 20 mol% Bis(dibenzylidenaceton)palladium und 40 mol% Tri-*tert*-butylphosphantetrafluoroborat verwendet. Das Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch unter Stickstoffatmosphäre gereinigt (*n*-Hexan nach *n*-Hexan/Aceton 50:1 + jeweils 1 % Triethylamin). Der rotbraune ölige Feststoff wurde anschließend mit *n*-Pentan/Hexan (1:1) überschichtet und für 20 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Der so erhaltene dunkelrote Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Roter Feststoff (0.097 g, 0.119 mmol, 40 %).

 \mathbf{R}_{f} (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.51.

Smb.: 166–167 °C.

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-** d_{6} /**CS**₂**5:1):** δ 0.89–0.94 (m, 6H), 1.32–1.44 (m, 12H), 1.64–1.74 (m, 4H), 2.68–2.73 (m, 4H), 6.09 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 1H), 6.10 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 1H), 6.47 (s, 1H), 6.63 (s, 1H), 7.16 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 1H), 7.17 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 1H), 7.30–7.43 (m, 9H), 7.60 (dd, ³ J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴ J_{HH} = 2.4 Hz, 1H), 8.44 (dd, ⁴ J_{HH} = 2.4 Hz, ⁵ J_{HH} = 0.9 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ 14.6 (CH₃), 23.5 (CH₂), 29.9 (CH₂), 32.3 (CH₂), 32.6 (CH₂), 36.3 (CH₂), 102.9 (C_{quart}), 103.1 (C_{quart}), 104.9 (C_{quart}), 107.6 (C_{quart}), 116.9 (CH), 117.0 (CH), 118.3 (CH), 120.7 (CH), 124.6 (CH), 124.8 (CH), 128.4 (C_{quart}), 129.1 (CH), 129.2 (CH); 131.1 (CH), 133.0 (CH), 138.2 (C_{quart}), 141.8 (C_{quart}), 141.9 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 143.5 (C_{quart}), 144.3 (C_{quart}), 144.5 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 146.0 (CH), 150.8 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 817 ([M]⁺, 5), 291 (11), 259 (33), 220 (16), 189 (13), 188 ([C₁₁H₁₀NS]⁺, 100), 116 (13).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2924 (w), 2850 (w), 1570 (w), 1548 (w), 1508 (m), 1475 (m), 1427 (w), 1379 (w), 1371 (w), 1336 (w), 1279 (w), 1240 (w), 1184 (w), 1159 (w), 1141 (w), 1095 (w), 1060 (w), 1024 (w), 999 (w), 966 (w), 941 (w), 889 (w), 848 (w), 814 (m), 788 (w), 775 (w), 742 (w), 721 (w), 702 (m), 683 (w), 630 (w).

HRMS (ESI): *m/z* (C₄₅H₄₃N₃S₆)⁺: Ber.: 817.1780, Gef.: 817.1776; *m/z* (C₄₅H₄₃N₃S₆)²⁺: Ber.: 408.5885, Gef.: 408.5891.

2,2'-(Pyridin-2,5-yl)-bis(4-(4-fluorphenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-e][1,4]thiazin) (16ii)



[685.88]

Die Synthese erfolgte gemäß AS2. Das Rohprodukt wurde mit *n*-Hexan/Aceton (1:2) überschichtet und für 10 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Der so erhaltene dunkelrote Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Dunkel roter Feststoff (0.165 g, 0.241 mmol, 60 %).

 \mathbf{R}_{f} (*n*-Hexan/Ethylacetat 40:1) = 0.18.

Smp.: 240 °C (Zersetzung).

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-** d_{6} /**CS**₂**5:1):** δ 6.10 (d, ³ J_{HH} = 5.4 Hz, 1H), 6.11 (d, ³ J_{HH} = 5.4 Hz, 1H), 6.52 (s, 1H), 6.65 (s, 1H), 7.17 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 1H), 7.18 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 1H), 7.27–7.36 (m, 4H), 7.41 (d, ³ J_{HH} = 8.5 Hz, 1H), 7.46–7.53 (m, 4H), 7.65 (dd, ³ J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴ J_{HH} = 2.4 Hz, 1H), 8.47 (d, ³ J_{HH} = 2.3 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ 103.6 (Cquart), 105.2 (Cquart), 116.82 (CH), 116.85 (CH), 118.0 (d, ${}^{2}J_{CF}$ = 22.7 Hz, CH), 118.3 (CH), 120.4 (CH), 120.5 (CH), 124.8 (CH), 124.9 (CH), 128.4 (Cquart), 131.5 (d, ${}^{3}J_{CF}$ = 8.7 Hz, CH), 132.9 (CH), 138.4 (Cquart), 140.3 (d, ${}^{4}J_{CF}$ = 3.1 Hz, Cquart), 142.6 (Cquart), 143.9 (Cquart), 144.1 (Cquart), 144.9 (Cquart), 145.3 (Cquart), 145.9 (CH), 150.7 (Cquart), 162.5 (d, ${}^{1}J_{CF}$ = 247.6 Hz, Cquart).

EI + MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 688 (10), 687 (31), 686 ([M], 39), 685 ([M]⁺, 100), 653 (19), 652 (14), 342 (20), 304 ([C₁₄H₇FNS₃], 15), 287 (12), 278 (19), 272 (13), 256 (17), 247 (13), 193 (11).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3516 (w), 3491 (w), 3428 (w), 3383 (w), 3306 (w), 3285 (w), 3225 (w), 3109 (w), 3030 (w), 2961 (w), 2916 (w), 2901 (w), 1504 (s), 1472 (m), 1435 (m), 1417 (m), 1381 (w), 1366 (w), 1339 (w), 1285 (w), 1213 (s), 1150 (w), 1138 (w), 1099 (w), 1090 (w), 1061 (w), 1026 (w), 997 (w), 966 (w), 943 (w), 935 (w), 907 (w), 839 (m), 820 (m), 810 (w), 773 (w), 764 (w), 741 (w), 696 (s), 679 (w), 660 (w), 638 (w).

HRMS (ESI): *m/z* (C₃₃H₁₇F₂N₃S₆)⁺: Ber.: 684.9709, Gef.: 684.9709; *m/z* (C₃₃H₁₇F₂N₃S₆)²⁺: Ber.: 342.4857, Gef.: 342.4855.

2,2'-(Pyridin-2,6-yl)-bis(4-(4-hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin) (16j)



[818.22]

Die Synthese erfolgte gemäß AS2. Jedoch wurde als Katalysatorsystem 20 mol% Bis(dibenzylidenaceton)palladium und 24 mol% Tri-*tert*-butylphosphantetrafluoroborat verwendet. Das Rohprodukt wurde mit *n*-Hexan überschichtet und für 15 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Der so erhaltene orange Feststoff wurde nochmals in heißem Ethanol suspendiert, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Oranger Feststoff (0.161 g, 0.197 mmol, 66 %).

 \mathbf{R}_{f} (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.43.

Smp.: 170–174 °C.

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-** d_{6} /**CS**₂**5:1):** δ 0.92–0.97 (m, 6H), 1.37–1.46 (m, 12H), 1.70–1.76 (m, 4H), 2.71–2.76 (m, 4H), 6.10 (d, ³ J_{HH} = 5.4 Hz, 2H), 6.60 (s, 2H), 7.12 (d, ³ J_{HH} = 5.5 Hz, 2H), 7.17 (d, ³ J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 7.32–7.35 (m, 4H), 7.38–7.41 (m, 4H), 7.55 (t, ³ J_{HH} = 7.9 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d₆*/CS₂ 5:1): δ 14.8 (CH₃), 23.6 (CH₂), 30.0 (CH₂), 32.4 (CH₂),
32.7 (CH₂), 36.5 (CH₂), 103.2 (C_{quart}), 108.1 (C_{quart}), 116.2 (CH), 117.1 (CH), 120.6 (CH), 124.4 (CH), 129.2 (CH), 131.1 (CH), 138.1 (CH), 141.8 (C_{quart}), 142.3 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 144.2 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}), 151.4 (C_{quart}).

ESI-MS (*m*/z): 817.6 [M], 818.7 [MH⁺], 819.0 [M+2H⁺].

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2953 (w), 2920 (w), 2850 (w), 1581 (w), 1558 (w), 1529 (w), 1506 (w), 1460 (s), 1409 (w), 1396 (w), 1379 (w), 1363 (w), 1276 (w), 1242 (w), 1232 (w), 1192 (w), 1152 (w), 1134 (w), 1114 (w), 1095 (w), 1083 (w), 1060 (w), 1028 (w), 1001 (w), 943 (w), 862 (w), 835 (w), 823 (w), 812 (w), 788 (m), 752 (w), 723 (w), 698 (m).

Elementaranalyse ber. für C₄₅H₄₃N₃S₆ (818.2): C 66.06, H 5.30, N 5.14, S 23.51; Gef.: C 65.80, H 5.36, N 4.89, S 23.50.

6.3.10 Synthese des Dithienothiazinpolymers 21

Poly[4-(4-((2-decyltetradecyl)oxy)phenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-e][1,4]thiazin-2,6-yl] (21)



(C₃₈H₅₇NOS₃)_n Monomer [640.06]

In einem sekurierten Schlenkrohr wurde 4-(4-((2-Decyl-tetradecyl)oxy)phenyl)-4Hdithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (5d) (0.128 g, 0.200 mmol) und TMEDA (0.070 mL, 0.440 mmol) in 4 mL THF vorgelegt, ehe diese Lösung auf -78 °C gekühlt wurde. Anschließend wurde über einen Zeitraum vom 10 Minuten 0.42 mL n-Butyllithium (1.58 M, 0.440 mmol) zugetropft und für 2 Stunden bei -78 °C gerührt. Dann wurde frisch getrocknetes Zinkbromid (0.135 g, 0.600 mmol) in 1 mL THF gelöst, zur Reaktion hinzugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurden 10 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium (23.0 mg, 0.0200 mmol) und 4-(4-((2-Decyltetradecyl)oxy)phenyl)-2,6-diiod-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (**6c**) (0.178 g, 0.200 mmol) zugegeben und für 2 Tage auf 50 °C erhitzt. Zum Abbruch der Reaktion wurde gesättigte Natriumchlorid-Lösung zugegeben und die wässrige Phase mehrmals mit THF extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das dunkelrote Öl mit Aceton überschichtet und für 20 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Der so erhaltene rotschwarze Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Rotschwarzer Feststoff (0.251 g, 0.196 mmol, 98 %)

Smb.: 125–128 °C.

