Heinrich Heine
Universität
Düsseldorf

Konformationsplanarisierte *anti-anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine in Lösung und im Festkörper – Rationales Design von funktionalen Elektrophoren

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von
Simone Theresia Hauer
aus Bonn

Düsseldorf, im Oktober 2024

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

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

Berichterstatter:
1. Referent: Prof. Dr. Thomas J. J. Müller
2. Korreferent: PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 17.01.2025

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2020 bis Oktober 2024 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie im Lehrstuhl der Organischen Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. T. J. J. Müller angefertigt. Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist (PO § 5 Absatz 1b; § 6 Absatz 5). Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht, und ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den 31.10.2024

Simone Theresia Hauer

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

Publikationen

a) Simone T. Hauer, Arno P. W. Schneeweis, Sven D. Waniek, Lukas P. Sorge, Katja Heinze und Thomas J. J. Müller, Radical Cations and Dications of Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine Isomers, *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 5744-5755. *doi.org*/10.1039/D1QO00867F

b) Simone T. Hauer, Patrick Kuhn, J. Maurice Pütz, Guido J. Reiss, Lukas P. Sorge, Christian Ganter, Katja Heinze und Thomas J. J. Müller, Conformationally Enforced Planarization of Bis[1]benzothieno[1,4]-thiazines: A Rational Design of Redox-Active Fluorophores with Increased Radical Cation Stability, *Org. Chem. Front.* **2024**, 11, 5741-5753. *doi.org*/10.1039/D4QO01155D

Im Zeitraum meines Promotionsstudiums erschienen zusätzlich weitere Publikationen, die jedoch nicht Teil der vorliegenden Arbeit sind.

c) Isabelle Grimm, Simone T. Hauer, Tim Schulte, Gina Wycich, Karl D. Collins, Kai Lovis und Lisa Candish, Upscaling Photoredox Cross-Coupling Reactions in Batch Using Immersion-Well Reactors, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, 24, 1185-1193. *doi.org*/10.1021/acs.oprd.0c00070

d) Paulina H. Marek-Urban, Karolina A. Urbanowicz, Karolina Wrochna, Piotr Pander, Agata Blacha-Grzechnik, Simone T. Hauer, Henning R. V. Berens, K. Woźniak, Thomas J. J. Müller und Krzysztof Durka, Bis[1]benzothieno[1,4]thiaborins as a Platform for BODIPY Singlet Oxygen Photosensitizers, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202301561. *doi.org*/10.1002/chem.202300680 (**front cover**)

e) J. Maurice Pütz, Simone T. Hauer, Joscha Nellesen, Daniel Deißenbeck, Thomas J. J. Müller, Jan Meisner und Christian Ganter, Stable *N*-Heterocyclic Carbenes with the *N,N'*-Diarylquinazolin-4-one Backbone: Improved Synthesis, Electronic Properties, and Reactivity, *Organometallics* **2024**, 43, 141-163. *doi.org*/10.1021/acs.organomet.3c00466

Vorträge auf Fachtagungen

a) Simone. T. Hauer, J. Maurice Pütz, Guido J. Reiß und Thomas J. J. Müller, Conformationally Planarized BBTTs as Efficient Semiconductors by Steric Induction of *N-ortho(,ortho')*-(di)substituted Aryls, KOPO - Conjugated Oligomers and Polymers, 11th workshop, **2022**, Bad Honnef, Deutschland.

b) Simone T. Hauer und Thomas J. J. Müller, Diversified Synthesis of Variable Native BBTTs and their Oxidized Species, 18th Ferrocene Colloquium, **2024**, Düsseldorf, Deutschland.

Posterpräsentationen auf Fachtagungen

a) Simone T. Hauer, Arno P. W. Schneeweis, Sven D. Waniek, Lukas P. Sorge, Katja Heinze und Thomas J. J. Müller, Radical Cations and Dications of Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine Isomers, WiFo: GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, **2021**, online. (**inklusive Poster-Kurzvortrag**)

b) Simone T. Hauer, Arno P. W. Schneeweis, Sven D. Waniek, Lukas P. Sorge, Katja Heinze und Thomas J. J. Müller, Radical Cations and Dications of Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine Isomers, 22nd Tetrahedron Symposium, **2022**, Lissabon, Portugal.

c) Simone T. Hauer, J. Maurice Pütz, Guido J. Reiß und Thomas J. J. Müller, Conformationally Planarized BBTTs as Efficient Semiconductors by Steric Induction of *N-ortho,(ortho')*-(di)substituted Aryls, 22nd Lecture Conference ORCHEM, **2022**, Münster, Deutschland.

Anleitung von Bachelorstudierenden

Im Rahmen der für die vorliegende Arbeit durchgeführten Promotionsstudien wurde eine Bachelorarbeit von mir konzipiert und betreut. Dabei erfolgte das Anleiten zum praktischen Arbeiten durch mich sowie die Interpretation der Ergebnisse in Zusammenarbeit mit mir. Diese Ergebnisse wurden daher zum Teil in dieser Arbeit übernommen. Sie sind in der vorliegenden Arbeit kenntlich gemacht.

a) Patrick Kuhn, Bachelorarbeit, Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho´*-Dichlorphenyl-BBTT, **2021** Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf. (Synthese der BBTT **9bb** und **9bd**, Beginn der Optimierungsstudie der Kumada-Kupplung an BBTT, Kristallstruktur von **9bb**)

Eigenbeteiligung

Die Kapitel 3.3.4 und 3.3.5, sowie Teile des Kapitels 3.3.8, sind zum Großteil inhaltlich im Rahmen meiner Masterarbeitsstudien erarbeitet worden. Aus Gründen der Diskutierbarkeit sind die Ergebnisse für einen vollständigen Überblick zusammenfassend zitiert. Sie sind vollumfassend in meiner Masterarbeit mit dem Titel „Synthese und Charakterisierung von *N*-arylierten 1,4-Thiazin-basierten Chromophoren“ dokumentiert.

Zusammen mit den Kapiteln 3.3.6, 3.3.7 und restlichen Teilen des Kapitels 3.3.8 wurden diese Ergebnisse bereits in der wissenschaftlichen Fachzeitschrift *Organic Chemistry Frontiers* unter dem Titel „Radical Cations and Dications of Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine Isomers“ veröffentlicht.

Dabei hat Prof. Dr. Thomas J. J. Müller das thematische Konzept und den Titel dieser Veröffentlichung formuliert. Die synthetischen Arbeiten wurden von mir durchgeführt. Die Strukturaufklärung der isolierten Verbindungen erfolgte durch mich für die Dikationen und nativen Spezies, während die EPR-Spektren von Lukas P. Sorge und mir aufgenommen und interpretiert wurden. Die Vermessung und Interpretation der photophysikalischen Eigenschaften der Radikalkationensalze erfolgte durch mich. Die Durchführung der spektroelektrochemischen Messungen erfolgte durch Sven D. Waniek. Diese wurden anteilig von ihm, Arno. P. W. Schneeweis und mir interpretiert. Die quantenchemischen Berechnungen sowie deren Interpretation wurden von Arno P. W. Schneeweis und mir durchgeführt. Die erste Niederschrift der Veröffentlichung erfolgte durch mich. Folgende Abbildungen, Schemata und Tabellen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache in der Veröffentlichung dargestellt. Für die Verwendung in dieser Arbeit wurden diese, teilweise erheblich, verändert sowie in die deutsche Sprache übersetzt:

Schemata

Schema 5, Schema 7

Tabellen

Tabelle 7, Tabelle 9

Abbildungen

Abbildung 31, Abbildung 32, Abbildung 33, Abbildung 34, Abbildung 36, Abbildung 37, Abbildung 38

Das Kapitel 3.4 ist zum Großteil bereits in der wissenschaftlichen Fachzeitschrift *Organic Chemistry Frontiers* unter dem Titel „Conformationally Enforced Planarization of Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines: A Rational Design of Redox-Active Fluorophores with Increased Radical Cation Stability“ publiziert. Dabei hat Prof. Dr. Thomas J. J. Müller das thematische Vorgehen allzeit begleitet und den Titel für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetischen Arbeiten, die Durchführung und Auswertung der elektrochemischen und photophysikalischen Messungen und quantenchemischen Berechnungen sowie deren Interpretation erfolgten durch mich. Die synthetischen Arbeiten wurden von Patrick Kuhn unter meiner Anleitung im Rahmen einer Bachelorarbeit unterstützt. Die spektroelektrochemischen Messungen und das EPR-Spektrum von **9dd**$^{\bullet+}$ wurden von Lukas Sorge aufgenommen und gemeinsam mit mir interpretiert. Die Vermessung und Auswertung der kristallographischen Daten erfolgte durch J. Maurice Pütz und Dr. Guido J. Reiß. Deren Interpretation erfolgte durch J. Maurice Pütz und mich. Die erste Niederschrift der Veröffentlichung erfolgte durch mich. Folgende Abbildungen, Schemata und Tabellen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache in der Veröffentlichung dargestellt. Für die Verwendung in dieser Arbeit wurden diese teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt:

Schemata

Schema 1

Tabellen

Tabelle 21, Tabelle 22, Tabelle 24, Tabelle 25, Tabelle 26, Tabelle 28, Tabelle 29, Tabelle 30, Tabelle 31, Tabelle 32, Tabelle 33, Tabelle 34, Tabelle 40, Tabelle 41, Tabelle 43, Tabelle 44, Tabelle 45

Abbildungen

Abbildung 1, Abbildung 2, Abbildung 3, Abbildung 4, Abbildung 12, Abbildung 13, Abbildung 39, Abbildung 40, Abbildung 41, Abbildung 44, Abbildung 46, Abbildung 48, Abbildung 49, Abbildung 50, Abbildung 55, Abbildung 58, Abbildung 60, Abbildung 62, Abbildung 63, Abbildung 64, Abbildung 67, Abbildung 68, Abbildung 71, Abbildung 72, Abbildung 73, Abbildung 74, Abbildung 75, Abbildung 76, Abbildung 78, Abbildung 80, Abbildung 81, Abbildung 82, Abbildung 88, Abbildung 89, Abbildung 90, Abbildung 91, Abbildung 92

Da im Rahmen dieser Arbeit etliche Stunden, Tage, wenn nicht eher Wochen,
den quantenchemischen Berechnungen gewidmet waren, möchte ich an dieser Stelle meine
liebsten und treffendsten Zitate wiedergeben, die mir Gaussian 09 als Belohnung für
eine erfolgreiche Rechnung preisgegeben hat.

It is in logic that we prove, but by intuition that we discover.

- J. H. Poincare

Success: If you have tried to do something and failed you are better off than if you had tried to do nothing and succeeded.

- from the back of a sugar packet

The chemist is a guest at the physicist's table and frequently dines well.

- Richard Bersohn

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis IV

1 Zusammenfassung und Abstract 1

1.1 Zusammenfassung 1

1.2 Abstract 7

2 Einleitung und Aufgabenstellung 12

2.1 Einleitung 12

2.2 Aufgabenstellung 16

3 Allgemeiner Teil 18

3.1 Methoden 18

3.1.1 Literaturübersicht zur UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektroskopie 18

3.1.2 Literaturübersicht zur Cyclovoltammetrie 21

3.1.3 Literaturübersicht zur EPR-Spektroskopie 26

3.1.4 Literaturübersicht zur quantenchemischen Betrachtung der (Anti-)Aromatizität durch Berechnung der NICS-Werte 28

3.2 Literaturübersicht zu anellierten 1,4-Thiazin-basierten *S,N*-Heteroacenen 32

3.3 Oxidationsprodukte der regioisomeren Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine: Sulfoxide, Radikalkationen und Dikationen 38

3.3.1 Synthese der Sulfoxide der BBTT 38

3.3.2 Strukturaufklärung der Sulfoxide der BBTT 39

3.3.3 Optoelektronische Eigenschaften der Sulfoxide der BBTT 46

3.3.4 Synthese der Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen der BBTT 52

3.3.5 Strukturaufklärung der Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen der BBTT 53

3.3.6 Synthese der Hexachloroantimonat(V)salze der Dikationen der BBTT 56

3.3.7 Strukturaufklärung der Hexachloroantimonat(V)salze der Dikationen der BBTT 58

3.3.8 Optoelektronische Eigenschaften der Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen und Dikationen der BBTT 61

3.4 Konformationsplanarisierte *anti-anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine: Rationales Design zur verstärkten Planarität der BBTT über intramolekulare Restriktion 66

3.4.1 Theoretische Evaluation des Konzepts der sterisch induzierten Konformationsplanarisierung 66
3.4.2 Synthese der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-(3,9-dibrom)-BBTT 72
3.4.3 Strukturaufklärung der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-(3,9-dibrom)-BBTT 93
3.4.4 (Opto)elektronische Eigenschaften der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-(3,9-dibrom-)BBTT 135
4 Fazit und Ausblick 188
5 Experimenteller Teil 195
5.1 Allgemeine Angaben zu den Versuchsbedingungen und der Analytik 195
5.1.1 Versuchsbedingungen der Synthese 195
5.1.2 Analytik zur Strukturaufklärung 196
5.1.3 (Opto)elektronische Analytik 197
5.1.4 Quantenchemische Berechnungen 197
5.2 Synthesevorschriften der Oxidationsprodukte der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine 198
5.2.1 Synthesevorschrift der Sulfoxide der BBTT 198
5.2.2 Synthesevorschriften der Dikationen der BBTT 202
5.3 Synthesevorschriften der *anti-anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine 205
5.3.1 Synthesevorschriften zu den Edukten der *anti-anti*-BBTT 205
5.3.2 Synthesevorschriften der Buchwald-Hartwig-Kupplung zu *anti-anti*-BBTT 214
5.3.3 Synthesevorschrift zur Dehalogenierung von *anti-anti*-BBTT 228
5.3.4 Synthesevorschrift der Kumada-Kupplung an *anti-anti*-BBTT 233
5.3.5 Synthesevorschrift der Cyanierung an *anti-anti*-BBTT 238
5.4 Synthesevorschriften gehörig zum Anhang 246
5.4.1 Synthesevorschrift der Suzuki-Kupplung an *anti-anti*-BBTT 246
5.4.2 Synthesevorschrift zum Boc-geschützten *anti-anti*-6*H*-BBTT 247
5.4.3 Synthesevorschriften zu Benzo[*b*]thiophen-basierten Systemen 248
6 Molekülverzeichnis 256
7 Anhang 262
7.1 Ergänzende Synthesen zu *anti-anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen 262

7.2 Kristallographische Daten 269
7.3 Quantenchemische Berechnung der Redoxpotentiale 271
7.4 NMR-Spektren 273
8 Danksagung 286
9 Literaturverzeichnis 289

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
* oder **	Polarisationsfunktion (Quantenchemie)
{}	entkoppelt
+ oder ++	diffuse Funktion (Quantenchemie)
Δ	Differenz
6-311	Basissatz (Quantenchemie)
A	Kopplungskonstante in EPR-Experimenten
A	Elektrodenoberfläche oder Extinktion
Å	Ångström
ACE	Aceton
ACQ	*aggregation-caused quenching*
a.u.	*arbitrary unit*
abs	Absorption
acac	Acetylaceton
ACN	Acetonitril
Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
AV	Arbeitsvorschrift
B_0	äußeres Magnetfeld
B3LYP	Funktional (Quantenchemie)
BBTT	Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin
ber	berechnet
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphano)-1,1'-binaphthyl
BLEBS	*bromo lithium exchange borylation Suzuki*
B_{lokal}	lokales Magnetfeld
Boc	^{tert}Butyloxycarbonyl
BO_X	Wiberg-Bindungsordnung der nativen neutralen Spezies
$BO_X^{\bullet+}$	Wiberg-Bindungsordnung des Radikalkations
Bu	Butyl
BuLi	Butyllithium
CELIV	*carrier extraction by linearly increasing voltage*
CH	Methin
CH_2	Methylen
CH_3	Methyl
COD	1,5-Cyclooctadien
CV	Cyclovoltammogramm
d	Dublett
D	Diffusionskoeffizient
d_1	Repetitionszeit im NMR-Experiment

dba	Dibenzylidenaceton
DCPF	1,1'-Bis(dicyclohexylphosphano)ferrocen
dd	Dublett vom Dublett
d_e	Abstand der Hirshfeld-Oberfläche zum nächsten Kern außerhalb dieser Oberfläche
DEPT	*distortionless enhancement by polarization transfer*
DFT	Dichtefunktionaltheorie
d_i	Abstand der Hirshfeld-Oberfläche zum nächsten Kern innerhalb dieser Oberfläche
DMF	Dimethylformamid
DMFc/DMFc$^{\bullet+}$	Decamethylferrocen/Decamethylferrocenium
DMSO	Dimethylsulfoxid
DN	*donor number*
d_{norm}	normierter Kontaktabstand im Rahmen der Hirshfeld-Oberflächenanalyse
DoI	*double injection transient*
DPPF	1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen
DPPP	1,3-Bis(diphenylphosphano)propan
DTP	Dithienopyrrol
DTT	Dithieno[1,4]thiazin
E	Energie
$E_{0,7\ (H,H)}$	absolutes experimentell bestimmtes Redoxpotential des *anti-anti-N*-Phenyl-BBTT (**7**)
$E_{0,ber}$	berechnetes Redoxpotential des *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) mit den beiden Substituenten R^1 und R^2 als *ortho*- und *ortho'*-Substituenten
$E_{0,ber,vak}^{0/+1}$	quantenchemisch berechnetes erstes Redoxpotential gegen Vakuum
E_0	Standardelektrodenpotential
$E_0^{0/+1}$	Redoxpotential der ersten Oxidation/Reduktion
$E_0^{+1/+2}$	Redoxpotential der zweiten Oxidation/Reduktion
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
$E_{Start/Ende}$	Start- und Endpotential
E_{Umkehr}	Umkehrpotential
E_{pa}	anodisches Spitzenpotential
E_{pk}	kathodisches Spitzenpotential
$\Delta E_{0,8\ (R1o.R2)-7(H,H)}$	Unterschied der absoluten experimentell bestimmten Redoxpotentiale des jeweiligen *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT **8a**-**e** mit dem *ortho*-Substituenten R^1 oder R^2 und **7**
ΔE_p	Peakpotentialabstand
EI	*electron impact* bzw. Elektronenstoßionisation
em	Emission
EPR	*electron paramagnetic resonance*
ESI	Elektrosprayionisation
exc	*excitation*
exp	experimentell
F	Fluoreszenz
F	Faradaykonstante
Fc/Fc$^{\bullet+}$	Ferrocen/Ferrocenium
Gas	in der Gasphase

$\Delta G_A^{\neq}$	freie Aktivierungsenthalpie als Differenz der freien Enthalpien
GC	Glaskohlenstoff oder Gaschromatographie
g_e	*g*-Faktor des freien Elektrons
GIAO	*gage-independent atomic orbital*
$\Delta G_{Solv}(red)$	Solvatationsenergie der reduzierten Spezies als das native BBTT
$\Delta G_{Solv}(ox)$	Solvatationsenergie der oxidierten Spezies als das Radikalkation
ΔG_{redox}	Differenz der freien Enthalpie des Radikalkations und des nativen BBTT
h	Planckscher Wirkungsquantum
$\hbar$	reduziertes Planckscher Wirkungsquantum
H_{Ar}	aromatischer Wasserstoffkern
HOD	*hole only device*
HOMO	*highest occupied molecular orbital*
HPLC	*high performance liquid chromatography*
HR	*high resolution*
ΔH_{redox}	Differenz der Enthalpien des Radikalkations und der nativen Verbindung
IEFPCM	Solvatationsmodell als Variation des PCM (Quantenchemie)
I	Intensität, Kernspin oder Strom
I_0	Intensität des in die Probe eingestrahlten Lichtes
IP	Ionisierungspotential
I_p	Peakstromdichte
I_{pa}	anodischer Spitzenstrom
I_{pk}	kathodischer Spitzenstrom
IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-ylidene
IR	Infrarot
IRF	*instrument response function*
iso	verzweigte Kohlenstoffkette mit einer Methylgruppe am vorletzten Kohlenstoffatom
I_t	Intensität des durch die Probe transmittierten Lichtes
K	Gleichgewichtskonstante
k_B	Bolzmannkonstante
k_{nr}	Nichtstrahlende Geschwindigkeitskonstante
k_r	strahlende Geschwindigkeitskonstante
K_{sem}	Semichinonbildungskonstante
Lsg	in Lösung
LUMO	*lowest occupied molecular orbital*
m	Multiplett oder *medium*
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
MALDI	*matrix-assisted laser desorption ionisation*
MeMgCl	Methylmagnesiumchlorid
MeOH	Methanol
Min	Minimumstruktur (Quantenchemie)
mol%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie

^{n}	unverzweigt
N_A	Avogadrokonstante
n.b.	nicht bestimmt
NBS	*N*-Bromsuccinimid
NHC	*N*-heterocyclisches Carben
NICS	*nucleus-independent chemical shifts*
NIMAG	*number of imaginary frequencies*
NIR	*near-infrared*
NIS	*N*-Iodsuccinimid
$^{n}J_{XX}$	Kopplungskonstante über *n* Bindungen zwischen den Kernen x und x
NMP	*N*-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	*nuclear magnetic resonance*
OFET	*organic field effect transistor*
σ_I	induktive σ-Gerüstkomponente
OLED	*organic light emitting diode*
σ_p	Hammett-Parameter
OPV	*organic photovoltaic*
σ_R	mesomere Resonanzkomponente
ORTEP	*Oak Ridge thermal-ellipsoid plot program*
OSC	*organic semiconductor*
σ_{xx}	xx-Tensorkomponente der magnetischen Abschirmung
σ_{yy}	yy-Tensorkomponente der magnetischen Abschirmung
σ_{zz}	zz-Tensorkomponente der magnetischen Abschirmung
PBE1PBE	Funktional (Quantenchemie)
PCM	*polarizable continuum model* (Quantenchemie)
PEPPSI-IPr	(3-Chlorpyridyl)-(1,3-diisopropylimidazol-2-yliden)-palladium(II)-dichlorid
Ph	Phosphoreszenz
photo	*photogenerated charges*
PPh_3	Triphenylphosphan
ppm	*parts per million*
quart	quartär
r	*restricted (closed shell)* (Quantenchemie)
$\boldsymbol{r}$	Abstand
r^2	Bestimmtheitsmaß
R	ideale Gaskonstante
reorg	*reorganization*
Res	*residuals*
s	*strong* oder Singulett
S	Schulter
S_0	schwingungsrelaxierter elektronischer Grundzustand (Singulett)
S_0*	elektronischer Grundzustand auf einem höheren Schwingungsniveau (Singulett)
S_1	schwingungsrelaxierter erster angeregter Zustand (Singulett)

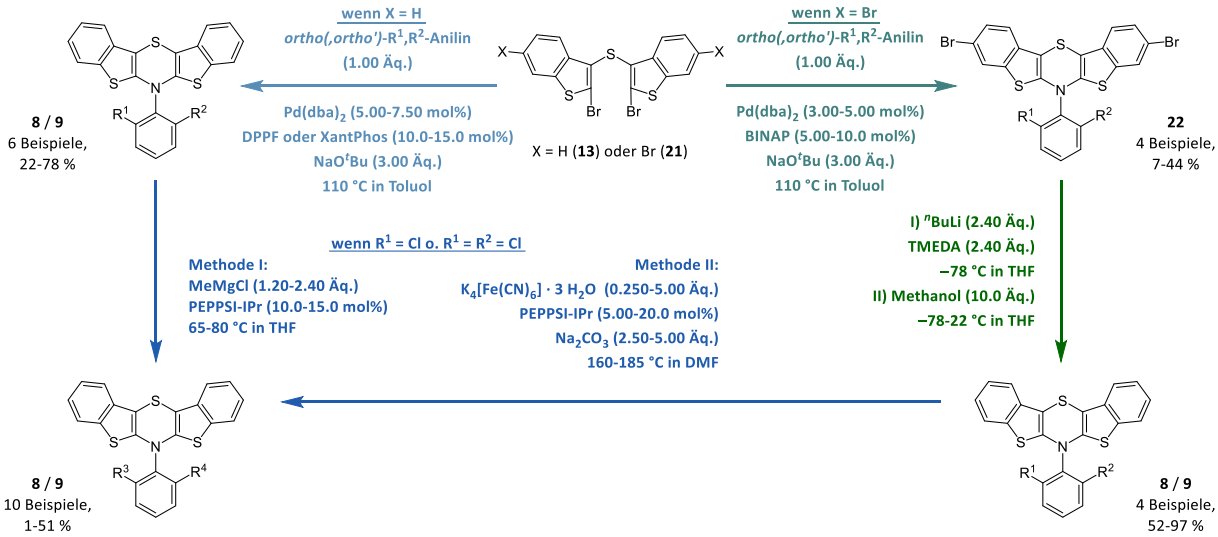
S_1*	erster angeregter Zustand auf einem höheren Schwingungsniveau (Singulett)
S_2	schwingungsrelaxierter zweiter angeregter Zustand (Singulett)
SCLC	*space-charge-limited current*
SEC	Spektroelektrochemie
SET	*single electron transfer*
SMD	Solvatationsmodell (Variation des PCM zur Berechnung der freien Solvatationsenthalpie) (Quantenchemie)
Smp.	Schmelzpunkt
SOMO	*singly occupied molecular orbital*
sp	Hybridisierung aus einem s- und einem p-Orbital
sp^2	Hybridisierung aus einem s- und zwei p-Orbitalen
SPhos	2-Dicyclohexylphosphano-2',6'-dimethoxybiphenyl
SVP	Basissatz (Quantenchemie)
t	Triplett
t/tert	tertiär
T	Temperatur
T_1	schwingungsrelaxierter erster angeregter Zustand (Triplett)
TCSPC	*time-correlated single photon counting*
TD	*time-dependent*
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
TMSA	Trimethylsilylacetylen
TMSCN	Trimethylsilylcyanid
TOF	*time-of-flight*
u	*unrestricted (open shell)* (Quantenchemie)
ÜZ	Übergangszustand
UV	ultravioletter Teil des Lichtspektrums
$\Delta\tilde{\nu}$	Stokes-Verschiebung / Differenz von Wellenzahlen
V	Transferintegral
Vis	*visible* bzw. sichtbarer Teil des Lichtspektrums
w	*weak*
XantPhos	4,5-Bis-(diphenylphosphano)-9,9-dimethylxanthen
XPhos	2-Dicyclohexylphosphan-2',4',6'-triisopropylbiphenyl
Z	Anzahl der Formeleinheiten
Φ	Quantenausbeute
α	Torsionswinkel / Durchtrittsfaktor
β	*S-N-*C_{Aryl}-Winkel
γ	*N-S-O*-Winkel
δ	chemische Verschiebung
ε	Permittivität / Dielektrizitätskonstante
ε_λ	molarer Extinktionskoeffizient
τ	Lebensdauer

θ	Diederwinkel
λ	Wellenlänge
χ^2	Güte des Fits
φ	Faltungswinkel

1 Zusammenfassung und Abstract

1.1 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit den zu den *S,N*-Heteropentacenen gehörigen Bis[1]benzothieno[1,4]-thiazinen (BBTT) als funktionelle Donoren. Es erfolgte hierbei die Weiterentwicklung des potentesten Regioisomers, des *anti-anti*-BBTT, gestützt durch rationales Design. Dabei wurde eine angestrebte Konformationsplanarisierung durch eine Verringerung der intrinsischen *butterfly*-Struktur, sowohl im Festkörper als auch in Lösung, erfolgreich erzielt. Dazu wurde das theoretische Konzept der Kontrolle der Konformation der BBTT durch eine intramolekulare Fixierung des BBTT-Grundgerüstes mittels einer sterischen Restriktion an der *N*-Aryleinheit zuerst mittels eines DFT-basierten Screenings verifiziert. Resultierend wurden die *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) mit einem *ortho,ortho'*-Substitutionsmuster der *N*-Aryleinheit als potente Zielverbindungen identifiziert. Diese zeigen rechnerisch, im Gegensatz zu anderen BBTT, eine deutlich reduzierte Faltung entlang der *S-N*-Achse auf. Eine modulare Synthesestrategie ermöglichte den Aufbau einer Substanzbibliothek von variabel substituierten Zielverbindungen. Dabei erfolgte der Aufbau des BBTT-Grundgerüstes stets über eine Abfolge einer inter- und intramolekularen Buchwald-Hartwig-Kupplung. Anschließend konnte durch nachfolgende Funktionalisierung das Substitutionsmuster erfolgreich variiert werden. Insgesamt wurden 20 Zielverbindungen (**8**/**9**) mit elektronenziehenden bis -schiebenden Substituenten an der *N*-Aryleinheit synthetisiert, sowie vier Intermediate (**22**), die zusätzlich in der 3- und 9-Position des BBTT-Grundgerüstes bromiert sind (Schema 1).