¹**H-NMR (600 MHz, THF-***d*₈): δ 0.88–0.90 (m, 6H), 1.28–1.33 (m, 40H), 1.82 (s_{br}, 1H), 3.90 (s_{br}, 2H), 5.86–6.14 (m, 2H), 6.99–7.08 (m, 2H), 7.19–7.29 (m, 2H).

¹³C-NMR (150 MHz, THF-*d*₈): δ 14.6 (CH₃), 23.6 (CH₂), 27.9 (CH₂), 30.4 (CH₂), 30.70 (CH₂), 30.74 (CH₂), 31.1 (CH₂), 32.4 (CH₂), 33.0 (CH₂), 39.2 (CH), 71.8 (CH₂), 101.8 (C_{quart}), 116.0

(CH), 116.77 (CH), 116.81 (CH), 129.1 (C_{quart}), 129.2 (C_{quart}), 130.91 (CH), 130.94 (CH), 131.0 (CH), 133.1 (C_{quart}), 133.2 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 145.1 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}).

MALDI-MS (m/z): 891.136 [I-DTT-I], 1402.675 [DTT₂-I], 2166.945 [I-DTT₃-I], 2678.229 [DTT₄-I], 3445.952 [I-DTT₅-I], 3956.016 [DTT₆-I], 4720.044 [I-DTT₇-I].

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3342 (w), 3332 (w), 2920 (s), 2850 (m), 2686 (w), 1604 (w), 1506 (s), 1463 (m), 1456 (m), 1444 (w), 1377 (w), 1294 (w), 1242 (s), 1167 (w), 1105 (w), 1026 (w), 1089 (w), 1026 (w), 1001 (w), 954 (w), 804 (w), 761 (w), 750 (w), 721 (w), 653 (m), 632 (m), 611 (m).

GPC-RI-LS (THF): M_w = 24.0 kDa, M_n = 18.1 kDa, M_w/M_n = 1.32.

6.3.11 Synthese alternierender Dithienothiazin-Copolymere 22

Allgemeine Synthesevorschrift 1 (AS1)

In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurden 4-(4-((2-Decyltetradecyl)oxy)phenyl)-2,6-diiod-*4H*dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**6c**) (0.357 g, 0.400 mmol), Diboronsäure **14** (0.400 mmol), Tetrabutylammoniumchlorid (0.111 g, 0.400 mmol) und 4 mL gesättigte wässrige Kaliumcarbonat-Lösung vorgelegt und für 20 Minuten mit Argon entgast. Dann erfolgte die Zugabe von 10 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium (46.0 mg, 0.0400 mmol) und die Reaktion wurde für 3 Tage auf 85 °C erhitzt. Zum Abbruch der Reaktion wurde Wasser zugegeben und die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Eintrag	Diboronsäure 14 [Einwaage]	Dithienothiazin Copolyr	mer 22	Ausbeute
1	(HO) ₂ B	$+ \underbrace{ \begin{array}{c} S \\ N \end{array}}_{N} \underbrace{ \end{array}}_{N} \underbrace{ \begin{array}{c} S \\ N \end{array}}_{N} \underbrace{ \begin{array}{c} S \\ N \end{array}}_{N} \underbrace{ \begin{array}{c} S \\ N \end{array}}_{N} \underbrace{ \end{array}}_{N} \underbrace{ \begin{array}{c} S \\ N \end{array}}_{N} \underbrace{ \end{array}}_{N} \underbrace{ \begin{array}{c} S \\ N \end{array}}_{N} \underbrace{ \end{array}}_{N} \underbrace{ \begin{array}{c} S \end{array}}_{N} \underbrace{ \end{array}}_{N} $	22a	92 % 0.272 g (0.369 mmol)
2	(HO) ₂ B-($\begin{array}{c} + \left(\begin{array}{c} S \\ N \end{array} \right) \\ + \left(\begin{array}{c} S \\ N$	22b	63 % 0.204 g (0.254 mmol)
3 ^(a)	BpinBpin N S	$ + \underbrace{ \begin{array}{c} S \\ N \\ N \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	22e	85 % 0.290 g (0.347 mmol)
4	^{Bpin} N 14g (0.214 g, 0.400 mmol)	$+ \underbrace{S}_{N} \underbrace{S}_{N}$	22h	99 % 0.374 g (0.398 mmol)

 Tabelle 32:
 Experimentelle
 Details
 zur
 Synthese
 der
 Dithienothiazin-Copolymere
 22.

⁽a) 4 Tage bei 85 °C.

Allgemeine Synthesevorschrift 2 (AS2)

In einem sekurierten *Schlenk*rohr wurden 4-(4-((2-Decyltetradecyl)oxy)phenyl)-4*H*dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**5e**) (0.192 g, 0.300 mmol) und TMEDA (0.10 mL, 0.660 mmol) in 6 mL THF vorgelegt ehe diese Lösung auf –78 °C gekühlt wurde. Anschließend wurde über einen Zeitraum vom 10 Minuten 0.42 mL *n*-Butyllithium (1.58 M, 0.600 mmol) zugetropft und die Reaktionslösung 2 Stunden lang bei –78 °C gerührt. Dann wurde frisch getrocknetes Zinkbromid (0.203 g, 0.900 mmol) in 1 mL THF gelöst, zur Reaktion hinzugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurden 10 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium (35.0 mg, 0.030 mmol) und ein (Hetero)aryldiiodid **18** (0.300 mmol) zugegeben und für 3 Tage auf 50 °C erhitzt. Zum Abbruch der Reaktion wurde gesättigte Natriumchlorid-Lösung zugegeben und die wässrige Phase mehrmals mit THF extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Eintrag	Diboronsäure 18 [Einwaage]	Dithienothiazin Copolymer 22	Ausbeute
1	است 18a (0.099 g, 0.300 mmol)	$+ \underbrace{ \overset{s}{\underset{N}{\overset{s}{N}{\overset{s}{N}{\overset{s}{\underset{N}{\overset{s}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\overset{N}{\underset{N}{\underset$	99 % 0.220 g (0.298 mmol)
2	المحمد المحمد (0.099 g, 0.300 mmol)	$ \underbrace{+ \underbrace{S + S + S + F}_{N} }_{C_{10}H_{21}} 22c $	99 % 0.225 g (0.298 mmol)
3	18h (0.107 g, 0.300 mmol)	$\underbrace{+ \underbrace{S}_{N} \underbrace{F}_{N} \underbrace{F}_{$	92 % 0.212 g (0.275 mmol)
4	18i (0.099 g, 0.300 mmol)	$\underbrace{+ \underbrace{s}_{N} \underbrace{s}_{N} \underbrace{s}_{N} \underbrace{- \underbrace{s}_{N} \underbrace{-} \underbrace{s}_{N} \underbrace{-} \underbrace{s}_{N} \underbrace{-} \underbrace{22f}_{C_{10}H_{21}}$	100 % 0.229 g (0.300 mmol)
5	18j (0.099 g, 0.300 mmol)	$ \underbrace{ \begin{array}{c} + S \\ - S \\ -$	100 % 0.228 g (0.300 mmol)

 Tabelle 33: Experimentelle Details zur Synthese der Dithienothiazin-Copolymere 22.

Poly[4-(4-((2-decyltetradecyl)oxy)phenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-e][1,4]thiazin-2,6-yl-*alt*-1,4-phenylen] (22a)



(C₄₄H₆₁NOS₃)_n Monomereinheit [716.16]

Die Synthese erfolgte gemäß AS2. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Aceton (20 mL) überschichtet und für 15 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Nach Filtration und Trocknen im Hochvakuum konnte ein dunkelbrauner Feststoff erhalten werden.

Dunkelbrauner Feststoff (0.220 g, 0.299 mmol, 99 %).

Smb.: 174–180 °C.

¹**H-NMR (600 MHz, THF-***d*₈): δ 0.88–0.90 (m, 6H), 1.29–1.33 (m, 40H), 1.83 (s_{br}, 1H), 3.91 (s_{br}, 2H), 6.29–6.43 (m, 2H), 7.04–7.11 (m, 2H), 7.25–7.38 (m, 6H).

¹³C-NMR (150 MHz, THF-*d*₈): δ 14.7 (CH₃), 23.8 (CH₂), 28.1 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.81 (CH₂), 30.85 (CH₂), 31.2 (CH₂), 32.6 (CH₂), 33.1 (CH₂), 39.4 (CH), 47.9 (CH), 57.7 (CH), 72.0 (CH₂), 101.6 (C_{quart}), 116.1 (CH), 116.89 (C_{quart}), 116.92 (C_{quart}), 126.1 (CH), 127.4 (CH), 131.28 (CH), 131.32 (CH), 133.2 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 138.96 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}).

MALDI-MS (m/z): 1043.219 [I-*p*-Ph-DTT-Ph-I], 1554.675 [I-(*p*-Ph-DTT)₂], 1756.602 [I-(*p*-Ph-DTT)₂-*p*-Ph-I], 2269.053 [I-(*p*-Ph-DTT)₃], 2471.245 [I-(*p*-Ph-DTT)₃-*p*-Ph-I].

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2920 (m), 2850 (w), 1504 (s), 1493 (m), 1483 (w), 1463 (w), 1456 (w), 1427 (w), 1409 (w), 1377 (w), 1276 (w), 1240 (m), 1165 (w), 1103 (w), 1062 (w), 1045 (w), 1024 (w), 997 (w), 977 (w), 947 (w), 839 (w), 808 (m), 765 (w), 721 (w), 692 (w), 681 (w), 665 (w).

GPC-RI-LS (THF): M_w= 8.9 kDa, M_n= 5.9 kDa, M_w/M_n = 1.51.

Poly[4-(4-((2-decyltetradecyl)oxy)phenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin-2,6-yl-*alt*-4,4'-biphenylen] (22b)



(C₅₀H₆₅NOS₃)_n Monomereinheit [792.26]

Die Synthese erfolgte gemäß AS1. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Aceton (25 mL) überschichtet und für 25 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum konnte ein schwerlöslicher schwarzer Feststoff erhalten werden.

Schwarzer Feststoff (0.204 g, 0.254 mmol, 63 %).

Smp.: >300 °C.