Schema 1: Synthese der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-BBTT (**8**/**9**) mit elektronenziehenden bis elektronenschiebenden Substituenten (-CN (**a**), -Cl (**b**), -F (**c**), -Me (**d**), -OMe (**e**)) in der *ortho*- bzw. *ortho,ortho'*-Position der *N*-Aryleinheit.

Durch Kristallstrukturanalyse konnten die Konformationen der BBTT **8**, **9** und **22** im kristallinen Festkörper eindeutig aufgeklärt werden (Abbildung 1). Die molekularen Strukturen zeigen gesamtheitlich die *N-intra*-Konformere, was in einer annähernd orthogonalen Verdrillung der *N*-Aryleinheit zum BBTT-Grundgerüst mit einem Torsionswinkel α von ~ 0° resultiert. Verglichen mit den berech-

neten Minimumstrukturen tritt eine deutliche Auffaltung der *butterfly*-Struktur im Kristallverband auf. Dies spiegelt sich in einer grundlegenden Vergrößerung der Faltungs- und *S*-*N*-C_{Aryl}-Winkeln φ und β wider, die mit Werten von bis zu 180° sogar eine maximale Planarisierung offenlegen. Die angestrebte Steigerung der Planarität des BBTT-Grundgerüstes wird somit erfolgreich im Kristall erreicht. Der Planarisierungsgrad wird dabei wahrscheinlich hauptsächlich von zweierlei Faktoren bestimmt. Zum einen resultiert die Reduktion der *butterfly*-Struktur im Sinne der Vergrößerung des Planarisierungsgrades aus der Erhöhung der intramolekularen sterischen Restriktion, da für die zweifach in *ortho,ortho'*-Position der *N*-Aryleinheit substituierten BBTT **9** generell eine Auffaltung gegenüber ihren *ortho*-Analoga **8** festgestellt wird. Zum anderen weisen die molekularen Strukturen im Kristallverband gemeinschaftlich stärker planarisierte Konformationen auf als die berechneten Minimumstrukturen in der Gasphase, was eine generelle Steigerung des Planarisierungsgrades aus nicht weiter bekannten, intermolekularen, packungsinduzierten Effekten als Resultat des Kristallverbandes selbst nahelegt. Für die BBTT **22**, welche beidseitig in Verlängerung des BBTT-Grundgerüstes mit sterisch anspruchsvollen Bromatomen substituiert sind, erfolgt das größte Ausmaß der induzierten Planarisierung. Dies resultiert vermutlich aus einer einhergehenden Zunahme der intermolekularen sterischen Hinderung im Kristall.

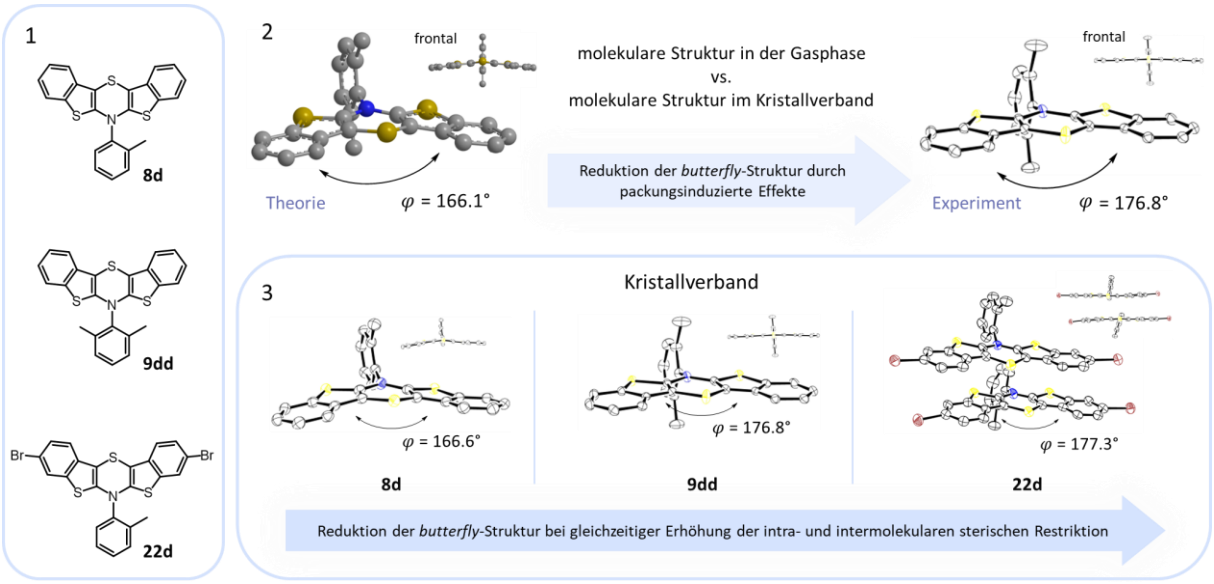


Abbildung 1: 1) Strukturformeln der BBTT **8d, 9dd** und **22d**. 2) Verdeutlichung der packungsinduzierten Zunahme des Planarisierungsgrades der molekularen Struktur der BBTT im Kristallverband durch den Vergleich mit der berechneten Minimumstruktur (B3LYP/6-311++G**). 3) Verdeutlichung der Zunahme des Planarisierungsgrades der molekularen Struktur der BBTT im Kristallverband durch einen erhöhten Substitutionsgrad.

Molekular stark planarisierte BBTT weisen dabei untereinander vergleichbare übergeordnete Kristallpackungsmuster auf (Abbildung 2). Diese entsprechen entweder einer treppenartigen Anordnung der Einzelmoleküle oder, seltener, einer Anordnung von jeweils zwei Einzelmolekülen in paarweisen Strukturen. In beiden Unterstrukturen tritt eine jeweils parallele Anordnung der BBTT-Grundgerüste sowie *N*-Aryleinheiten mit einer jeweils ungefähr halbseitigen Überlappung der BBTT-Grundgerüste von benachbarten Einzelmolekülen auf. Die Orientierung der treppenartigen Unterstrukturen bzw. der

einzelnen Paare zueinander ist dabei derivatspezifisch. Hinsichtlich der intermolekularen Annäherung der planar orientierten π-Systeme zweier BBTT-Grundgerüste von benachbarten Einzelmolekülen ergeben sich Ebenenabstände von $\sim$ 3.40-4.00 Å. Einzig für das *anti-anti-N-ortho*-Cyanophenyl-BBTT (**8a**) treten noch stärker reduzierte Ebenenabstände auf, die bis auf 3.34 Å verringert sind. Zudem wird ein signifikanter C-C-*short contact* zweier Kohlenstoffatome der Benzo[*b*]thiophenanellanten mit einem Abstand von 3.369 Å gefunden. Da diese Abstände unter den van-der-Waals-Radien zweier Kohlenstoffatomen von 3.40 Å liegen, können hier π-π-Wechselwirkungen auftreten.

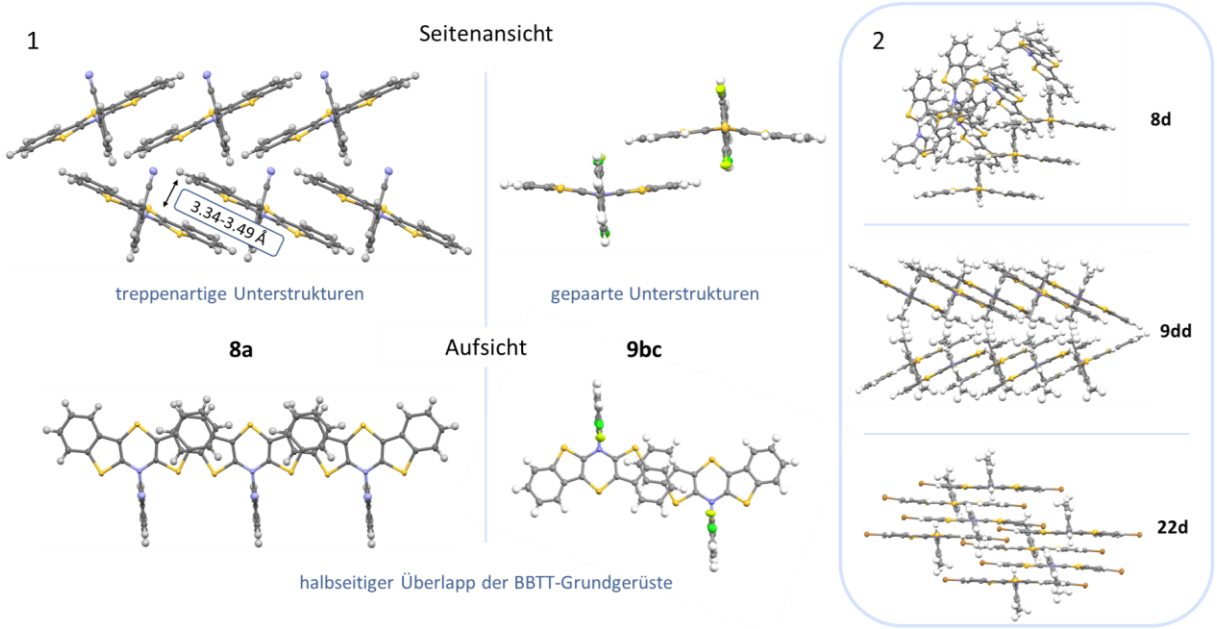


Abbildung 2: 1) Ausschnitt der Packungsmuster der BBTT **8a** und **9bc** zur Visualisierung der treppenartigen und paarweisen Unterstrukturen. 2) Verdeutlichung der derivatspezifischen Orientierung der treppenartigen Unterstrukturen im Packungsmuster der BBTT **8d**, **9dd** und **22d**.

Zudem wurde für die BBTT mit Faltungswinkeln φ über 177° eine quantenchemische DFT-Methode zur Berechnung der *nuclear independent chemical shifts* (NICS-Analyse) zur Einordnung des Ringstroms und dementsprechend der Aromatizität genutzt, welche für die zentralen 1,4-Thiazine einen ausgeprägten paratropen Ringstrom und somit antiaromatischen Charakter identifiziert.

Eine Charakterisierung der BBTT in ihren (opto)elektronischen Eigenschaften erlaubte das Aufstellen von qualitativen und quantitativen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Diese wurden zudem durch quantenchemische Rechnungen gestützt und tiefergehend rationalisiert. Durch Cyclovoltammetrie wurden alle BBTT **8**, **9** und **22** als zweistufige Redoxsysteme nach Weitz-Typ identifiziert, wobei jeweils reversible Ein-Elektronenübergänge mit Nernst-Verhalten zur Ausbildung des entsprechenden Radikalkations und Dikations führen (Abbildung 3). Dabei umspannen die ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ ein Fenster von -100 bis 250 mV. Diese liegen damit deutlich, um $\sim$ 200 mV, kathodisch verschoben zu vergleichbaren Phenothiazinen. Die ersten und zweiten Redoxpotentiale E_0 zeigen gemeinschaftlich auf, dass die Verschiebung dieser in Abhängigkeit der elektronischen Natur der Substituenten durch den Konstitutionswechsel von der *para*- zur *ortho*-Substitution der *N*-Aryleinheit gesteigert wird. Die Erhöhung der intramolekularen Restriktion vom *para*- über das *ortho*- zum

ortho,ortho'-Substitutionsmuster resultiert zudem in einer zunehmenden anodischen Verschiebung der zweiten Redoxpotentiale $E_0^{+1/+2}$ um jeweils ~ 70 mV. Folglich tritt eine Zunahme der Semichinon-bildungskonstanten K_{sem} von 10^{11}-10^{13} (*para*) zu 10^{13} (*ortho*) und 10^{13}-10^{15} (*ortho,ortho'*) auf, die wiederum eine damit einhergehende Zunahme der Stabilität der Radikalkationen widerspiegelt. Diese resultiert wiederum aus der zunehmenden Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das BBTT-Grundgerüst, was ebenfalls quantenchemisch durch die Mulliken-Atomspindichten widergespiegelt wird. Final werden so mit den *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) die bisher thermodynamisch stabilsten Radikalkationen der Stoffklasse der BBTT gewonnen.

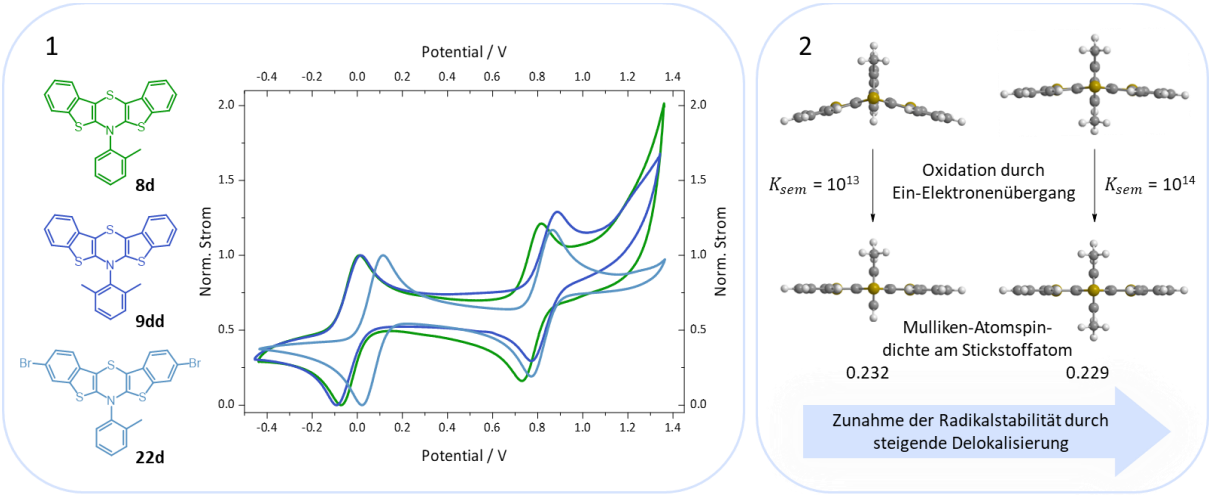


Abbildung 3: 1) Cyclovoltammogramme der BBTT **8d**, **9dd** und **22d** (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF$_6$], v = 0.10 V s^{-1}, Pt-Arbeits- und Gegenelektrode, Ag/AgCl (3 M)-Referenzelektrode, referenziert mittels DMFc/DMFc$^{\bullet+}$, Potential vs. Fc/Fc$^{\bullet+}$ = 0.00 V). 2) Minimumgeometrien der BBTT **8d** und **9dd** sowie der zugehörigen Radikalkationen **8d**$^{\bullet+}$ und **9dd**$^{\bullet+}$ sowie die Verdeutlichung der Zunahme der Radikalstabilität ((u)B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

Durch spektroelektrochemische Messungen wurde zudem die ausgeprägte kinetische Persistenz der Radikalkationen durch die *in-situ* Generierung von **9dd**$^{\bullet+}$ nachgewiesen. Weiterhin wurde die paramagnetische Natur des ungepaarten Elektrons des Radikalkations und seine vorwiegende Lokalisierung auf dem Stickstoffatom mittels EPR-Spektroskopie aufgezeigt. Mittels UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektroskopie wurden die photophysikalischen Eigenschaften der BBTT **8**, **9** und **22** untersucht (Abbildung 4). Diese identifizieren die BBTT als potente Chromophore mit längstwelligen Absorptionsbanden von ~ 420 nm und teilweise ebenso als intensive Luminophore. Gesteuert durch die elektronische Natur der *ortho*-Substituenten der *N*-Aryleinheit kann die Lumineszenz eingestellt werden. Dabei führt eine Donorsubstitution zu einer intensiven Fluoreszenz mit breiten Emissionsbanden zwischen 500-550 nm, wohingegen eine zunehmende Acceptor-substitution zumeist zum Ausbleiben messbarer Emission führt. Es wurden dabei maximale Werte von 0.33 (**9de** und **9ee**) und 0.38 (**22ee**) für die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F sowie 11.2 (**9dd** und **9de**) und 9.99 ns (**22d**) für die Fluoreszenzlebensdauer τ_F in Lösung gemessen. Eine Betrachtung der experimentellen Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ in Kombination mit TD-DFT-Rechnungen erlaubt zudem eine Abschätzung der Konformation und damit des Planarisierungsgrades in Lösung. Während für die BBTT **8** mit nur einem *ortho*-Substituenten Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ in der Größenordnung der

para-Derivate von 5100-5900 cm^{-1} auftreten, zeigen die BBTT **9** mit zwei *ortho*-Substituenten signifikant geringere Werte von 4700-5300 cm^{-1}. Da die Geometrien der ersten elektronisch angeregten schwingungsrelaxierten S_1-Zustände nach photonischer Anregung alle übereinstimmend rechnerisch eine vollständige Planarisierung mit Faltungswinkeln φ von ~ 180° aufzeigen, weisen die Unterschiede in den Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ auf signifikante Unterschiede der Geometrien der Grundzustände (S_0) hin. Eine geringere Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ weist damit auf weniger strukturelle Veränderungen bei der photonischen Anregung hin, wodurch die verringerten Werte für **9** durch eine Reduktion der *butterfly*-Struktur im Grundzustand (S_0) erklärt werden können. Somit kann auch in Lösung eine erfolgreich induzierte Auffaltung der BBTT-Grundgerüste zumindest für die BBTT **9** mit einem *ortho,ortho'*-Substitutionsmuster der *N*-Aryleinheiten geschlussfolgert werden.

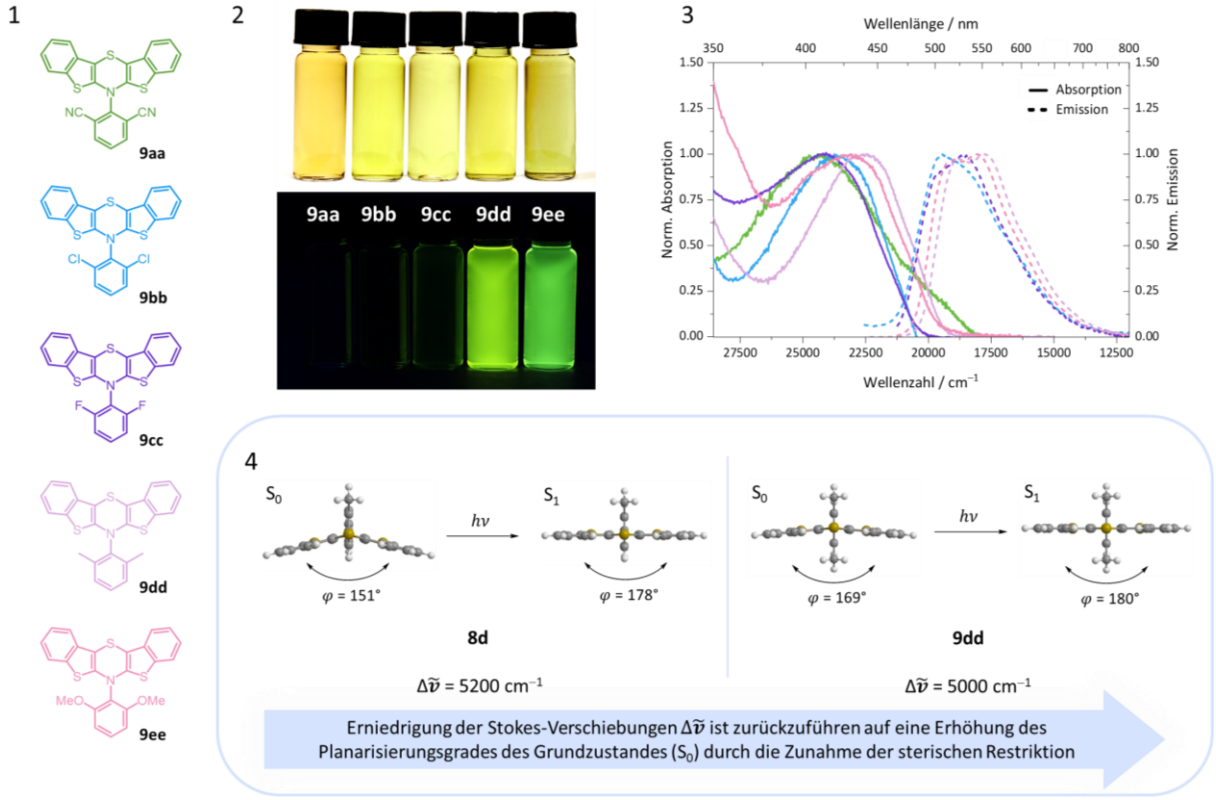


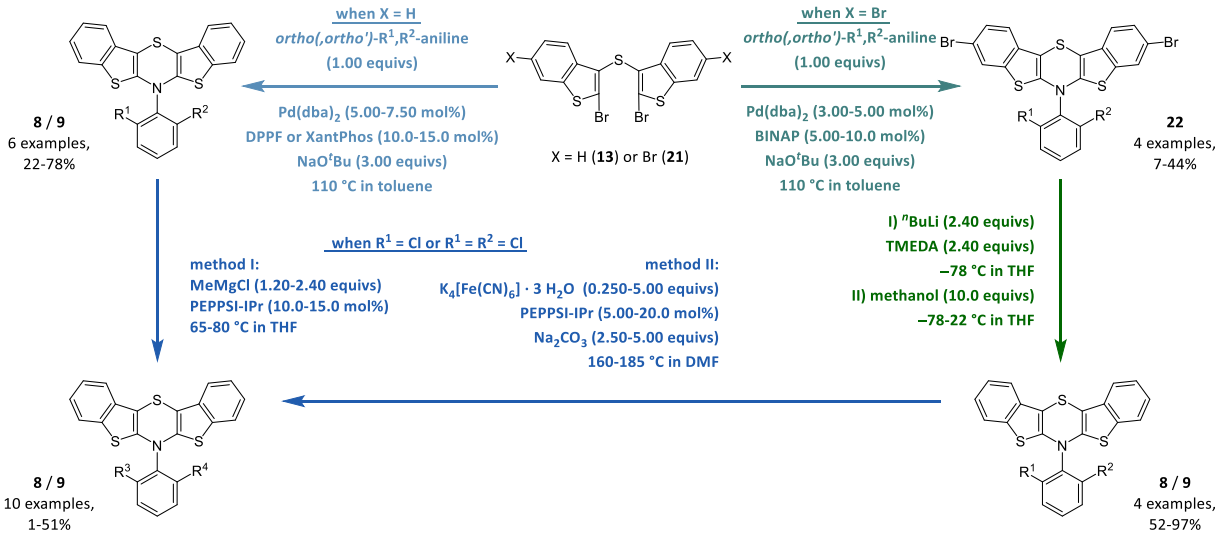
Abbildung 4: 1) Strukturformeln der homogen-substituierten Derivate der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT **9aa**, **9bb**, **9cc**, **9dd** und **9ee**. 2) Absorption (Tageslicht) und Emission (UV-Licht = 366 nm) der BBTT **9aa**, **9bb**, **9cc**, **9dd** und **9ee** in CH_2Cl_2 (T = 298 K, c = 10^{-4} M). 3) UV/Vis-Absorptions- (durchgehende Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der BBTT **9aa**, **9bb**, **9cc**, **9dd** und **9ee** in CH_2Cl_2 (T = 298 K, c = 10^{-7}-10^{-5} M). 4) Verdeutlichung der Zunahme des Planarisierungsgrades im Grundzustand (S_0) einhergehend mit der Zunahme der sterischen Restriktion. (PBE1PBE/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

Zusammenfassend konnte die in der Theorie konzeptionierte Konformationsplanarisierung an *anti-anti-N*-Phenyl-BBTT erfolgreich durch die Inkorporation eines *ortho,ortho'*-Substitutionsmusters an der *N*-Aryleinheit in Lösung und im Festkörper im Sinne der Verringerung der intrinsischen *butterfly*-Struktur induziert werden. Es wurden donor- bis acceptorsubstituierte BBTT effizient über eine modulare Syntheseroute dargestellt. Die umfassende Charakterisierung ihrer (opto)elektronischen Eigenschaften in Kombination mit detaillierten (TD)-DFT-Rechnungen deckt neben ihren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auch ihre Identität als funktionale Donoren auf. Dabei zeichnen sich

besonders die *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) durch eine bisher ausgeprägteste bekannte Radikalstabilität für BBTT sowie eine gezielte Einstellbarkeit der emissiven Charakteristika über die Wahl ihres Substitutionsmusters aus.

1.2 Abstract

This thesis discusses bis[1]benzothieno[1,4]thiazines (BBTTs), a subclass of *S,N*-heteropentacenes, as functional donors. The refinement of the most promising regioisomer, the *anti-anti*-BBTT, was supported by rational design. An enforced conformational planarization was successfully realized by the reduction of the intrinsic butterfly-like structure, both in the solid state and in solution. For this purpose, the theoretical concept of controlling the BBTT's conformation by intramolecular restriction of BBTT's scaffold via a steric restriction at the *N*-aryl moiety was initially verified by a DFT-based screening. As a result, the *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituted-phenyl-BBTTs (**9**) bearing an *ortho,ortho'*-substitution pattern on the *N*-aryl moiety were identified as potent target compounds. According to DFT-results, these display a significantly reduced folding along the *S-N*-axis in comparison to other BBTTs. A modular synthetic strategy enabled the establishment of a substance library of variably substituted target compounds. The BBTT's backbone was always generated by a sequence of an inter- and intramolecular Buchwald-Hartwig coupling. Following this, the substitution pattern could successfully be varied by subsequent functionalization. A total of 20 target compounds (**8**/**9**) with electron-accepting to electron-donating substituents on the *N*-aryl moiety were synthesized, as well as four intermediates (**22**), which are additionally brominated in the 3- and 9-position of the BBTT's backbone (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of the *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituted-phenyl-BBTTs (**8**/**9**) with electron-accepting to electron-donating substituents (-CN (**a**), -Cl (**b**), -F (**c**), -Me (**d**), -OMe (**e**)) in the *ortho*- or *ortho,ortho'*-position of the *N*-aryl moiety.

The conformation of the BBTTs **8**, **9** and **22** in the crystalline solid state could be clearly elucidated by X-ray crystallography (Figure 1). The molecular structures unanimously reveal the *N-intra*-conformers, which results in an almost orthogonal twisting of the *N*-aryl moieties to the BBTT's backbone with torsion angles α of $\sim 0°$. In comparison to the computationally calculated minimum structures, a significant unfolding of the butterfly-like structure in the crystalline solid state can be observed This is reflected in substantially increased folding angles φ and *S-N-*C_{Aryl} angles β, which even reveal a

maximized planarization with values of up to 180°. The desired increase in the planarity of the BBTT's backbone is thus successfully achieved in the crystalline solid state. The degree of planarization is probably determined by mainly two factors. On the one hand, the reduction of the butterfly-like structure, and, by extension, the increase in planarization, results from an increase in intramolecular steric hinderance, as BBTTs **9** with a double *ortho,ortho'*-substitution on the *N*-aryl moiety display an evident unfolding compared to their *ortho*-analogues **8**. On the other hand, the molecular structures in the crystalline solid state exhibit more strongly planarized conformations than the calculated minimum structures in the gas phase, indicating a general increase in the degree of planarization due to non-specified, intermolecular, packing-induced effects as a result of the crystal packing itself. The BBTTs **22**, which are extended with sterically demanding bromine atoms on both ends of the BBTT's backbone, present the greatest extent of the enforced planarization. This presumably results from an accompanying increase in intermolecular steric hindrance in the crystalline solid state.