MALDI-MS (m/z): 839.445 [(OH)₂B-biPh-DTT], 1428.834 [DTT-biPh-DTT], 2219.263 [DTT-(biPh-DTT)₂], 3008.729 [DTT-(biPh-DTT)₃].

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2920 (s), 2850 (m), 1504 (s), 1490 (s), 1465 (m), 1435 (m), 1411 (w), 1400 (w), 1377 (w), 1298 (w), 1274 (w), 1240 (s), 1165 (w), 1105 (w), 1029 (w), 1001 (w), 839 (w), 808 (s), 763 (w), 719 (w), 694 (w).

GPC-RI-LS (THF): M_w = 16.5 kDa, M_n = 10.4 kDa, M_w/M_n = 1.59.

Poly[4-(4-((2-decyltetradecyl)oxy)phenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-e][1,4]thiazin-2,6-yl-*alt*-1,3-phenylen] (22c)



(C₄₄H₆₁NOS₃)_n Monomereinheit [716.16]

Die Synthese erfolgte gemäß AS2. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Aceton (15 mL) überschichtet und für 15 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte ein dunkelrotes Harz erhalten werden.

Dunkelrotes Harz (0.225 g, 0.298 mmol, 99 %).

¹**H-NMR (600 MHz, THF-***d*₈): δ 0.87–0.89 (m, 6H), 1.28–1.31 (m, 40H), 1.85 (s_{br}, 1H), 3.92 (s_{br}, 2H), 6.25–6.45 (m, 2H), 7.04–7.11 (m, 2H), 7.22–7.42 (m, 6H).

¹³C-NMR (150 MHz, THF-*d*₈): δ 14.7 (CH₃), 23.8 (CH₂), 26.6 (CH₂), 28.1 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.8 (CH₂), 30.9 (CH₂), 31.2 (CH₂), 32.6 (CH₂), 33.1 (CH₂), 39.4 (CH), 72.0 (CH₂), 101.1 (C_{quart}), 115.8 (CH), 116.9 (CH), 117.0 (CH), 129.29 (CH), 129.34 (CH), 131.2 (CH), 132.3 (C_{quart}), 132.6 (C_{quart}), 133.0 (CH), 133.1 (CH), 13.2 (CH), 133.3 (CH), 134.3 (C_{quart}), 137.0 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}), 154.3 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}).

MALDI-MS (m/z): 841.248 [I-*m*-Ph-DTT], 1043.279 [I-*m*-Ph-DTT-*m*-Ph-I], 1555.746 [I-(*m*-Ph-DTT)₂], 1757.701 [I-(*m*-Ph-DTT)₂-*m*-Ph-I], 2269.150 [I-(*m*-Ph-DTT)₃].

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2958 (w), 2920 (s), 2870 (w), 1597 (w), 1585 (w), 1568 (w), 1533 (w), 1506 (m), 1464 (m), 1456 (w), 1435 (w), 1417 (w), 1377 (w), 1363 (w), 1338 (w), 1257 (m), 1242 (m), 1184 (w), 1165 (w), 1093 (m), 1016 (s), 937 (w), 864 (w), 837 (w), 817 (m), 789 (s), 742 (w), 719 (w), 690 (m), 659 (w).

GPC-RI-LS (THF): M_w = 6.14 kDa, M_n = 3.74 kDa, M_w/M_n = 1.64.

Poly[4-(4-((2-decyltetradecyl)oxy)phenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-e][1,4]thiazin-2,6-yl-*alt*-2,5-dimethyl-1,4-phenylen] (22d)



(C₄₆H₆₅NOS₃)_n Monomereinheit [744.21]

Die Synthese erfolgte gemäß AS2. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Aceton (15 mL) überschichtet und für 15 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels und anschließender Trocknung im Hochvakuum konnte ein dunkelrotes Harz erhalten werden.

Dunkelrotes Harz (0.212 g, 0.275 mmol, 92 %).

¹**H-NMR (600 MHz, THF-***d*₈): δ 0.87–0.89 (m, 6H), 1.28–1.30 (m, 40H), 1.79 (s_{br}, 1H), 2.20– 2.28 (m, 6H), 3.88 (s_{br}, 2H), 5.98–6.12 (m, 2H), 7.03–7.09 (m, 2H), 7.26–7.41 (m, 4H).

¹³C-NMR (150 MHz, THF-*d*₈): δ 14.7 (CH₃), 23.7 (CH₂), 28.0 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.78 (CH₂), 30.82 (CH₂), 31.2 (CH₂), 32.50 (CH₂), 32.55 (CH₂), 33.0 (CH₂), 39.3 (CH), 47.9 (C_{quart}), 71.8 (CH₂), 101.1 (C_{quart}), 115.8 (CH), 116.8 (C_{quart}), 119.9 (CH), 129.26 (C_{quart}), 129.34 (C_{quart}), 131.01 (CH), 130.03 (CH), 131.3 (CH), 132.8 (CH), 133.2 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 134.2 (C_{quart}), 141.8 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}).

MALDI-MS (m/z): 869.280 [I-Me₂Ph-DTT], 1099.232 [I-Me₂Ph-DTT-Me₂Ph-I], 1610.670 [I-(Me₂Ph-DTT)₂], 1840.620 [I-Me₂Ph-(DTT-Me₂Ph)₂-I], 2353.052 [I-(Me₂Ph-DTT)₃], 2582.997 [I-Me₂Ph-(DTT-Me₂Ph)₃-I].

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2987 (w) 2920 (s), 2872 (m), 1701 (w), 1558 (w), 1504 (s), 1456 (w), 1435 (w), 1379 (w), 1354 (w), 1296 (w), 1278 (w), 1240 (m), 1166 (w), 1072 (w), 1037 (w), 997 (w), 974 (w), 889 (w), 742 (w), 721 (w), 692 (w), 620 (m).

GPC-RI-LS (THF): M_w= 7.27 kDa, M_n= 4.24 kDa, M_w/M_n = 1.71.

Poly[4-(4-((2-decyltetradecyl)oxy)phenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin-2,6-yl-*alt*-4,7-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazolyl] (22e)



(C44H59N3SO4)n Monomereinheit [774.22]

Die Synthese erfolgte gemäß AS1. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Aceton (20 mL) überschichtet und für 15 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Feststoff weitere zweimal in Aceton (10 mL) suspendiert. Nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum konnte ein schwerlöslicher dunkelgrüner Feststoff erhalten werden.

Dunkelgrüner Feststoff (0.290 g, 0.340 mmol, 85 %).

Smp.: > 300 °C (Zersetzung).

MALDI-MS (m/z): 1410.746 [DTT-BTD-DTT], 2183.107 [DTT-(BTD-DTT)₂], 2955.468 [DTT-(BTD-DTT)₃].

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2920 (m), 2850 (m), 1506 (m), 1483 (s), 1467 (m), 1426 (s), 1411 (s), 1375 (m), 1352 (w), 1338 (w), 1298 (w), 1240 (m), 1184 (w), 1165 (w), 1103 (w), 1049 (w), 1022 (w), 1008 (w), 864 (w), 837 (m), 819 (m), 788 (w), 765 (w), 719 (w), 638 (w).

GPC-RI-LS (THF): M_w= 2.95 kDa, M_n= 2.46 kDa, M_w/M_n = 1.20.

Poly[4-(4-((2-decyltetradecyl)oxy)phenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin-2,6-yl-*alt*-2,5-pyridyl] (22f)



(C₄₃H₆₀N₂OS₃)_n Monomer [717.15]

Die Synthese erfolgte gemäß AS2. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Aceton (20 mL) überschichtet und für 15 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum konnte ein schwarzer Feststoff erhalten werden.

Schwarzer Feststoff (0.229 g, 0.300 mmol, 100 %).

Smp.: > 300 °C (Zersetzung).

¹**H-NMR (600 MHz, THF-***d*₈): δ 0.88–0.89 (m, 6H), 1.29–1.31 (m, 40H), 1.84 (s_{br}, 1H), 3.92 (s_{br}, 2H), 6.72–6.82 (m, 2H), 7.06–7.10 (m, 2H), 7.31–7.39 (m, 4H), 8.35–8.60 (m, 1H).

¹³C-NMR (150 MHz, THF-*d*₈): δ 14.7 (CH₃), 23.8 (CH₂), 28.0 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.8 (CH₂),
31.2 (CH₂), 32.6 (CH₂), 33.1 (CH₂), 39.4 (CH), 47.9 (CH), 57.7 (C_{quart}), 71.8 (CH₂), 101.1 (C_{quart}),
116.94 (CH), 116.97 (CH), 117.0 (CH), 129.4 (C_{quart}), 131.37 (CH), 131.43 (CH), 132.5 (C_{quart}),
133.6 (C_{quart}), 134.0 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}).

MALDI-MS (m/z): 1556.659 [(DTT-2,5-Py)₂-I], 1759.579 [I-(2,5-Py-DTT)₂-2,5-Py-I], 2272.027 [(DTT-2,5-Py)₃-I], 2474.958 [I-(2,5-Py-DTT)₃-2,5-Py-I], 3189.435 [I-(2,5-Py-DTT)₄-2,5Py-I].

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2920 (s), 2850 (m), 1573 (w), 1556 (w), 1531 (w), 1504 (s), 1471 (s), 1417 (m), 1377 (w), 1365 (w), 1292 (w), 1276 (w), 1240 (s), 1186 (w), 1166 (w), 1134 (w), 1101 (w), 1076 (w), 1047 (w), 1022 (w), 997 (w), 975 (w), 964 (w), 945 (w), 918 (w), 893 (w), 839 (w), 813 (w), 765 (w), 742 (w), 721 (w), 692 (w), 667 (w), 615 (w).

GPC-RI-LS (THF): M_w = 14.1 kDa, M_n = 8.41 kDa, M_w/M_n = 1.68.

Poly[4-(4-((2-decyltetradecyl)oxy)phenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-e][1,4]thiazin-2,6-yl-*alt*-2,5-pyridyl] (22g)



Die Synthese erfolgte gemäß AS2. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Aceton (20 mL) überschichtet und für 15 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum konnte ein dunkelbrauner Feststoff erhalten werden.

Dunkelbrauner Feststoff (0.228 g, 0.300 mmol, 100 %).