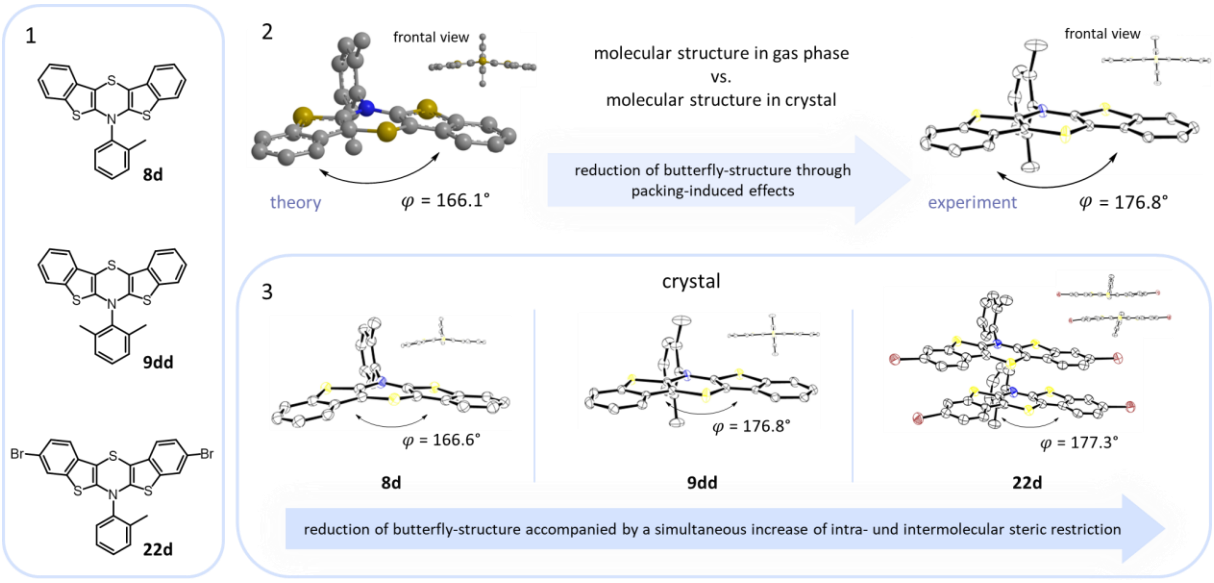


Figure 1. 1) Structural formulas of BBTTs **8d**, **9dd** and **22d**. 2) Illustration of the packing-induced increase in the degree of planarization of the molecular structure of BBTTs in the crystalline solid state by comparison with the computational minimum structure (B3LYP/6-311++G**). 3) Illustration of the increase in the degree of planarization of the molecular structure of the BBTTs in the crystalline solid state due to increasing extent of substitution.

BBTTs with a highly planarized molecular structure exhibit similar superordinate packing patterns (Figure 2). These correspond either to a staircase-like arrangement of the individual molecules or, more rarely, the alignment of two individual molecules in pair-like structures. In both substructures, there is a parallel arrangement of the BBTTs' backbones and the *N*-aryl substituents respectively, accompanied by an approximate half-sided overlap of the BBTTs' backbones of directly neighboring molecules. The orientation of the staircase-like or pair-like substructures to one another is specific to the derivative. Regarding the intermolecular proximity of the planarly oriented π-systems of two BBTTs' backbones of neighboring molecules, plane distances of ~ 3.40-4.00 Å are observed. Solely for the *anti-anti-N-ortho*-cyanophenyl-BBTT (**8a**) notably reduced plane distances, as low as 3.34 Å, arise. In addition, a significant *C-C*-short contact of two carbon atoms of the fused benzo[*b*]thiophenes

occurs with a distance of 3.369 Å. Since these distances are below 3.40 Å, the van-der-Waals radii of two carbon atoms, π-π-interactions can occur.

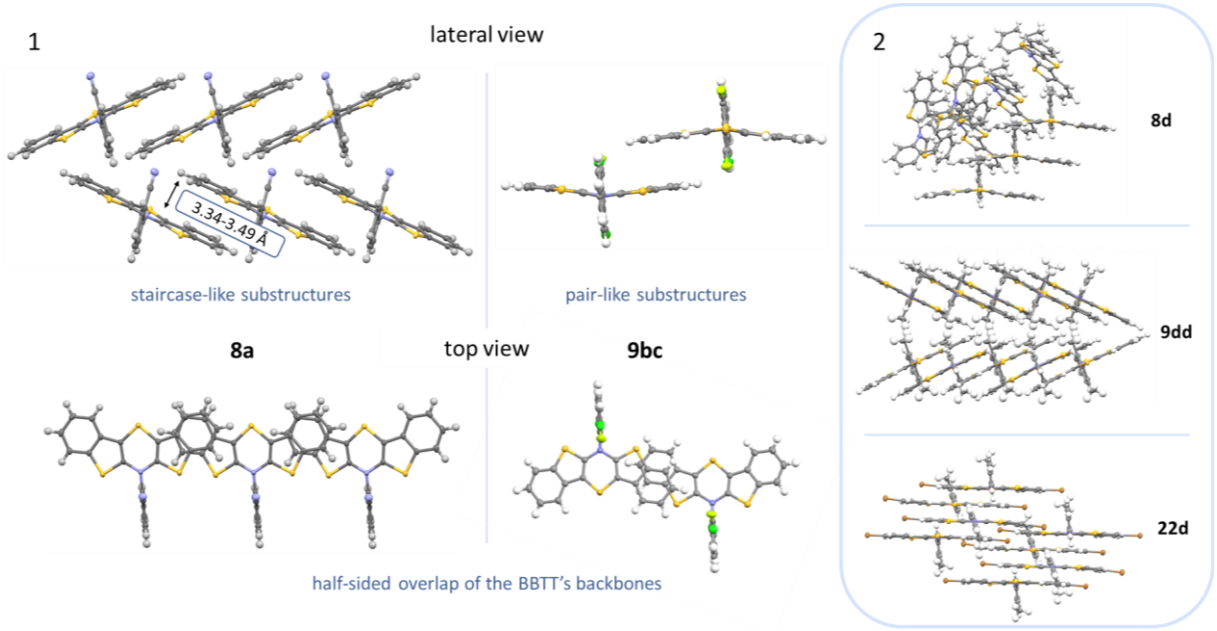


Figure 2. 1) Section of the crystal packing patterns of BBTTs **8a** and **9bc**, illustrating their staircase-like and pair-like substructures. 2) Illustration of the derivative-specific twisted arrangement of the staircase-like substructures in the crystal packing patterns of BBTTs **8d**, **9dd** and **22d**.

In addition, a quantum chemical DFT-method for calculating the nuclear independent chemical shifts (NICS analysis) was employed to identify the ring current for the BBTTs with folding angles φ above 177°, which identified a pronounced paratropic ring current and thus antiaromatic character for the central 1,4-thiazines.

A characterization of the BBTTs‘ (opto)electronic properties allowed for the establishment of qualitative and quantitative structure-property relationships. These were also supported and rationalized by quantum chemical calculations in greater depth. By cyclic voltammetry, all BBTTs **8**, **9** and **22** were identified as three-stage Weitz-type redox systems, whereby reversible single electron transfer reactions with Nernstian reversibility lead to the formation of the corresponding radical cations and dications (Figure 3). The first redox potentials $E_0^{0/+1}$ span a window of -100 to 250 mV. Thus, they are significantly cathodically shifted by $\sim$ 200 mV to comparable phenothiazines. The first and second potentials E_0 jointly display that the shift of their positions depending on the electronic nature of the substituents is amplified by the constitutional change from a *para*- to *ortho*-substitution of the *N*-aryl moiety. The strengthened intramolecular restriction from the *para*- over the *ortho*- to the *ortho,ortho'*-substitution pattern also results in an increasing anodic shift of the second redox potential $E_0^{+1/+2}$ by $\sim$ 70 mV each. Consequently, an increase in the semiquinone formation constants K_{sem} from 10^{11}-10^{13} (*para*) over 10^{13} (*ortho*) to 10^{13}-10^{15} (*ortho,ortho‘*) arises, which in turn represents an accompanied increase in the stability of the radical cations. This results from an enhanced delocalization of the unpaired electron over the BBTT’s backbone, which is also reflected computationally by the Mulliken atomic spin densities. Therefore, the thermodynamically most stable radical cations of BBTTs to date

originate with the *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituted-phenyl-BBTTs (**9**). Via spectroelectrochemical measurements, the pronounced kinetic persistence of the radical cations was demonstrated by the in-situ generation of **9dd**$^{\bullet+}$. The paramagnetic nature of the unpaired electron of the radical cation and its predominant localization on the nitrogen atom were proven by EPR spectroscopy.

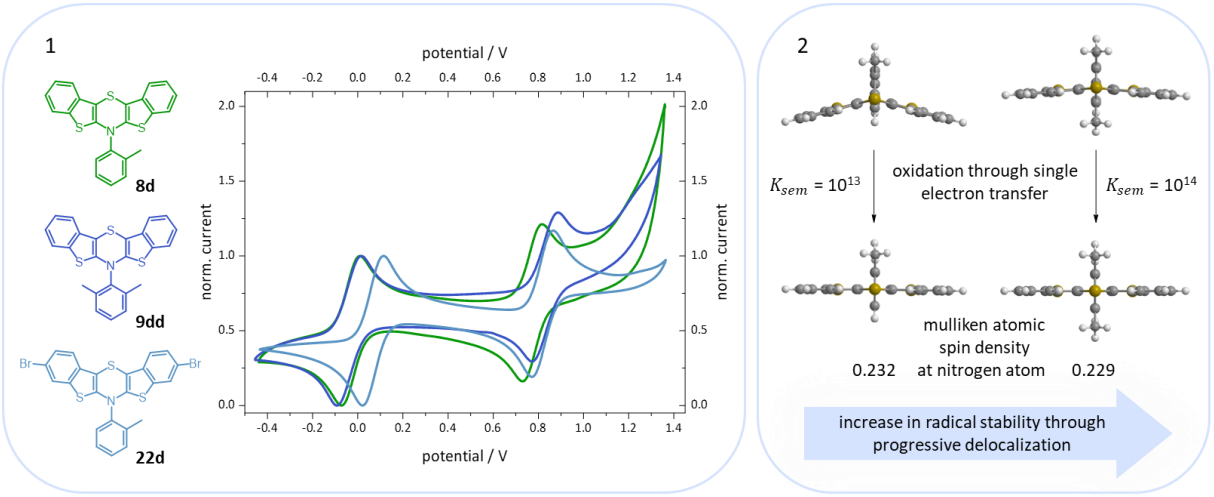


Figure 3. 1) Cyclic voltammograms of BBTTs **8d**, **9dd** and **22d** (recorded in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF$_6$], v = 0.10 V s^{-1}, Pt-working- und -counter electrode, Ag/AgCl (3 M)-reference electrode, referenced with DMFc/DMFc$^{\bullet+}$, potential vs. Fc/Fc$^{\bullet+}$ = 0.00 V). 2) Minimum structures of BBTTs **8d** and **9dd** as well as their corresponding radical cations **8d**$^{\bullet+}$ and **9dd**$^{\bullet+}$ and illustration of the increase in the stability of the radical cation ((u)B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

The photophysical properties of the BBTTs **8**, **9** and **22** were investigated using UV/Vis absorption and emission spectroscopy. These identify the BBTTs as potent chromophores with longest wavelength absorption bands at around 420 nm and, partly, also as intense luminophores. Depending on the electronic nature of the *ortho*-substituents on the *N*-aryl moiety, the luminescence can be tuned selectively. A donor substitution leads to intense fluorescence with broad emission bands at around 500-550 nm, whereas an increasing acceptor substitution leads to the absence of measurable emission (Figure 4). Maximum values of 0.33 (**9de**), 0.33 (**9ee**) and 0.38 (**22ee**) were measured for the fluorescence quantum yields Φ_F as well as values of 11.2 (**9dd** and **9de**) and 9.99 ns (**22d**) for the fluorescence lifetime τ_F in solution. A consideration of the experimental Stokes shifts $\Delta\tilde{\nu}$ in combination with TD-DFT calculations also allows an estimation of the conformation and thus the degree of planarization in solution. While for the *ortho*-substituted BBTTs **8** Stokes shifts $\Delta\tilde{\nu}$ in the order of magnitude of the *para*-analogues of 5100-5900 cm^{-1} occur, the *ortho,ortho'*-substituted BBTTs **9** show noticeably reduced values of 4700-5300 cm^{-1}. Since the geometries of the vibrationally relaxed S_1-excited states after photonic excitation all consistently show a complete planarization with folding angles of ~ 180°, the differences in Stokes shifts $\Delta\tilde{\nu}$ point to significant differences in the geometries of the ground states (S_0). A smaller Stokes shift $\Delta\tilde{\nu}$ thus indicates fewer structural changes upon photoexcitation, which, for BBTTs **9**, can be explained by a reduction of their butterfly-like structure in the ground state (S_0). Thus, a successfully induced unfolding of the BBTTs‘ backbones can also be deduced in solution, at least for BBTTs **9** with an *ortho,ortho'*-substitution pattern on the *N*-aryl moieties.

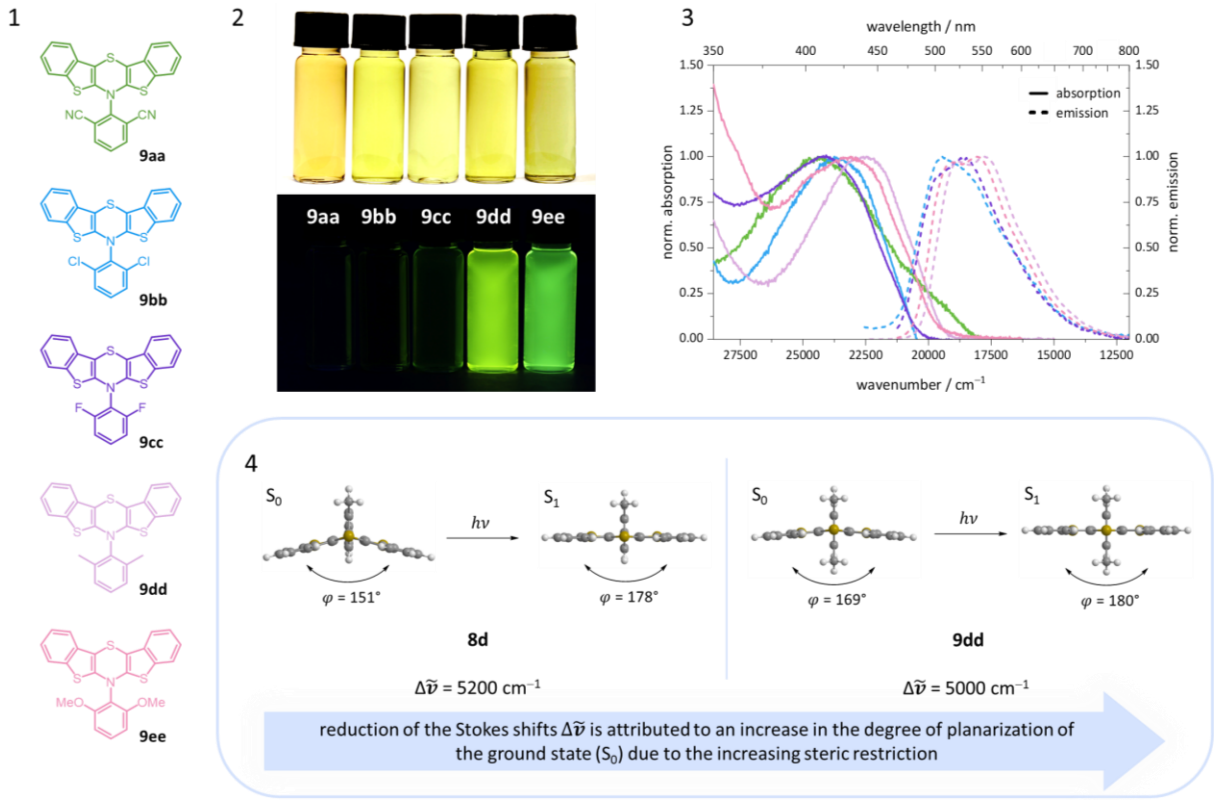


Figure 4. 1) Structural formulas of the homogeneously substituted derivatives of the *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituted-phenyl-BBTTs **9aa**, **9dd**, **9cc**, **9dd** and **9ee**. 2) Absorption (daylight) and emission (UV light = 366 nm) of the BBTTs **9aa**, **9dd**, **9cc**, **9dd** and **9ee** in CH_2Cl_2 (T = 298 K, c = 10^{-4} M). 3) UV/vis-Absorption (solid lines) and emission spectra (dashed lines) of BBTTs **9aa**, **9dd**, **9cc**, **9dd** and **9ee** in CH_2Cl_2 (T = 298 K, c = 10^{-7}-10^{-5} M). 4) Illustration of the increase in the degree of planarization in the ground state (S_0) accompanied by the increase in steric restriction (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

In summary, the theoretically conceptualized conformational planarization of *anti-anti-N*-phenyl BBTTs was successfully induced by the incorporation of an *ortho,ortho'*-substitution pattern on the *N*-aryl moiety in solution and in the solid state in terms of unfolding the intrinsic butterfly-like structure. Donor- to acceptor-substituted BBTTs were efficiently synthesized via modular synthesis. The in-depth characterization of their (opto)electronic properties in combination with detailed (TD)-DFT calculations uncovers not only their structure-property relationships but also their identity as functional donors. In particular, *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituted-phenyl-BBTTs (**9**) are characterized by the most pronounced radical stability for BBTT to date as well as a selective tunability of the emissive characteristics via the choice of their substitution pattern.

2 Einleitung und Aufgabenstellung

2.1 Einleitung

Die zunehmende Implementierung der Organischen Elektronik als verbesserte und weitgefächerte Alternative zu anorganischen Silica-basierten Bauelementen ist heutzutage nicht mehr wegzudenken, sondern schreitet vielmehr rapide voran. Ihre Vorteile liegen dabei unter anderem in einer einfachen Prozessierbarkeit, beispielsweise durch eine Druckbarkeit der Bauelemente bei niedrigeren Temperaturen, aber auch in der Verwendung weniger toxischer Materialien. Zudem erfolgt durch beispielsweise eine Flexibilität mit einer resultierenden Biegsamkeit der Bauelemente sowie die mögliche Transparenz der Bauelemente eine Erweiterung der Anwendungsgebiete. Die Organische Elektronik kann somit als ein vielseitiges, umweltfreundlicheres und zumeist kostengünstigeres Pendant gesehen werden. Im Zuge dessen finden die als aktive Materialien genutzten organischen Halbleiter (*organic semiconductor* (OSC)) zunehmend Einzug in jegliche Gebiete der Elektronik, die heutzutage vorwiegend OLED (*organic light-emitting diode*), OFET (*organic field-effect transistor*), OPV (*organic solar cell*), Photodetektoren und Batterien umfassen.[1,2] Dazu müssen kontinuierlich anwendungsspezifische und gleichzeitig leistungsstärkere OSC gefunden werden. Neben den gewünschten intrinsischen molekularen Eigenschaften müssen ebenso die aus dem Molekülverband durch intermolekulare Wechselwirkungen resultierenden Eigenschaften genau kontrolliert werden, da diese gemeinsam die essentiellen Stellschrauben für die finale Effizienz der Bauelemente darstellen. Beide Faktoren sind heutzutage zumeist durch rationales Design steuerbar, wodurch maßgeschneiderte funktionale Moleküle final Materialien mit den erwünschten Eigenschaften zugänglich machen können.[3-6] Dabei kann im Rahmen der intrinsischen molekularen Eigenschaften eine spezifische und optimierte Elektronenstruktur zumeist durch Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, sowie unterstützt durch quantenchemische Berechnungen, gezielt erreicht werden. Auch die intermolekularen Eigenschaften können heutzutage mit quantenchemischen Methoden abgeschätzt werden.[3]

Das Funktionsprinzip der OSC fußt dabei auf erweiterten π-konjugierten Systemen von Elektrophoren mit niedrigen Redoxpotentialen E_0. Die Leitfähigkeit ergibt sich aus der Induktion und dem Transport von Ladungsträgern als stabile Radikalkationen für Lochtransportmaterialien (p-Typ) und Radikal-anionen für Elektronentransportmaterialien (n-Typ).[1] Neben einem intramolekularen Transport der Ladungsträger entlang des π-konjugierten Rückgrats tritt ein intermolekularer Transport zwischen benachbarten Einzelmolekülen des Materials auf.[7] Der Ladungstransport fußt dadurch sowohl auf den intrinsischen molekularen Eigenschaften der Einzelmoleküle sowie der 3D-Struktur des Materials. Erstere entspringen der Elektronenstruktur, wobei besonders die Lage der Grenzorbitale HOMO und LUMO, die Redoxpotentiale E_0 sowie die Stabilität der resultierenden Radikalkationen bzw. -anionen im Vordergrund stehen. Die 3D-Struktur des Materials hingegen ist maßgeblich bestimmt durch die

relativen Molekülpositionen zueinander sowie deren geometrische Veränderung im Rahmen der Redoxprozesse. Für OSC kann der Ladungstransport mit dem semiklassischen, nicht-adiabatischen Model eines Hüpfprozesses des Elektronentransfers nach der Marcus-Theorie beschrieben werden, da hier nicht klassisch wie bei Metallen das konventionelle Bändermodell mit Leitungs- und Valenzband angeführt werden kann.[8] Vielmehr greift das Verständnis, dass Ladungstransport als sequentieller Hüpfprozess von Einzelmolekül zu Einzelmolekül zu verstehen ist, wodurch der Ladungsträger jeweils vollständig auf einem Einzelmolekül lokalisiert ist. Die Rate dieses Hüpfprozesses k wird dabei durch Gleichung 1 ausgedrückt.[3,9]

$$k = \frac{V^2}{\hbar}\sqrt{\frac{\pi}{\lambda_{reorg}\cdot k_B\cdot T}}\, e^{-\frac{(\lambda_{reorg}+\Delta G^0)^2}{4\lambda_{reorg}\cdot k_B\cdot T}} \qquad \text{Gleichung 1}^{[3]}$$

Mit V = Maß der elektronischen Kopplung als das Transferintegral, $\hbar$ = reduziertes Plancksches Wirkungsquantum, λ_{reorg} = Reorganisationsenergie, k_B = Bolzmannkonstante, ΔG^0 = Differenz der freien Enthalpien und T = Temperatur

Gleichung 1 offenbart zwei wichtige Faktoren, die die Rate dieses Hüpfprozesses k und damit die Effizienz der Ladungsträgerbeweglichkeit μ bestimmen. Diese sind sowohl das Maß der elektronischen Kopplung V als auch die Reorganisationsenergie λ_{reorg}. Für leistungsfähige Materialien wird einerseits die Maximierung des Transferintegrals V durch eine starke intermolekulare elektronische Kopplung benachbarter Moleküle über die Intensivierung der π-Überlappung zwischen ihren Grenzorbitalen angestrebt. Dies ist maßgeblich bestimmt durch die relativen Molekülpositionen zueinander, weshalb resultierend eine räumlich möglichst starke Annäherung der Einzelmoleküle erforderlich ist.[7] Als Orientierung für einen idealen intermolekularen Schichtabstand kann der des rein Kohlenstoff-basierten Materials Graphit mit ungefähr 3.35-3.40 Å herangezogen werden. Graphit besteht aus variabel gestapelten Schichten von Graphen und weist eine der höchsten bekannten Leitfähigkeiten für eine aromatische Verbindung auf.[9,10] Der Schichtabstand liegt hier in der Größe der van-der-Waals-Radien zweier Kohlenstoffatome von 3.40 Å, was die starke elektronische Kopplung erklärt.[11] Bewiesenermaßen tritt eine ausreichende elektronische Kopplung aber auch bei größeren intermolekularen Abständen im Bereich von bis 4.00 Å auf, wenn auch mit einem exponentiellen Abfall.[12] Im Rahmen des rationalen Moleküldesigns kann dieses Transferintegral V heutzutage durch eine Reihe von quantenchemischen Methoden rechnerisch angenähert werden.[3] Andererseits wird gleichzeitig die Minimierung der Reorganisationsenergie λ_{reorg} angestrebt. Diese beschreibt die Energie E, die bei der Bewegung des Ladungsträgers durch den OSC verloren geht. Sie resultiert dabei aus der geometrischen Umordnung zwischen den beiden Einzelmolekülen eines Hüpfprozesses, die während des Ladungstransports durch Oxidation und Reduktion beteiligt sind. Auch hier kann heutzutage eine Abschätzung durch quantenchemische Methoden rechnerisch sowie experimentell anhand der Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ für lumineszente Moleküle erfolgen.[3] Die Marcus-Theorie fordert somit ein klares theoretisches Aufbauprinzip der 3D-Struktur von effizienten Materialien aus OSC. Diese sollten hochgeordnete Packungsmotive, wie sie exemplarisch in Abbildung 5 schematisch

dargestellt sind, aufweisen. Dabei sollten beispielsweise möglichst planare Einzelmoleküle einen Aufbau in parallelen Schichten erleichtern. Daraus wiederum sollte eine starke Annäherung und damit eine Maximierung der elektronischen Kopplung resultieren. Zudem sollte während des Redox-prozesses eine möglichst geringe geometrische Änderung zur Minimierung der Reorganisationsenergie λ_{reorg} erfolgen.[13,14]

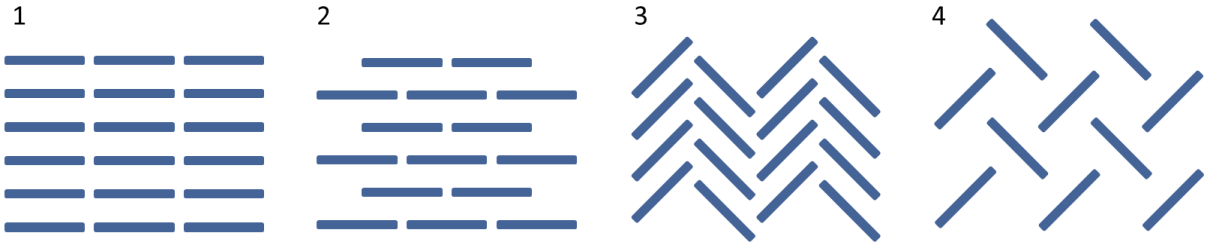


Abbildung 5: Molekulare Packungsmotive: 1) Lamellenanordnung 2) Versetzte Lamellenanordnung (β-Blatt) 3) *face-to-face* Fischgrätenanordnung 4) *face-to-edge* Fischgrätenanordnung (Graphik angelehnt an Referenz 13)[13].

Während das Kohlenstoff-basierte π-Rückgrat der eingesetzten Moleküle durch zusätzliche Substitution oder Insertion von Heteroatomen sowie durch Anknüpfen oder Variation von kleineren funktionellen Gruppen zumeist vorwiegend in den molekularen Eigenschaften verändert werden kann, nehmen anknüpfende Seitenketten mit ihrer Natur (Typ, Anknüpfungsposition, Geometrie und Länge) vorwiegend Einfluss auf die 3D-Struktur des Materials. Dabei können Faktoren wie das Packungs-muster, beispielsweise im Hinblick auf gewünschtes π-π-*stacking* bis hin zu einer induzierten Verdrillung durch sterische Restriktion, oder auch die Löslichkeit stark beeinflusst werden. Somit kann die Effizienz beginnend beim Herstellungsprozess bis hin zum finalen Material durch ein gezieltes Moleküldesign gesteuert werden.[5,15]

Dabei soll im Rahmen dieser Arbeit ein besonderes Augenmerk auf *S,N*-Heteroacene als OSC gelegt werden. Einer der bekanntesten Vertreter dieser Substanzklasse ist das denkbar einfachste anellierte 1,4-Thiazin, das Phenothiazin. Es ergibt sich durch eine symmetrische zweifache Benzoanellierung des 1,4-Thiazins. Dieses stellt durch seine stoffspezifischen Eigenschaften sowie die einfache Feineinstellbarkeit dieser einen wohl bekannten Baustein für die Organische Elektronik dar. Dabei weisen Phenothiazine allgemein einen stark elektronenreichen Charakter auf, der diese als potente Donoren charakterisiert. Die molekulare Struktur ist dabei gekennzeichnet durch eine Faltung entlang der *S*-*N*-Achse, wodurch die sogenannte *butterfly*-Struktur entsteht. Diese ist bedingt durch die 4n-π-Elektronen des π-Systems des Phenothiazins, da bei einer gleichzeitigen Planarität des π-Systems eine Antiaromatizität auftreten würde. Die Feineinstellbarkeit der Elektronenstruktur resultiert aus der Modifizierbarkeit des Phenothiazin-Grundgerüstes. Dieses kann neben den meisten anellierten Benzopositionen auch am Schwefelatom und besonders am Stickstoffatom variabel funktionalisiert werden. Dadurch können die Redoxeigenschaften, besonders aber die Redoxpotentiale, und die photophysikalischen Eigenschaften präzise eingestellt werden, wodurch Phenothiazine als effiziente Lochtransportmaterialien in vielseitigen Anwendungsgebieten einsetzbar werden.[4,16,17,18]