Smb.: 95–98 °C

¹**H-NMR (600 MHz, THF-***d*₈**):** δ 0.88–0.90 (m, 6H), 1.28–1.31 (m, 40H), 1.84 (s_{br}, 1H), 3.92 (s_{br}, 2H), 6.51–6.59 (m, 2H), 7.08–7.13 (m, 2H), 7.19–7.25 (m, 2H), 7.37–7.42 (m, 2H), 7.48–7.52 (m, 1H).

¹³C-NMR (150 MHz, THF-*d*₈): δ 14.6 (CH₃), 23.7 (CH₂), 28.1 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.79 (CH₂), 30.82 (CH₂), 31.2 (CH₂), 32.6 (CH₂), 33.0 (CH₂), 39.4 (CH), 47.9 (CH), 57.7 (CH₂), 72.0 (CH₂), 101.1 (C_{quart}), 104.4 (C_{quart}), 116.8 (CH), 117.0 (CH), 117.7 (CH), 126.1 (C_{quart}), 129.3 (C_{quart}), 129.4 (C_{quart}), 129.6 (C_{quart}), 131.4 (CH), 133.28 (C_{quart}), 133.32 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}), 151.8 (C_{quart}), 163.0 (C_{quart}).

MALDI-MS (m/z): 1045.221 [I-2,6-Py-DTT-2,6-Py-I], 1557.680 [(DTT-2,6-Py)₂-I], 1759.602 [I-(2,6-Py-DTT)₂-2,6-Py-I], 2272.054 [(DTT-2,6-Py)₃-I], 2474.987 [I-(2,6-Py-DTT)₃-2,6Py-I], 2986.498 [(DTT-2,6-Py)₄-I], 3189.435 [I-(2,6-Py-DTT)₄-2,6Py-I].

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2920 (s), 2850 (m), 2160 (w), 1575 (w), 1558 (m), 1541 (w), 1504 (m), 1442 (s), 1419 (m), 1394 (w), 1377 (w), 1367 (w), 1298 (w), 1242 (m), 1186 (w), 1159 (w), 1109 (w), 1078 (w), 1045 (w), 1026 (w), 1004 (w), 997 (w), 979 (w), 950 (w), 894 (w), 839 (w), 825 (w), 792 (m), 783 (w), 763 (w), 723 (w), 704 (w), 692 (w), 621 (m).

GPC-RI-LS (THF): M_w= 6.02 kDa, M_n= 4.41 kDa, M_w/M_n = 1.35.

Poly[4-(4-((2-decyltetradecyl)oxy)phenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin-2,6-yl-*alt*-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3,7-yl] (22h)



Die Synthese erfolgte gemäß AS1. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Aceton (20 mL) überschichtet und für 30 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum konnte ein dunkelbrauner Feststoff erhalten werden.

Dunkelbrauner Feststoff (0.374 g, 0.398 mmol, 99 %).

Smb.: 124–128 °C

¹**H-NMR (600 MHz, THF-***d*₈): δ 0.85–0.89 (m, 9H), 1.27–1.33 (m, 40H), 1.41–1.45 (m, 6H), 1.84 (s_{br}, 1H), 2.55 (s_{br}, 2H), 3.80–3.87 (m, 2H), 3.93–3.98 (m, 2H), 6.19–6.30 (m, 2H), 6.76–7.84 (m, 2H), 7.04–7.11 (m, 4H), 7.12–7.15 (m, 2H), 7.33–7.38 (m, 2H).

¹³C-NMR (150 MHz, THF-*d*₈): δ 14.3 (CH₃), 14.5 (CH₃), 14.7 (CH₃), 20.8 (CH₂), 23.7 (CH₂), 23.8 (CH₂), 27.5 (CH₂), 27.7 (CH₂), 28.1 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.8 (CH₂), 30.9 (CH₃), 31.2 (CH₂), 32.6 (CH₂), 32.6 (CH₂), 33.1 (CH₂), 39.4 (CH), 48.2 (CH₂), 59.7 (CH), 72.0 (CH), 84.5 (C_{quart}), 101.4 (C_{quart}), 115.5 (CH), 116.4 (CH), 116.6 (CH), 116.9 (CH) 124.2 (CH), 125.0 (CH), 125.8 (C_{quart}), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 131.2 (CH), 132.9 (C_{quart}), 133.0 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 156.5 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}).

MALDI-MS (m/z): 1327.681 [pinB-PT-DTT-PT], 1453.764 [pinB-PT-DTT-PT-Bpin], 2247.143 [pinB-(PT-DTT)₂-PT], 2372.227 [pinB-(PT-DTT)₂-PT-Bpin], 3165.621 [pinB-(PT-DTT)₃-PT], 3291.700 [pinB-(PT-DTT)₃-PT-Bpin], 4087.5 [pinB-(PT-DTT)₄-PT], 4213.3 [pinB-(PT-DTT)₄-PT-Bpin].

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2953 (w), 2920 (m), 2850 (w), 1620 (w), 1575 (w), 1571 (w), 1550 (w), 1508 (m), 1469 (s), 1463 (s), 1460 (s), 1452 (m), 1438 (w), 1400 (w), 1354 (w), 1332 (w), 1296 (w), 1244

(s), 1190 (w), 1165 (w), 1141 (w), 1103 (w), 1020 (w), 869 (w), 839 (w), 802 (m), 765 (w), 746 (w), 721 (w), 692 (w).

GPC-RI-LS (THF): M_w= 13.7 kDa, M_n= 10.1 kDa, M_w/M_n = 1.36.

7 Anhang

7.1 Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 16h

C18 C15 C19 C20	C19 C20 C19 C20 C17 C16 C17 C17 C16 C17 C17 C17 C17 C17 C17 C17 C17 C17 C17	
Kristellarë (a. [mm ³]	$C_{48}\Pi_{48}\Pi_2 S_6$	
	0.20 × 0.20 × 0.05	
Comessener & Bereich	2.6° 27.6°	
Vollständigkeit von $A = 27.6^{\circ}$	2.0 – 27.0 99.8 %	
	h + 10 k - 12 - 11 l + 12	8
Kristallsvetem	Triklin	0
Raumaruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 8 1212(5) Å	$\alpha = 86.088(3)^{\circ}$
	9 9196(6) Å	$\beta = 74\ 247(3)^{\circ}$
	14,4477(9) Å	$v = 69.473(2)^{\circ}$
Zellvolumen [ų]	1048.59(11)	1 00000(-)
Z	1	
Dichte (berechnet) [g⋅cm ⁻³]	1.339	
μ (Cu Kα)[mm ⁻¹] F(000)	0.36	
Max./min. Restelektronendichte	0.957/1.000	
Gemessene Reflexe	33842	
Unabhängige Reflexe (R _{int})	4869	
Daten / Einschränkung / Parameter	4869 / 0 / 255	
Größte Diff. Peak und Hole [e·Å ⁻³] ^a	-0.20 / 0.40	
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	$R_1 = 0.032, wR_2 = 0.08$	85
Genauigkeit des Fits von F ²	1.04	
7.2 NMR-Spektren

NMR-Spektren von Verbindung 7b



¹³C-NMR-Spektrum von **7b** (75 MHz, Aceton- *d*₆/CS₂ 5:1, RT)



NMR-Spektren von Verbindung 8b





NMR-Spektren von Verbindung 16a





NMR-Spektren von Verbindung 16aa





NMR-Spektren von Verbindung 16b





NMR-Spektren von Verbindung 16c





NMR-Spektren von Verbindung 16d



NMR-Spektren von Verbindung 16e





NMR-Spektren von Verbindung 16g

206



NMR-Spektren von Verbindung 16h





NMR-Spektren von Verbindung 16i





NMR-Spektren von Verbindung 16ii





NMR-Spektren von Verbindung 16j







¹³C-NMR-Spektrum von **22a** (150 MHz, THF-*d*₈, RT)



NMR-Spektren von Verbindung 22c





NMR-Spektren von Verbindung 22d







NMR-Spektren von Verbindung 22g



NMR-Spektren von Verbindung 22h



8 Molekülverzeichnis









16e / JN311



16f / BL50



16g / JN399



16h / JN433



16i / JN457



16ii / JN362



16j / JN436

18h / -







18i / JN340 18j / -



9 Literaturverzeichnis

- [1] W. Brutting, W. Rieß, *Grundlagen der organischen Halbleiter Phys. J.* **2008**, 7, 33-38.
- [2] Wie haben Halbleiter unser Leben verändert? https://de.rsonline.com/web/generalDisplay.html?id=infozone&file=electronics/halbleiter (aufgerufen 02.09.2019).
- [3] B. Leitenberger, *Die Technik des Computers* https://www.bernd-leitenberger.de/technik-der-computer.shtml (aufgerufen 23.10.2019).
- [4] M. Burkhardt, in *Die Kultur der 90er Jahre*. Wilhelm Fink Verlag, **2010**, pp. 103-117.
- [5] H. Heinzl, J. Nicolics, *Miniaturisierung der Motor der Entwicklung in der Elektronik J. Elektrotech. Inftech.* **2001**, *118*, 69. DOI: 10.1007/BF03157755
- [6] G. E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits Electronics* **1965**, 38, 114-117.
- [7] *The Nobel Prize in Chemistry* 2000 https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/8940-pressemitteilung-dernobelpreis-in-chemie-2000/ (aufgerufen 14.10.2019).
- [8] a) S. Logothetidis, Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications Mater. Sci. Eng., B 2008, 152, 96-104. DOI: 10.1016/j.mseb.2008.06.009;
 b) S. R. Forrest, The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic Nature 2004, 428, 911-918. DOI: 10.1038/nature02498; c) H. Klauk, Organic electronics: materials, manufacturing, and applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006; d) H. Klauk, Organic electronics II: more materials and applications, Vol. 2, John Wiley & Sons, 2012.
- a) N. Thejo Kalyani, S. J. Dhoble, Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review Renew. Sust. Energ. Rev. 2012, 16, 2696-2723. DOI: 10.1016/j.rser.2012.02.021; b) C. Poriel, J. Rault-Berthelot, S. Thiery, C. Quinton, O. Jeannin, U. Biapo, D. Tondelier, B. Geffroy, 9H-Quinolino[3,2,1-k]phenothiazine: A New Electron-Rich Fragment for Organic Electronics Chem. Eur. J. 2016, 22, 17930-17935. DOI: 10.1002/chem.201603659; c) K. Müllen, U. Scherf, Organic light emitting devices: synthesis, properties and applications. John Wiley & Sons, 2006.
- a) J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends Renew. Sust. Energ. Rev. 2017, 68, 234-246. DOI: 10.1016/j.rser.2016.09.097; b) P. Bi, X. Hao, Versatile Ternary Approach for Novel Organic Solar Cells: A Review Solar RRL 2019, 3, 1970011. DOI: 10.1002/solr.201800263
- [11] K. Myny, S. Steudel, S. Smout, P. Vicca, F. Furthner, B. van der Putten, A. K. Tripathi, G. H. Gelinck, J. Genoe, W. Dehaene, P. Heremans, Organic RFID transponder chip with data rate compatible with electronic product coding Org. Electron. 2010, 11, 1176-1179. DOI: 10.1016/j.orgel.2010.04.013
- [12] 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
- [13] a) J. S. Chang, A. F. Facchetti, R. Reuss, A circuits and systems perspective of organic/printed electronics: Review, challenges, and contemporary and emerging design approaches IEEE Journal on emerging and selected topics in circuits and systems 2017, 7, 7-26. DOI: 10.1109/JETCAS.2017.2673863; b) Z. Cui, Printed electronics: materials, technologies and applications. John Wiley & Sons, 2016.
- [14] IDTechEx, *Printed, Organic and Flexible Electronics 2020-2030: Forecasts, Technologies, Markets* https://www.idtechex.com/de/research-report/printed-organicand-flexible-electronics-2020-2030-forecasts-technologies-markets/687 (aufgerufen 26.10.2019).
- [15] J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *The crystal structure of phenothiazine Chem. Commun.* **1968**, *24*, 1656-1657. DOI: 10.1039/C19680001656