Dabei zeigen Materialien aus Oligo- und Polyphenothiazinen, welche zumeist mit anderen Acenen und Heteroacenen co-verknüpft werden, Ladungsträgerbeweglichkeiten μ im Bereich von 10^{-2}-10^{-5} cm^2 V^{-1} s^{-1}.[19,20,21] Die Untersuchung von Materialien aus Phenothiazin-Einzelmolekülen hingegen zeigt, dass die Ladungsträgerbeweglichkeiten μ hier zumeist niedriger, in einem Bereich von 10^{-4}-10^{-8} cm^2 V^{-1} s^{-1}, liegen. Dies kann aus den unterschiedlichen Packungsmustern des finalen Materials resultieren, da diese einen starken Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit μ nehmen.[22] Dabei ergeben sich für die Phenothiazin-Einzelmoleküle durch ihre intrinsische *butterfly*-Struktur zumeist ungeordnete amorphe Filme.[20,23,24] Eine Steigerung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ kann durch kompaktere, weniger verdrillte und gefaltete Einzelmoleküle möglich werden, die resultierend geordnetere (anteilig) kristalline Filme mit bestenfalls ausgeprägten π-π-Wechselwirkungen und niedrigen Schichtabständen ausbilden können sollten.[22] Dies erfolgte beispielsweise an Phenothiazin-*push-pull*-Systemen, dessen Ladungsträgerbeweglichkeiten μ einzig durch die Reduktion des sterischen Anspruchs eines Benzosubstituenten durch ermöglichte Kristallisation von 10^{-6} cm^2 V^{-1} s^{-1} um bemerkenswerte drei Größenordnungen auf 10^{-3} cm^2 V^{-1} s^{-1} erhöht wurden (Abbildung 6).[22]

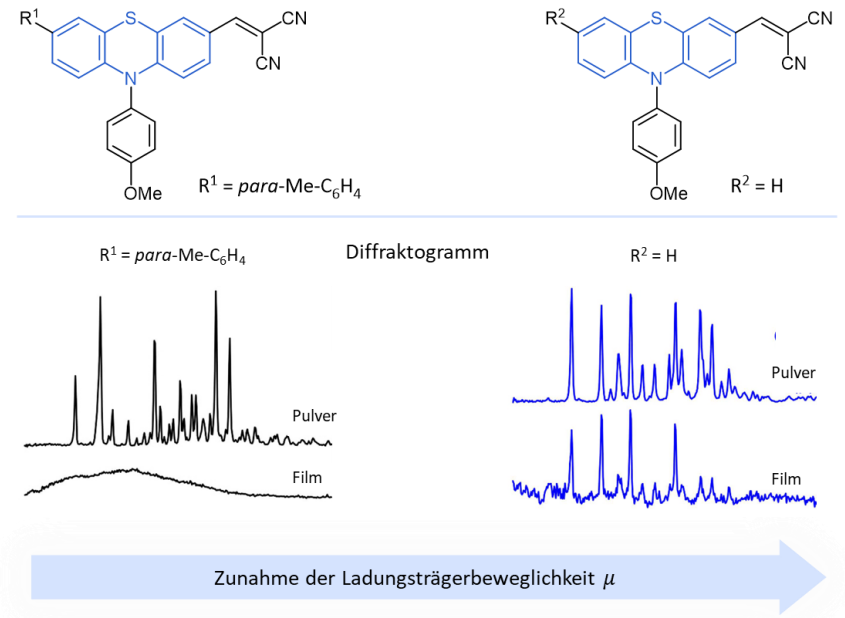


Abbildung 6: Strukturformeln der untersuchten Phenothiazine jeweils mit den zugehörigen Diffraktogrammen von Pulver und Film (Die Abbildungen der Diffraktogramme sind Referenz 22 entnommen und wurden von mir in diese Abbildung eingearbeitet. Abbildungen aus Referenz 22 dürfen gemäß der Creative Commons Attribution 4.0 International License verwendet und verändert werden)[22].

2.2 Aufgabenstellung

Diese Arbeit befasst sich mit den Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen (BBTT), die dem Phenothiazin durch zweifache Thieno-Insertion entspringen.[25] Dabei soll das potenteste Regioisomer, das *anti-anti*-BBTT, im Fokus stehen. Dieses überzeugt dabei durch seine niedrigen Redoxpotentiale E_0, intensive Farbigkeit und Lumineszenz sowie seiner Antiaromatizität im Kristall. Für die Konzeption der Stoffklasse der BBTT stellte bereits die Steigerung der Lochleitereigenschaften den Aspekt der Weiterentwicklung auf molekularer Ebene dar. Über die Erhöhung der Elektronendichte und Polarisierbarkeit sowie Vergrößerung des π-Systems durch die Einführung der Thiophenanellanten wurden mit den *anti-anti*-BBTT redoxaktive 1,4-Thiazine gewonnen, die ihre Phenothiazin-Vorgänger in ihren (opto)elektronischen Eigenschaften übertreffen. Dabei sind beispielsweise die deutlich erniedrigten ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ anzuführen,[26] welche sich auf die Induktion von Elektronenlöchern als Ladungsträger in einem OSC positiv auswirken sollten. Um die potentiellen Lochleitereigenschaften nun auch über das Einzelmolekül hinaus zu optimieren, sollen selbstorganisierende *anti-anti*-BBTT mit möglichst planarer Orientierung der BBTT-Grundgerüste ausgemacht werden. Diese induzierte Starrheit soll verbesserte intermolekulare Wechselwirkungen in Lösung und im Festkörper mit sich bringen. Dies soll final unter anderem die Prozessierbarkeit über Selbstorganisation sowie die Ladungsträgerbeweglichkeit μ durch eine verstärkte intermolekulare Kommunikation in möglichst kristallinen Filmen für die Halbleitertechnik vereint erhöhen.

Dabei erfolgte die Weiterentwicklung der *anti-anti*-BBTT durch rationales Moleküldesign. Diese basiert auf den Erkenntnissen, dass bei Phenothiazinen die inhärente Faltung in einer *butterfly*-Konformation negative Effekte auf die Lochleitereigenschaften hervorrufen kann. Dies ist aufgrund der verwandten molekularen Struktur in erster Näherung ebenso für ihre BBTT-Analoga anzunehmen. Deshalb soll eine Planarisierung der BBTT durch die Reduktion der Faltung entlang der *S*-*N*-Achse angestrebt werden. Einerseits soll dadurch die elektronische Kopplung der Einzelmoleküle als Resultat der 3D-Struktur der Halbleiterfilms verbessert werden können. Wie vorangehend bereits beschrieben wird in der Literatur eine planare Ausrichtung der individuellen Einzelmoleküle mit einer verstärkten Kristallinität der Halbleiterfilme für Phenothiazine als grundlegend förderlich identifiziert.[22] Dabei kommt es in der Theorie durch die stärkere räumliche Annäherung der Einzelmoleküle durch eine erhöhte intermolekulare π-Überlappung zur Maximierung der elektronischen Kopplung und somit zur Vergrößerung des Transferintegrals V. Andererseits soll mit einer Planarisierung der BBTT ebenso eine Minimierung der Reorganisationsenergie λ_{reorg} forciert werden können. Diese Reorganisationsenergie λ_{reorg} ist bei Phenothiazinen inhärent groß, da eine ausgeprägte Geometrieänderung einhergehend mit den Redoxprozessen beim Ladungstransport erfolgt. Während die native Spezies eine gefaltete *butterfly*-Struktur aufweist, kommt es für das Radikalkation zur gänzlichen Planarisierung. Dementsprechend erfährt auch die 3D-Struktur des Halbleiterfilms beim Ladungstrans-

port starke geometrische Veränderungen.[27] Um die Reorganisationsenergie λ_{reorg} zu reduzieren, sollte ein Angleich der Geometrien der beiden beteiligen Redoxspezies dienlich sein. Konzeptionell kann dazu ebenso das Erzwingen einer stärker planarisierten Konformation der nativen BBTT-Spezies genutzt werden. Somit sollte unter beiden Aspekten eine Reduktion der *butterfly*-Struktur der *anti-anti*-BBTT im nativen elektronischen Grundzustand eine höhere Effizienz des Ladungstransports und somit verbesserte Lochleitereigenschaften mit sich bringen können.

Das Augenmerk soll hierfür auf eine intramolekulare sterische Restriktion der BBTT-Einzelmoleküle zur inhärenten Reduktion der *butterfly*-Struktur auf molekularer Ebene gelegt werden. Dazu werden die bereits bekannten *anti-anti-N*-Phenyl-BBTT als zugrundeliegendes Strukturmotiv gewählt. Von diesem Startpunkt sollen mittels eines DFT-basierten Screenings mögliche Zielverbindungen identifiziert werden, die zu einer Konformationsplanarisierung der BBTT in ihrem Grundgerüst führen. Dazu scheint das Konzept der Einführung einer sterischen Hinderung an der *N*-Aryleinheit in Form eines *ortho*- bzw. *ortho,ortho'*-Substitutionsmusters mit möglichst sterisch anspruchsvollen sowie in sich selbst räumlich fixierten Substituenten erfolgversprechend (Abbildung 7).



Abbildung 7: Konzept des rationalen Designs der *anti-anti*-BBTT hin zu einer induzierten Konformationsplanarisierung durch Variation des *N*-Arylsubstituenten.

Das Konzept scheint dabei erfolgversprechend, obwohl eine Zunahme des Planarisierungsgrades voraussichtlich eine energetisch ungünstige Antiaromatizität mit sich bringen würde. Da diese Energiebarriere der Antiaromatizität vorangehend bereits für einzelne *anti-anti-N-para*-substituierte-Phenyl-BBTT durch Kristallisation erzielt wurde, kann von einer überwindbaren Energiebarriere ausgegangen werden.[25] Dabei sollen final funktionale BBTT-Elektrophore effizient synthetisiert und anschließend vollumfassend charakterisiert werden. Synthetisch sollte dies angelehnt an die bereits für die anellierten 1,4-Thiazine etablierten Routen via Buchwald-Hartwig-Kupplung mit elektronenreichen bis elektronenarmen Anilinen umgesetzt werden.[28] Die Charakterisierung der erhaltenen konformationsplanarisierten BBTT in ihren (opto)elektronischen Eigenschaften soll sowohl die Elektronenstruktur beleuchten als auch das Aufstellen von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermöglichen, wodurch ein noch gezielteres Strukturdesign möglich werden sollte. Dazu sollen die experimentellen Befunde durch quantenchemische Rechnungen untermauert und eingeordnet werden. Zudem soll hierbei auch ein besonderes Augenmerk auf die Oxidationsprodukte gelegt werden, um ein tiefergehendes Verständnis des gesamten Redoxsystems der BBTT mit allen beteiligten oxidierten Spezies und ihren Elektronenstrukturen zu erhalten. Diese sind im Kontext der Anwendbarkeit und Effizienz als OSC ebenfalls für eine vollständige Charakterisierung und Optimierung relevant.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Methoden

3.1.1 Literaturübersicht zur UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektroskopie[29]

Um die photophysikalischen Eigenschaften eines Systems zu qualifizieren und quantifizieren, kann UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektroskopie angewendet werden. Im Folgenden sollen die, für diese Arbeit relevanten, Grundlagen kurz erläutert werden, wobei für einen tiefergehenden Einblick auf die Literatur verwiesen wird.[29]

Um die Prozesse der Lichtabsorption und -emission von Molekülen zu verstehen, sollen anhand eines beispielhaften Termschemas, auch Jabłoński-Diagramm genannt, die wichtigsten elektronischen Übergänge erklärt werden (Abbildung 8).

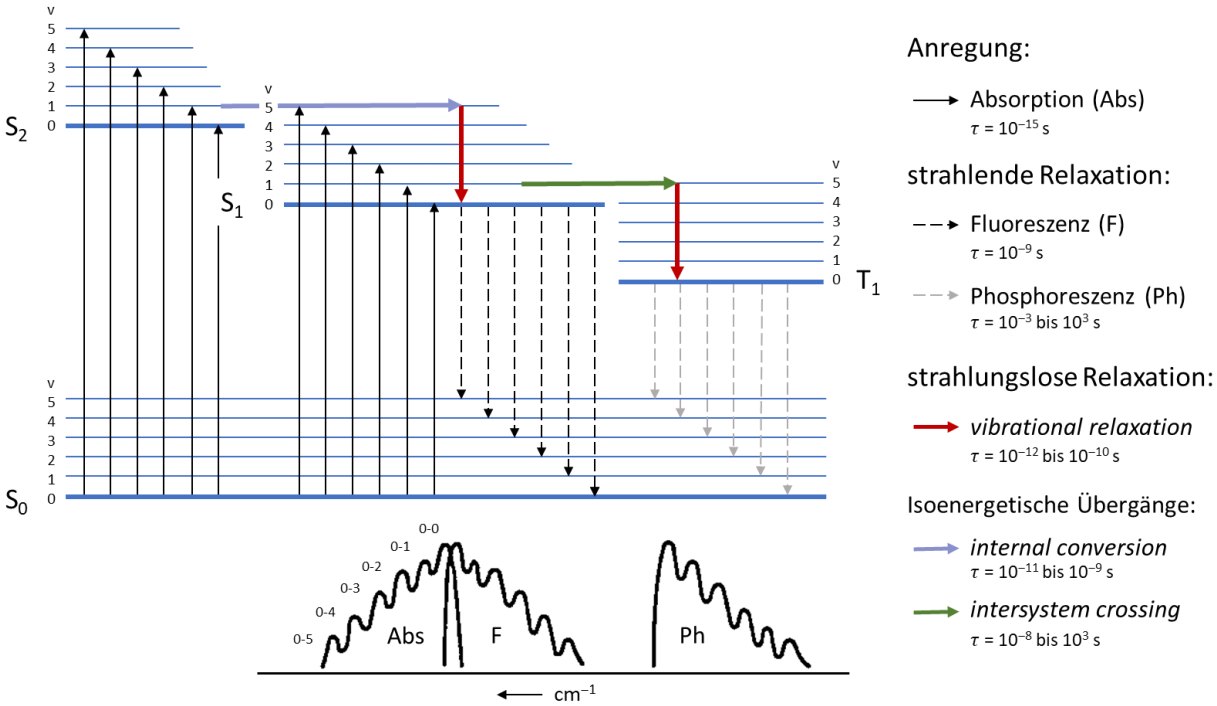


Abbildung 8: Beispielhaftes vereinfachtes Jabłoński-Diagramm des S_0-, S_1-, S_2- und T_1-Zustandes mit ausgewählten Möglichkeiten der energetischen Relaxation des Systems mit den zugehörigen Lebensdauern τ sowie der sich aus verschiedenen Schwingungsmoden ergebenden theoretischen Form des Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrums.