- [16] U. Tokiko, I. Masanori, K. Kozo, Crystal Structure and Related Properties of Phenothiazine Cation Radical-Hexachloroantimonate. Monoclinic(I) Form Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983, 56, 577-582. DOI: 10.1246/bcsj.56.577
- [17] G. Brown, S. Aftergut, *Electrical properties of phenothiazine Nature* **1962**, *193*, 361. DOI: 10.1038/193361a0
- a) Y. Park, B. Kim, C. Lee, A. Hyun, S. Jang, J.-H. Lee, Y.-S. Gal, T. H. Kim, K.-S. Kim, J. Park, *Highly Efficient New Hole Injection Materials for OLEDs Based on Dimeric Phenothiazine and Phenoxazine Derivatives J. Phys. Chem. C* 2011, *115*, 4843-4850. DOI: 10.1021/jp108719w; b) Z.-S. Huang, H. Meier, D. Cao, *Phenothiazine-based dyes for efficient dye-sensitized solar cells J. Mater. Chem. C* 2016, *4*, 2404-2426. DOI: 10.1039/C5TC04418A; c) 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
- a) S. Bay, G. Makhloufi, C. Janiak, T. J. J. Müller, The Ugi four-component reaction as a concise modular synthetic tool for photo-induced electron transfer donor-anthraquinone dyads Beilstein J. Org. Chem. 2014, 10, 1006-1016. DOI: 10.3762/bjoc.10.100; b) 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; c) L. Bensch, Dissertation: Donor-9-Hydroxyphenalenon-Konjugate, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), 2017.
- [20] T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *Phenothiazinyl Rhodanylidene Merocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3704-3715. DOI: 10.1021/jo202608w
- [21] A. W. Franz, C. S. Barkschat, M. Sailer, T. J. J. Müller, D. Müller, A. Colsmann, U. Lemmer, K. Meerholz, Modular Synthesis and Electronic and Hole-Transport Properties of Monodisperse Oligophenothiazines Macromol Symp 2010, 287, 1-7. DOI: 10.1002/masy.201050101
- [22] K. Memminger, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Phenothiazinophanes: synthesis, structure, and intramolecular electronic communication Org. Lett.* **2008**, *10*, 2797-2800. DOI: 10.1021/ol800920d
- [23] a) 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; b)
 C. Dostert, D. Czajkowski, T. J. J. Müller, 2,6-difunctionalization of N-substituted dithienothiazines via dilithiation Synlett 2014, 25, 371-374. DOI: 10.1055/s-0033-1340307; c) 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
- [24] a) R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Der Beginn einer molekularen Elektronik Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556-4579. DOI: 10.1002/1521-3757(20021202)114:23<4556::aid-ange4556>3.0.co;2-w, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378-4400. DOI: 10.1002/1521-3773(20021202)41:23<4378::aid-anie4378>3.0.co;2-a
- a) K. Young-soo, I. Mitsumasa, L. Takhee, Nanoscale interface for organic electronics. World Scientific, 2010; b) P. G. Nicholson, F. A. Castro, Organic photovoltaics: principles and techniques for nanometre scale characterization Nanotechnology 2010, 21, 492001. DOI: 10.1088/0957-4484/21/49/492001; c) L. Wang, D. Fine, D. Sharma, L. Torsi, A. Dodabalapur, Nanoscale organic and polymeric field-effect transistors as chemical sensors Anal. Bioanal. Chem. 2006, 384, 310-321. DOI: 10.1007/s00216-005-0150-2
- [26] A. Facchetti, *π*-Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications Chem. Mater. **2011**, 23, 733-758. DOI: 10.1021/cm102419z

- a) X.-Z. Bo, C. Y. Lee, M. S. Strano, M. Goldfinger, C. Nuckolls, G. B. Blanchet, *Carbon nanotubes-semiconductor networks for organic electronics: The pickup stick transistor Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 182102. DOI: 10.1063/1.1906316; b) R. A. Hatton, A. J. Miller, S. Silva, *Carbon nanotubes: a multi-functional material for organic optoelectronics J. Mater. Chem.* 2008, 18, 1183-1192. DOI: 10.1039/B713527K
- [28] Y. Maeyoshi, A. Saeki, S. Suwa, M. Omichi, H. Marui, A. Asano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, A. Kishimura, K. Kataoka, *Fullerene nanowires as a versatile platform for organic electronics Sci. Rep.* 2012, 2, 600. DOI: 10.1038/srep00600
- [29] H. Sirringhaus, 25th anniversary article: organic field-effect transistors: the path beyond amorphous silicon Adv. Mater. **2014**, 26, 1319-1335. DOI: 10.1002/adma.201304346
- [30] J. R. Sheats, *Manufacturing and commercialization issues in organic electronics J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1974-1989. DOI: 10.1557/JMR.2004.0275
- [31] a) M. A. M. Leenen, V. Arning, H. Thiem, J. Steiger, R. Anselmann, *Printable electronics: flexibility for the future physica status solidi (a)* 2009, 206, 588-597. DOI: 10.1002/pssa.200824428; b) D. R. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram, J. Zhang, *Printed organic and molecular electronics*. Springer Science & Business Media, 2013; c) L. Feng, C. Jiang, H. Ma, X. Guo, A. Nathan, *All ink-jet printed low-voltage organic field-effect transistors on flexible substrate Org. Electron.* 2016, 38, 186-192. DOI: 10.1016/j.orgel.2016.08.019
- a) T. Q. Trung, N. T. Tien, Y. G. Seol, N.-E. Lee, *Transparent and flexible organic field-effect transistor for multi-modal sensing Org. Electron.* 2012, *13*, 533-540. DOI: 10.1016/j.orgel.2011.12.015; b) J. Huang, H. Zhu, Y. Chen, C. Preston, K. Rohrbach, J. Cumings, L. Hu, *Highly Transparent and Flexible Nanopaper Transistors ACS Nano* 2013, *7*, 2106-2113. DOI: 10.1021/nn304407r
- [33] a) D. Braga, G. Horowitz, *High-Performance Organic Field-Effect Transistors Adv. Mater.* 2009, 21, 1473-1486. DOI: 10.1002/adma.200802733; b) S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Organische Halbleiter für aus Lösung prozessierbare Feldeffekttransistoren Angew. Chem.* 2008, 120, 4138-4167. DOI: 10.1002/ange.200701920, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 4070-4098. DOI: 10.1002/anie.200701920
- [34] Y. Long, Z. Chen, N. Wang, J. Li, M. Wan, *Electronic transport in pani-csa/pani-dbsa polyblends Physica B* **2004**, *344*, 82-87. DOI: 10.1016/j.physb.2003.09.245
- [35] D. C. Martin, J. Wu, C. M. Shaw, Z. King, S. A. Spanninga, S. Richardson-Burns, J. Hendricks, J. Yang, *The morphology of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) Polymer Reviews* **2010**, *50*, 340-384. DOI: 10.1080/15583724.2010.495440
- [36] B. Kumar, B. K. Kaushik, Y. Negi, *Perspectives and challenges for organic thin film transistors: materials, devices, processes and applications J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2014**, 25, 1-30. DOI: 10.1007/s10854-013-1550-2
- [37] J. Soeda, Y. Hirose, M. Yamagishi, A. Nakao, T. Uemura, K. Nakayama, M. Uno, Y. Nakazawa, K. Takimiya, J. Takeya, *Solution-Crystallized Organic Field-Effect Transistors with Charge-Acceptor Layers: High-Mobility and Low-Threshold-Voltage Operation in Air Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3309-3314. DOI: 10.1002/adma.201101027
- [38] Y. Shirota, H. Kageyama, *Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010. DOI: 10.1021/cr050143+
- [39] a) R. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter, *The crystal and molecular structure of pentacene Acta Cryst.* **1961**, *14*, 705-711. DOI: 10.1107/S0365110X61002163; b) Y.-Y. Lin, D. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *Pentacene-based organic thin-film transistors IEEE Trans. Electron Devices* **1997**, *44*, 1325-1331. DOI: 10.1109/16.605476
- [40] a) L. Zhang, A. Fonari, Y. Liu, A.-L. M. Hoyt, H. Lee, D. Granger, S. Parkin, T. P. Russell, J. E. Anthony, J.-L. Brédas, V. Coropceanu, A. L. Briseno, *Bistetracene: An Air-Stable, High-Mobility Organic Semiconductor with Extended Conjugation J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 9248-9251. DOI: 10.1021/ja503643s; b) M. Reig, J. Puigdollers, D. Velasco, *Molecular order of air-stable p-type organic thin-film transistors by tuning*

the extension of the π -conjugated core: the cases of indolo[3,2-b]carbazole and triindole semiconductors J. Mater. Chem. C **2015**, 3, 506-513. DOI: 10.1039/C4TC01692K

- [41] a) A. de Meijere, F. Diederich, *Metal-catalyzed cross-coupling reactions, Vol. 1*, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**; b) N. Miyaura, S. L. Buchwald, *Cross-coupling reactions: a practical guide, Vol. 219*, Springer Verlag, **2002**.
- a) C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, [42] Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen: eine historische Perspektive im Kontext der Angew. Chem. 2012, 124, Nobel-Preise 2010 5150-5174. DOI: 10.1002/ange.201107017, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 5062-5085. DOI: 10.1002/anie.201107017; b) X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, Vom Edelmetall zum Nobelpreis: Palladiumkatalysierte Kupplungen als Schlüsselmethode in der organischen Synthese Angew. Chem. 2010, 122, 9231-9234. DOI: 10.1002/ange.201006374, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 9047-9050. DOI: 10.1002/anie201006374
- [43] a) V. B. Phapale, D. J. Cárdenas, Nickel-catalysed Negishi cross-coupling reactions: scope and mechanisms Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 1598-1607. DOI: 10.1039/B805648J; b) S. Z. Tasker, E. A. Standley, T. F. Jamison, Recent advances in homogeneous nickel catalysis Nature 2014, 509, 299. DOI: 10.1038/nature13274
- [44] a) S. R. Chemler, Copper catalysis in organic synthesis Beilstein J. Org. Chem. 2015, 11, 2252-2253. DOI: 10.3762/bjoc.11.244; b) C. Sambiagio, S. P. Marsden, A. J. Blacker, P. C. McGowan, Copper catalysed Ullmann type chemistry: from mechanistic aspects to modern development Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 3525-3550. DOI: 10.1039/C3CS60289C
- [45] G. Cahiez, A. Moyeux, *Cobalt-catalyzed cross-coupling reactions Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1435-1462. DOI: 10.1021/cr9000786
- [46] a) C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, L. Zani, *Iron-catalyzed reactions in organic synthesis Chem. Rev.* 2004, 104, 6217-6254. DOI: 10.1021/cr040664h; b) B. D. Sherry, A. Fürstner, *The promise and challenge of iron-catalyzed cross coupling Acc. Chem. Res.* 2008, 41, 1500-1511. DOI: 10.1021/ar800039x; c) A. Fürstner, A. Leitner, M. Mendez, H. Krause, *Iron-catalyzed cross-coupling reactions J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 13856-13863. DOI: 10.1021/ja027190t
- [47] a) R. Jira, Acetaldehyd aus Ethylen–ein Rückblick auf die Entdeckung des Wacker-Verfahrens Angew. Chem. **2009**, *121*, 9196-9199. DOI: 10.1002/ange.200903992, Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, *48*, 9034-9037. 10.1002/anie.200903992
- [48] R. F. Heck, *The addition of alkyl- and arylpalladium chlorides to conjugated dienes J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5542-5546. DOI: 10.1021/ja01022a039
- [49] a) A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi, *Highly general stereo-, regio-, and chemoselective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**. 683-684. DOI: 10.1039/C39770000683; b) E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. 3. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickel- or palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides J. Org. Chem. **1977**, *42*, 1821-1823. DOI: 10.1021/jo00430a041
- [50] N. Miyaura, A. Suzuki, Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 19, 866-867. DOI: 10.1039/C39790000866
- [51] *The Nobel Prize in Chemistry* 2010 https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/ (aufgerufen 02.10.2019).
- [52] a) A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, Versatile Catalysts for the Suzuki Cross-Coupling of Arylboronic Acids with Aryl and Vinyl Halides and Triflates under Mild Conditions J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 4020-4028. DOI: 10.1021/ja0002058; b) M. R. Netherton, C. Dai, K. Neuschütz, G. C. Fu, Room-Temperature Alkyl–Alkyl Suzuki Cross-Coupling of

Alkyl Bromides that Possess β Hydrogens J. Am. Chem. Soc. **2001**, 123, 10099-10100. DOI: 10.1021/ja0113060; c) M. R. Netherton, G. C. Fu, Suzuki Cross-Couplings of Alkyl Tosylates that Possess β Hydrogen Atoms: Synthetic and Mechanistic Studies Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 3910-3912. DOI: 10.1002/1521-3773(20021018)41:20<3910::aid-anie3910>3.0.co;2-w

- a) R. Franzén, Y. Xu, Review on green chemistry Suzuki cross coupling in aqueous [53] media Can. J. Chem. 2005, 83, 266-272. DOI: 10.1139/v05-048; b) L. Bai, J.-X. Wang, Y. Zhang, Rapid microwave-promoted Suzuki cross coupling reaction in water Green Chemistry 2003, 5, 615-617. DOI: 10.1039/B305191A; c) N. Jiang, A. J. Ragauskas, Environmentally friendly synthesis of biaryls: Suzuki reaction of aryl bromides in water catalyst loadings Tetrahedron Lett. 2006. 47, low 197-200. DOI: at 10.1016/j.tetlet.2005.10.158
- [54] S. S. Gujral, S. Khatri, P. Riyal, V. Gahlot, *Suzuki cross coupling reaction-a review Indo Glob. J. Pharm. Sci.* **2012**, *2*, 351-367.
- [55] a) J. Zhou, G. C. Fu, Palladium-Catalyzed Negishi Cross-Coupling Reactions of Unactivated Alkyl Iodides, Bromides, Chlorides, and Tosylates J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 12527-12530. DOI: 10.1021/ja0363258; b) S. Sase, M. Jaric, A. Metzger, V. Malakhov, P. Knochel, One-Pot Negishi Cross-Coupling Reactions of In Situ Generated Zinc Reagents with Aryl Chlorides, Bromides, and Triflates J. Org. Chem. 2008, 73, 7380-7382. DOI: 10.1021/jo801063c; c) D. Haas, J. M. Hammann, R. Greiner, P. Knochel, Recent Developments in Negishi Cross-Coupling Reactions ACS Catalysis 2016, 6, 1540-1552. DOI: 10.1021/acscatal.5b02718
- [56] a) G. Manolikakes, M. Schade, C. M. Hernandez, H. Mayr, P. Knochel, Negishi Cross-Couplings of Unprotected Phenols, Anilines, and Alcohols Synfacts 2008, 2008, 0971-0971. DOI: 10.1055/s-2008-1078619; b) G. Manolikakes, M. S. Z. Dong, H. Mayr, J. Li, P. Knochel, Negishi Cross-Couplings Compatible with Unprotected Amide Functions Chem. Eur. J.I 2009, 15, 1324-1328. DOI: 10.1002/chem.200802349
- [57] Q. Liu, Y. Lan, J. Liu, G. Li, Y.-D. Wu, A. Lei, *Revealing a Second Transmetalation Step in the Negishi Coupling and Its Competition with Reductive Elimination: Improvement in the Interpretation of the Mechanism of Biaryl Syntheses J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10201-10210. DOI: 10.1021/ja903277d
- [58] Paul Knochel, M. Isabel Calaza, E. Hupe, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*. 2. Auflage (Eds.: Sarmin de Meijere, D. Francois), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**, pp. 619-670.
- [59] J. A. Casares, P. Espinet, B. Fuentes, G. Salas, Insights into the Mechanism of the Negishi Reaction: ZnRX versus ZnR2 Reagents J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 3508-3509. DOI: 10.1021/ja070235b
- [60] A. Hantzsch, Über die Halochromie und» Solvatochromie «des Dibenzal-acetons und einfacherer Ketone, sowie ihrer Ketochloride Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1922, 55, 953-979. DOI: 10.1002/cber.19220550420
- [61] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, **2006**. DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4
- [62] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**.
- [63] a) E. Lippert, Spektroskopische Bestimmung des Dipolmomentes aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand Zeitschrift für Elektrochemie, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **1957**, 61, 962-975. DOI: 10.1002/bbpc.19570610819;
 b) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules Bull. Chem. Soc. Jpn. **1956**, 29, 465-470. DOI: 10.1246/bcsj.29.465
- [64] C. J. Grol, J. S. Faber, *Dithieno-1,4-thiazines. Part I Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1970**, 89, 68-73. 10.1002/recl.19700890110
- [65] C. J. Grol, *Dithieno- and thienobenzothiazines J. Heterocycl. Chem.* **1974**, *11*, 953-958. DOI: 10.1002/jhet.5570110618

- [66] a) H. E. Lehmann, G. E. Hanrahan, Chlorpromazine: New Inhibiting Agent for Psychomotor Excitement and Manic States Arch. Neurol. Psychiatry 1954, 71, 227-237. DOI: 10.1001/archneurpsyc.1954.02320380093011; b) J. F. Casey, I. F. Bennett, C. J. Lindley, L. E. Hollister, M. H. Gordon, N. N. Springer, Drug Therapy in Schizophrenia: A Controlled Study of the Relative Effectiveness of Chlorpromazine, Promazine, Phenobarbital, and Placebo JAMA Psychiatry 1960, 2, 210-220. DOI: 10.1001/archpsyc.1960.03590080086012; c) G. Karreman, I. Isenberg, A. Szent-Györgyi, On the Mechanism of Action of Chlorpromazine Science 1959, 130, 1191-1192. DOI: 10.1126/science.130.3383.1191
- [67] L. Stein, H. E. Himwich, in *Recent advances in biological psychiatry*. Springer, **1962**, pp. 288-309.
- [68] a) J. Elkes, C. Elkes, Effect of chlorpromazine on the behavior of chronically overactive psychotic patients Br. Med. J. 1954, 2, 560-565. DOI: 10.1136/bmj.2.4887.560; b) N. W. Winkelman, Jr., Chlorpromazine in the treatment of neuropsychiatric disorders JAMA 1954, 155, 18-21. DOI: 10.1001/jama.1954.03690190024007
- [69] C. J. Grol, Synthesis of a dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazine and of di-3-thienylamine J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**. 1234-1234. DOI: 10.1039/P19750001234
- [70] D.-H. Hwang, S.-K. Kim, M.-J. Park, J.-H. Lee, B.-W. Koo, I.-N. Kang, S.-H. Kim, T. Zyung, Conjugated Polymers Based on Phenothiazine and Fluorene in Light-Emitting Diodes and Field Effect Transistors Chem. Mater. 2004, 16, 1298-1303. DOI: 10.1021/cm035264+
- [71] C. Dostert, Dissertation: *Dithienothiazine–Synthese, Struktur und elektronische Eigenschaften einer neuen Klasse an elektronenreichen Heterocyclen*, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf) **2013**.
- [72] a) P. Arsenyan, E. Paegle, S. Belyakov, A novel method for the bromination of thiophenes Tetrahedron Lett. 2010, 51, 205-208. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.10.133; b)
 S. Gronowitz, The chemistry of heterocyclic compounds, thiophene and its derivatives, Vol. 44, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- a) C. Muschelknautz, C. Dostert, T. J. J. Müller, 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; b) K. Smith, M. L. Barratt, Highly Selective 5-Substitution of 3-Methylthiophene via Directed Lithiation J. Org. Chem. 2007, 72, 1031-1034. DOI: 10.1021/jo062024f
- [74] C. Dostert, D. Czajkowski, T. J. J. Müller, 2, 6-difunctionalization of N-substituted dithienothiazines via dilithiation Synlett **2014**, 25, 371-374.
- [75] B. O. A. Tasch, D. Antovic, E. Merkul, T. J. J. Müller, *One-Pot Synthesis of Camalexins and 3,3'-Biindoles by the Masuda Borylation–Suzuki Arylation (MBSA) Sequence Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2013, 4564-4569. DOI: 10.1002/ejoc.201300133
- [76] M. Murata, T. Oyama, S. Watanabe, Y. Masuda, *Palladium-Catalyzed Borylation of Aryl Halides or Triflates with Dialkoxyborane: A Novel and Facile Synthetic Route to Arylboronates J. Org. Chem.* **2000**, 65, 164-168. DOI: 10.1021/jo991337q
- [77] 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
- [78] E. Merkul, E. Schäfer, T. J. J. Müller, Rapid synthesis of bis(hetero)aryls by one-pot Masuda borylation–Suzuki coupling sequence and its application to concise total syntheses of meridianins A and G Org. Biomol. Chem. 2011, 9, 3139-3141. DOI: 10.1039/C1OB05310H
- [79] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction* of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters J. Org. Chem. **1995**, 60, 7508-7510. DOI: 10.1021/jo00128a024
- [80] M. Takahashi, K. Masui, H. Sekiguchi, N. Kobayashi, A. Mori, M. Funahashi, N. Tamaoki, *Palladium-Catalyzed C-H Homocoupling of Bromothiophene Derivatives and*

Synthetic Application to Well-Defined Oligothiophenes J. Am. Chem. Soc. **2006**, 128, 10930-10933. DOI: 10.1021/ja060749v

- [81] a) D. D. Hennings, T. Iwama, V. H. Rawal, *Palladium-Catalyzed (Ullmann-Type) Homocoupling of Aryl Halides: A Convenient and General Synthesis of Symmetrical Biaryls via Inter- and Intramolecular Coupling Reactions Org. Lett.* **1999**, *1*, 1205-1208. DOI: 10.1021/ol990872+; b) M. Zembayashi, K. Tamao, J.-i. Yoshida, M. Kumada, *Nickel-phosphine complex-catalyzed homo coupling of aryl halides in the presence of zinc powder Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 4089-4091. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)83434-1; c) J. Canivet, J. Yamaguchi, I. Ban, K. Itami, *Nickel-catalyzed biaryl coupling of heteroarenes and aryl halides/triflates Org. Lett.* **2009**, *11*, 1733-1736. DOI: 10.1021/ol9001587
- [82] a) T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, Mechanism of C-C coupling reactions of aromatic halides, promoted by Ni(COD)2 in the presence of 2,2'-bipyridine and PPh3, to give biaryls J. Organomet. Chem. 1992, 428, 223-237. DOI: 10.1016/0022-328X(92)83232-7; b) U. Asawapirom, U. Scherf, Dialkylcyclopentadithiophene polymers and copolymers Macromol. Rapid Commun. 2001, 22, 746-749. DOI: 10.1002/1521-3927(20010701)22:10<746::AID-MARC746>3.0.CO;2-H; c) P. Knochel, J. M. Hammann, Nickel-Catalyzed Reductive Cross-Coupling Synfacts 2017, 13, 0965. DOI: 10.1055/s-0036-1588464
- [83] M. Sailer, Dissertation: *Elektronische Kommunikation auf molekularer Ebene: Aufbau und Untersuchung höherer Phenothiazin-Oligomere und -Polymere*, Ruprecht-Karls-Universität (Heidelberg), **2006**.
- [84] A. P. W. Schneeweis, S. T. Hauer, G. J. Reiss, T. J. J. Müller, *Bis[1]benzothieno[1,4] thiazines–Planarity, Enhanced Redox Activity and Luminescence by Thieno-Expansion of Phenothiazine Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3582-3590. DOI: 10.1002/chem.201805085
- [85] a) A. D. Becke, A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories J. Chem. Phys. **1993**, 98, 1372. DOI: 10.1063/1.464304; b) A. D. Becke, Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange J. Chem. Phys. **1993**, 98, 5648. DOI: 10.1063/1.464913
- [86] R. B. J. S. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions J. Chem. Phys. 1980, 72, 650-654. DOI: 10.1063/1.438955
- [87] G. Scalmani, M. J. Frisch, Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism J. Chem. Phys. 2010, 132, 114110. DOI: 10.1063/1.3359469
- [88] 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, *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian Inc., Wallington CT, **2016**.
- [89] a) L. Leonat, G. Sbarcea, I. V. Branzoi, Cyclic voltammetry for energy levels estimation of organic materials UPB Sci Bull Ser B 2013, 75, 111-118; b) T. Meyer, Dissertation: Phenothiazin-Merocyanine für farbstoffsensibilisierte Solarzellen, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), 2014.
- [90] G. A. Mabbott, *An introduction to cyclic voltammetry J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697-702. DOI: 10.1021/ed060p697
- [91] Rechnungen wurden von Arno Schneeweis durchgeführt (B3LYP/6-311G**)
- a) R. E. Martin, T. Mäder, F. Diederich, Monodisperse Poly (triacetylen)-Stäbe: Synthese eines 11.9 nm langen molekularen Drahtes und direkte Bestimmung der effektiven Konjugationslänge durch UV/Vis-und Raman-Spektroskopie Angew. Chem.
 1999, 111, 834-838. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3757(19990315)111:6<834::AID-ANGE834>3.0.CO;2-3, Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 817-821. DOI: 10.1002/(sici)1521-3773(19990315)38:6<817::aid-anie817>3.0.co;2-r
- [93] a) F. S. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth, *Diverse Synthesis of Novel Bisterpyridines via Suzuki-Type Cross-Coupling Org. Lett.* **2007**, *9*, 559-562. DOI: 10.1021/ol062788h; b)

J. P. Heiskanen, P. Vivo, N. M. Saari, T. I. Hukka, T. Kastinen, K. Kaunisto, H. J. Lemmetyinen, O. E. O. Hormi, *Synthesis of Benzothiadiazole Derivatives by Applying C–C Cross-Couplings J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1535-1546. DOI: 10.1021/acs.joc.5b02689

- [94] D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, H. Yokoyama, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita, *Self-Assembly of M*₃₀L₆₀ *Icosidodecahedron Chem*, *1*, 91-101. DOI: 10.1016/j.chempr.2016.06.007
- [95] Y. Zou, G. Yue, J. Xu, J. Zhou, General Suzuki Coupling of Heteroaryl Bromides by Using Tri-tert-butylphosphine as a Supporting Ligand Eur. J. Org. Chem. 2014, 2014, 5901-5905. DOI: 10.1002/ejoc.201402915
- [96] W. Shu, L. Pellegatti, M. A. Oberli, S. L. Buchwald, Continuous-Flow Synthesis of Biaryls Enabled by Multistep Solid-Handling in a Lithiation/Borylation/Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Sequence Angew. Chem. 2011, 123, 10853-10857. DOI: 10.1002/ange.201105223, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 10665-10669. DOI: 10.1002/anie.201105223
- [97] G. Meyer-Eppler, L. Küchler, C. Tenten, C. Benkhäuser, S. Brück, A. Lützen, *Cheap and Easy Synthesis of Highly Functionalized (Het)aryl Iodides via the Aromatic Finkelstein Reaction Synthesis* **2014**, *46*, 1085-1090. DOI: 10.1055/s-0033-1338598
- [98] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**.
- [99] R. R. Gagne, C. A. Koval, G. C. Lisensky, Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements Inorg. Chem. 1980, 19, 2854-2855. DOI: 10.1021/ic50211a080
- [100] A. P. W. Schneeweis, Dissertation: *Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine Der Weg zum antiaromatischen anellierten 1,4-Thiazin*, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2019**.
- [101] a) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Georg Thieme Verlag, 2005; b) L. V. Salgado, C. Vargas-Hernández, Spectrophotometric determination of the pKa, isosbestic point and equation of absorbance vs. pH for a universal pH indicator Am J Analyt Chem 2014, 5, 1290. DOI: 10.4236/ajac.2014.517135
- a) J. Nordmann, S. Eierhoff, M. Denißen, B. Mayer, T. J. J. Müller, *Two-Step Synthesis of Blue Luminescent (Pyrrol-3-yl)-1H-(aza)indazoles Based on a Three-Component Coupling–Cyclocondensation Sequence Eur. J. Org. Chem.* 2015, 2015, 5128-5142.
 DOI: 10.1002/ejoc.201500575; b) L. Moni, M. Denißen, G. Valentini, T. J. J. Müller, R. Riva, *Diversity-Oriented Synthesis of Intensively Blue Emissive 3-Hydroxyisoquinolines by Sequential Ugi Four-Component Reaction/Reductive Heck Cyclization Chem. Eur. J.* 2015, 21, 753-762. DOI: 10.1002/chem.201404209
- [103] D. R. Hogg, *Organic Compounds of Sulphur, Selenium, and Tellurium, Vol. 4*, Royal Society of Chemistry, **2007**, 677.
- [104] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti conelation energy formula into a functional of the electron density Phys. Rev, vol. B 1988, 37, 785-789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785; b) K. Kim, K. Jordan, Comparison of density functional and MP2 calculations on the water monomer and dimer J. Phys. Chem. 1994, 98, 10089-10094. DOI: 10.1021/j100091a024; c) F. J. Devlin, J. W. Finley, P. J. Stephens, M. J. Frisch, Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields: a comparison of local, nonlocal, and hybrid density functionals J. Phys. Chem. 1995, 99, 16883-16902. DOI: 10.1021/j100046a014
- [105] M. Rehahn, Elektrisch leitfähige Kunststoffe: Der Weg zu einer neuen Materialklasse Chem. unserer Zeit **2003**, 37, 18-30. DOI: 10.1002/ciuz.200390000
- [106] a) 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; b) C.

K. Chiang, C. R. Fincher Jr, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Electrical conductivity in doped polyacetylene Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098. DOI: 10.1103/PhysRevLett.39.1098

- [107] H. G. Kiess, Conjugated conducting polymers, Vol. 102, Springer, 1992.
- a) A. G. MacDiarmid, "Synthetische Metalle": eine neue Rolle für organische Polymere [108] (Nobel-Vortrag) Angew. Chem. 2001, 113, 2649-2659. DOI: 10.1002/1521-3757(20010716)113:14<2649::aid-ange2649>3.0.co;2-w, Angew. Chem. Int. Ed. 2001. 40. 2581-2590. DOI: 10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::aidanie2581>3.0.co;2-2; b) H. Shirakawa, Die Entdeckung der Polyacetylenfilme – der Beginn des Zeitalters leitfähiger Polymere (Nobel-Aufsatz) Angew. Chem. 2001, 113, DOI: 10.1002/1521-3757(20010716)113:14<2642::aid-2642-2648. ange2642>3.0.co;2-0, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2574-2580. DOI: 10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2574::aid-anie2574>3.0.co;2-n; c) A. J. Heeger, Halbleitende und metallische Polymere: polymere Materialien der vierten Generation (Nobel-Vortrag) Angew. Chem. 2001, 113, 2660-2682. DOI: 10.1002/1521-3757(20010716)113:14<2660::aid-ange2660>3.0.co;2-8, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2591-2611. 10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2591::aid-anie2591>3.0.co;2-0
- [109] J. D. Yuen, J. Fan, J. Seifter, B. Lim, R. Hufschmid, A. J. Heeger, F. Wudl, *High Performance Weak Donor–Acceptor Polymers in Thin Film Transistors: Effect of the Acceptor on Electronic Properties, Ambipolar Conductivity, Mobility, and Thermal Stability J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20799-20807. DOI: 10.1021/ja205566w
- [110] a) Z. G. Zhang, J. Wang, Structures and properties of conjugated donor-acceptor copolymers for solar cell applications J. Mater. Chem. 2012, 22, 4178-4187. DOI: 10.1039/C2JM14951F; b) L. J. Lindgren, F. Zhang, M. Andersson, S. Barrau, S. Hellstrom, W. Mammo, E. Perzon, O. Inganäs, M. R. Andersson, Synthesis, characterization, and devices of a series of alternating copolymers for solar cells Chem. Mater. 2009, 21, 3491-3502. DOI: 10.1021/cm802949g; c) C. H. Woo, P. M. Beaujuge, T. W. Holcombe, O. P. Lee, J. M. Fréchet, Incorporation of furan into low band-gap polymers for efficient solar cells J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 15547-15549. DOI: 10.1021/ja108115y
- H. Bronstein, Z. Chen, R. S. Ashraf, W. Zhang, J. Du, J. R. Durrant, P. Shakya Tuladhar, K. Song, S. E. Watkins, Y. Geerts, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, T. Anthopoulos, H. Sirringhaus, M. Heeney, I. McCulloch, *Thieno[3,2-b]thiophene-Diketopyrrolopyrrole-Containing Polymers for High-Performance Organic Field-Effect Transistors and Organic Photovoltaic Devices J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 3272-3275. DOI: 10.1021/ja110619k
- [112] a) Y. Yamashita, F. Hinkel, T. Marszalek, W. Zajaczkowski, W. Pisula, M. Baumgarten, H. Matsui, K. Müllen, J. Takeya, *Mobility Exceeding 10 cm²/(V·s) in Donor–Acceptor Polymer Transistors with Band-like Charge Transport Chem. Mater.* 2016, 28, 420-424. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04567; b) L. Huo, H.-Y. Chen, J. Hou, T. L. Chen, Y. Yang, *Low band gap dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole-containing polymers, synthesis, characterization and photovoltaic application Chem. Commun.* 2009. 5570-5572. DOI: 10.1039/B910443G; c) Y. Zhu, R. D. Champion, S. A. Jenekhe, *Conjugated Donor–Acceptor Copolymer Semiconductors with Large Intramolecular Charge Transfer: Synthesis, Optical Properties, Electrochemistry, and Field Effect Carrier Mobility of Thienopyrazine-Based Copolymers Macromolecules* 2006, 39, 8712-8719. DOI: 10.1021/ma061861g
- [113] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868-5923. DOI: 10.1021/cr900182s
- a) J. Kim, M. H. Yun, G.-H. Kim, J. Y. Kim, C. Yang, *Replacing 2,1,3-benzothiadiazole with 2,1,3-naphthothiadiazole in PCDTBT: towards a low bandgap polymer with deep HOMO energy level Polym. Chem.* 2012, *3*, 3276-3281. DOI: 10.1039/C2PY20488F;
 b) J. Zhang, W. Cai, F. Huang, E. Wang, C. Zhong, S. Liu, M. Wang, C. Duan, T. Yang, Y. Cao, Synthesis of Quinoxaline-Based Donor–Acceptor Narrow-Band-Gap Polymers

and Their Cyclized Derivatives for Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cell Applications Macromolecules **2011**, *44*, 894-901. DOI: 10.1021/ma1027164; c) C. J. Brabec, C. Winder, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, A. Dhanabalan, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *A Low-Bandgap Semiconducting Polymer for Photovoltaic Devices and Infrared Emitting Diodes Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 709-712. DOI: 10.1002/1616-3028(20021016)12:10<709::aid-adfm709>3.0.co;2-n; d) D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884-2889. DOI: 10.1002/adma.200600160

- [115] E. Bundgaard, F. C. Krebs, *Low band gap polymers for organic photovoltaics Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 954-985. DOI: 10.1016/j.solmat.2007.01.015
- [116] X. Guo, M. D. Watson, *Conjugated Polymers from Naphthalene Bisimide Org. Lett.* **2008**, *10*, 5333-5336. DOI: 10.1021/ol801918y
- [117] T. Yamamoto, Electrically conducting and thermally stable π-conjugated poly(arylene)s prepared by organometallic processes Prog. Polym. Sci. **1992**, *17*, 1153-1205. DOI: 10.1016/0079-6700(92)90009-N
- [118] a) T. Yamamoto, A. Morita, T. Maruyama, Z. Zhou, T. Kanbara, K. Sanechika, New method for the preparation of poly(2,5-thienylene), poly(p-phenylene), and related polymers Polym. J. 1990, 22, 187-190. DOI: 10.1295/polymj.22.187; b) A. Tanimoto, T. Yamamoto, Nickel-2,2'-Bipyridyl and Palladium-Triphenylphosphine Complex Promoted Synthesis of New π-Conjugated Poly(2-hexylbenzotriazole)s and Characterization of the Polymers Adv. Synth. Catal. 2004, 346, 1818-1823. DOI: 10.1002/adsc.200404227; c) Y. Takakazu, I. Takayori, K. Kenji, A Soluble Poly(arylene) with Large Degree of Depolarization. Poly(2,5-pyridinediyl) Prepared by Dehalogenation Polycondensation of 2,5-Dibromopyridine with Ni(0)-Complexes Chem. Lett. 1988, 17, 153-154. DOI: 10.1246/cl.1988.153; d) N. Saito, T. Kanbara, Y. Nakamura, T. Yamamoto, K. Kubota, Electrochemical and chemical preparation of linear. pi.-conjugated poly (quinoline-2,6-diyl) using nickel complexes and electrochemical properties of the polymer Macromolecules 1994, 27, 756-761. DOI: 10.1021/ma00081a021
- [119] S. Mori, H. G. Barth, *Size exclusion chromatography*. Springer Science & Business Media, **2013**.
- [120] M. Netopilík, P. Kratochvíl, Polystyrene-equivalent molecular weight versus true molecular weight in size-exclusion chromatography Polymer 2003, 44, 3431-3436. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00258-1
- [121] C.-T. Chen, Evolution of Red Organic Light-Emitting Diodes: Materials and Devices Chem. Mater. **2004**, *16*, 4389-4400. DOI: 10.1021/cm049679m
- [122] D. B. G. Williams, M. Lawton, Drying of organic solvents: quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants J. Org. Chem. 2010, 75, 8351-8354. DOI: 10.1021/jo101589h
- [123] Klaus Schwetlick, E. Fanghänel, *Organikum, 21. neu bearbeitete und erweiterte Auflage*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2001**.
- [124] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist Organometallics 2010, 29, 2176-2179. DOI: 10.1021/om100106e
- [125] A. Togni, *Ferrocenes: homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [126] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. überarbeitete Auflage*. Ferdinand-Enke Verlag, Stuttgard, **1954**.
- [127] X. Guo, R. P. Ortiz, Y. Zheng, M.-G. Kim, S. Zhang, Y. Hu, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-Based Polymer Semiconductors: Toward High-*

Performance, Air-Stable Organic Thin-Film Transistors J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 13685-13697. 10.1021/ja205398u

- [128] J. P. T. A. Guerra, A. Lindner, C. R. Nicoleti, V. G. Marini, M. Silva, V. G. Machado, Synthesis of anionic chemodosimeters based on silylated pyridinium N-phenolate betaine dyes Tetrahedron Lett. 2015, 56, 4733-4736. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.06.037
- [129] a) C. B. M. Terdic, *Acad. Rep. Pop. Rom* **1962**, *13*, 81-87; b) *Chem. Abstr.* **1963**. 11477h.
- [130] B. A. D. Neto, A. S. Lopes, M. Wüst, V. E. U. Costa, G. Ebeling, J. Dupont, Reductive sulfur extrusion reaction of 2,1,3-benzothiadiazole compounds: a new methodology using NaBH4/CoCl2·6H2O(cat) as the reducing system Tetrahedron Lett. 2005, 46, 6843-6846. DOI: 10.1016j.tetlet.2005.08.017
- [131] V. Brüning, Bachelorarbeit: *Ein-Topf-Synthese von Bis(dithienothiazin)hanteln*, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **SS2017**.