Ein Jabłoński-Diagramm spiegelt vereinfacht die wichtigsten Energiezustände eines Moleküls wider. Neben dem schwingungsrelaxierten S_0-Zustand gibt es weitere Elektronenzustände höherer Energie E, genauer Singulettzustände der Spinmultiplizität 1 und Triplettzustände der Spinmultiplizität von 3. Durch Absorption eines Photons kann das Molekül aus dem relaxierten S_0-Grundzustand in einen zwingend unter Beibehaltung des Gesamtspins höheren Singulettzustand (S_1, S_2, etc.) übergehen, wobei die Resonanzbedingung erfüllt sein muss (Gleichung 2). Diese besagt, dass die Energiedifferenz zwischen dem Ausgangs- und Endzustand der Energie E des eingestrahlten Photons entsprechen muss.

$$\Delta E = h \cdot v \qquad \text{Gleichung 2}$$

Mit h = Planckssches Wirkungsquantum und v = Schwingungsfrequenz

Die nachfolgende Relaxation des Systems kann über eine Vielzahl an Prozessen geschehen. Relevante nichtstrahlende Prozesse sind dabei *vibrational relaxation* (vibronische Relaxation), *internal conversion* (innere Umwandlung) und *intersystem crossing* (Interkombination). *Vibrational relaxation* ermöglicht einen intermolekularen Energietransfer des Moleküls an niedrigere Translations-, Rotations- und Schwingungszustände umgebender Moleküle. Bei *internal conversion* und *intersystem crossing* erfolgt der isoenergetische Energietransfer jeweils intramolekular aus einem niedrigeren Schwingungsniveau eines höheren elektronischen Zustandes in ein angeregtes höheres Schwingungs-niveau eines tieferliegenden elektronischen Zustandes. *Internal conversion* tritt zwischen zwei Zuständen selbiger Spinmultiplizität auf, wohingegen *intersystem crossing* zwischen zwei Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität erfolgt. Letzterer Prozess ist spinverboten und tritt demnach mit einer deutlich verringerten Wahrscheinlichkeit sowie auf der Zeitskala deutlich langsamer auf. Eine stärkere Bevölkerung des Triplettzustandes kann durch eine erhöhte Rate des *intersystem crossing* durch das Ausnutzen der Spin-Bahn-Kopplung durch Atome mit hoher Kernladungszahl forciert werden. Weiterhin kann die Relaxation strahlend unter Emission von Photonen erfolgen, wobei zumeist Fluoreszenz und seltener Phosphoreszenz auftritt. Hierbei ist die Fluoreszenz in der Regel als die Emission aus dem S_1-Zustand definiert, die aufgrund ihrer spinerlaubten Identität schnell mit einer Lebensdauer in einer Größenordnung von einigen Nanosekunden (10^{-9} s) erfolgt. Die Emission zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität, beispielweise des T_1-Zustandes in den S_0-Zustand, wird als Phosphoreszenz abgegrenzt. Diese erfolgt wegen des spinverbotenen Charakters deutlich langsamer und umfasst zumeist Lebensdauern im Bereich von Millisekunden (10^{-3} s) bis in Ausnahmefällen sogar Stunden. Die bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzbande ist dabei erklärbar durch die der Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz vorangehenden strahlungslosen Prozesse der Relaxation in den schwingungsrelaxierten S_1- bzw. T_1-Zustand sowie die Lösungsmittelrelaxation. Diese Verschiebung ist als Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ definiert.

Um diese Prozesse experimentell zu erforschen, finden Spektralphotometer in der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie Anwendung. Zweistrahlphotometer können dabei die Probe und Referenz gleichzeitig vermessen. Der vereinfachte exemplarische Aufbau eines solchen Zweistrahlphotometers ist in Abbildung 9 gegeben.

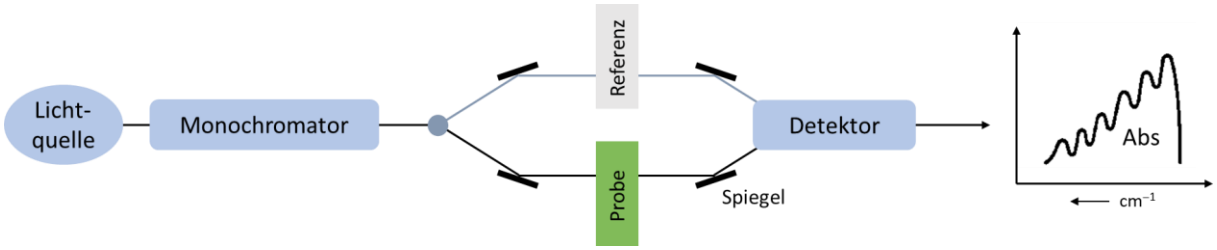


Abbildung 9: Schematischer vereinfachter Aufbau eines Zweistrahlphotometers zur Generierung eines Absorptions-spektrums.

Um die Absorptionscharakteristika einer Probe zu bestimmen, werden Photonen in die Probe eingestrahlt, wobei im zeitlichen Verlauf die eingestrahlte Wellenlänge schrittweise über den zu

untersuchenden Spektralbereich moduliert wird. Durch die Verwendung eines geraden Strahlenganges werden effektiv die durch die Probe und Referenz transmittierten Photonen als Signal gemessen. Mathematisch-physikalisch fußt diese Methode auf dem Lambert-Beerschen-Gesetz, welches die Extinktion A als den logarithmischen Quotienten der eingestrahlten zu den transmittierten Photonen beschreibt. Zudem kann diese auch in einen linearen Zusammenhang zur Konzentration der Probe c gesetzt werden, wenn der molare Extinktionskoeffizient ε_λ und die Schichtdicke der Probe d als die Schichtdicke der Küvette verwendet werden. Es ergibt sich, dass bei einer festen Wellenlänge λ der Extinktionskoeffizient ε_λ von der Konzentration unabhängig ist (Gleichung 3).

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d = log_{10} \frac{I_0}{I_t} \qquad \text{Gleichung 3}$$

Mit ε_λ = molarer Extinktionskoeffizient, c = Konzentration der Probe, d = Schichtdicke der Probe, I_0 = Intensität des in die Probe eingestrahlten Lichts und I = Intensität des durch die Probe transmittierten Lichts

Der Aufbau eines Emissionsspektrometers zur Untersuchung der Emissionseigenschaften kann vereinfacht wie folgt aussehen (Abbildung 10).

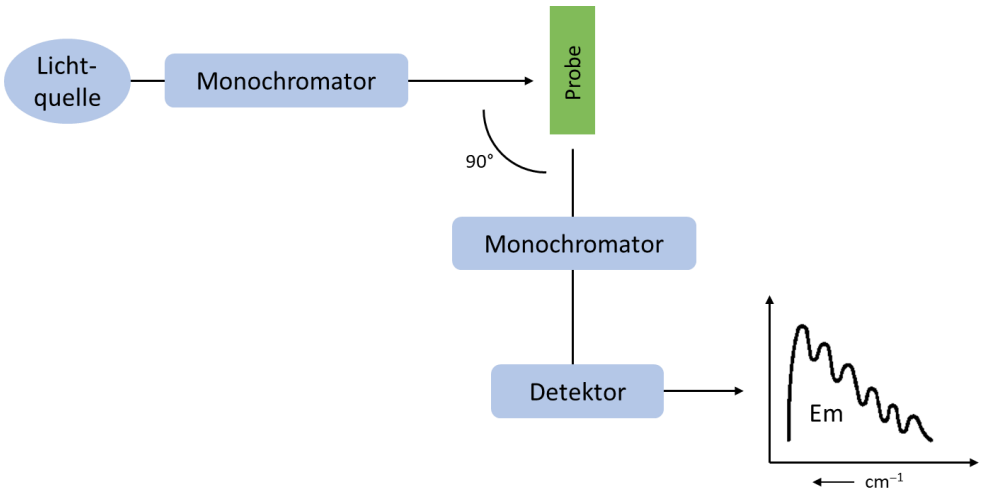


Abbildung 10: Schematischer, vereinfachter Aufbau eines Emissionsspektrometers zur Generierung eines Emissionsspektrums.

Durch die Verwendung von zwei orthogonalen Strahlengängen werden die emittierten, nicht aber die transmittierten Photonen der Probe während der Bestrahlung vermessen, sowie gleichzeitig ein durch Streuung generiertes Signal minimiert. Die Anregungswellenlänge im Sinne der eingestrahlten Photonen ist dabei konstant, während die emittierten Photonen der Probe wellenlängenspezifisch detektiert werden. Nach demselben Prinzip, mit der gleichen Orientierung der Strahlengänge ,aber einer leichten Veränderung des Messaufbaus und der -technik, kann ebenso die Lebensdauer τ und Emissionsquantenausbeute Φ gemessen werden. Die Lebensdauer τ für emittierende Prozesse ist die mittlere Dauer, die das Molekül im angeregten Zustand verweilt, bevor es nach Photonenabgabe in den Grundzustand übergeht. Diese wird dabei mit einem gepulsten Laser als Anregungsquelle zeitabhängig bei einer fixen Wellenlänge λ vermessen. Dabei kommt es bei der Emission aus nur einem elektronischen Zustand gewöhnlich zu einem mono-exponentiellen Abfall der Intensität. Weiterhin ist die Untersuchung der Emissionsquantenausbeute Φ als Verhältnis der Anzahl der anfänglich

absorbierten Photonen zu den final emittierten Photonen möglich, wenn eine Ulbricht-Kugel im Messaufbau zum Einsatz kommt.

3.1.2 Literaturübersicht zur Cyclovoltammetrie[30,31,32,33]

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften eines Systems kann das Messverfahren der Cyclovoltammetrie, eine Analytikmethode aus dem Bereich der Elektrochemie, angewendet werden. Sie gibt Aufschluss über das Redoxverhalten untersuchter Proben, indem sie die Thermodynamik und Kinetik der Redoxprozesse an den Elektrodenoberflächen beleuchtet. Dabei kann ein gemessener Elektronenfluss den chemischen Änderungen der Probe zugeordnet werden und Rückschlüsse auf beispielsweise die Oxidations- und Reduktionsprozesse oder (nachfolgende) elektrochemisch initiierte Reaktionen getroffen werden.Das Messprinzip fußt auf einer Drei-Elektroden-Anordnung von Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode in einer statischen Messlösung, deren Leitfähigkeit durch ein Leitsalz sichergestellt wird (Abbildung 11).

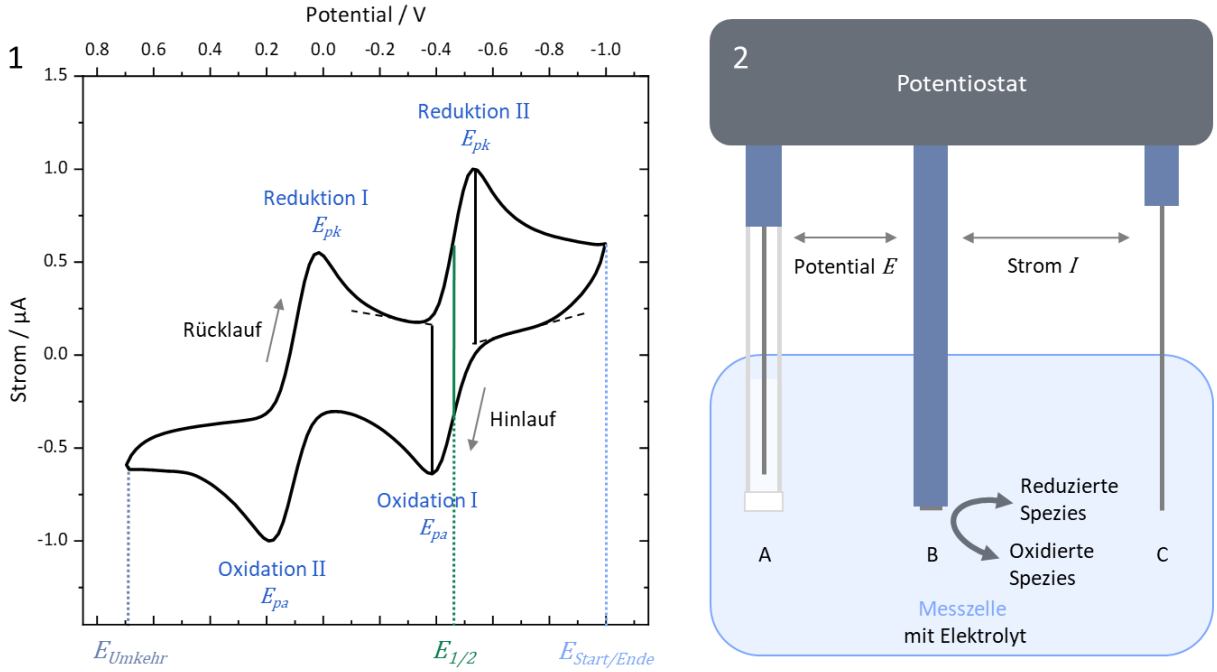


Abbildung 11: 1) Beispielhaftes Cyclovoltammogramm in einer *duck*-Form eines zweifach reversiblen Redoxprozesses ($E_{Start/Ende}$ = Start- und Endpotential, E_{Umkehr} = Umkehrpotential, $E_{1/2}$ = Halbstufenpotential, E_{pa} = anodisches Spitzenpotential, E_{pk} = kathodisches Spitzenpotential). 2) Schematischer Messaufbau mit einem Potentiostaten und einer Messzelle mit Drei-Elektroden-Anordnung (A = Referenzelektrode, B = Arbeitselektrode, an welcher die redoxaktive Probe oxidiert bzw. reduziert wird und C = Gegenelektrode) sowie dem Elektrolyten.

An der Oberfläche der Arbeitselektrode findet dabei der untersuchte Prozess statt. Dieser resultiert aus der Elektronenübertragung zwischen der Arbeitselektrode und der Probe. Der entsprechend invertierte Prozess findet zeitgleich an der Gegenelektrode statt. Zwischen diesen beiden Elektroden kann dabei der fließende Strom I gemessen werden. Das entsprechende Potential E wird als Spannung U zwischen der Referenz- und der Arbeitselektrode gemessen. Während der Messung wird die Spannung U mit einer definierten Spannungsvorschubgeschwindigkeit v zeitlich linear variiert. Bei der

sogenannten „Dreiecksspannung“ steigt das Potential E erst linear bis hin zur maximalen Spannung, dem Umkehrpotential E_{Umkehr}, an, bevor dieses ebenso linear zum Ausgangspotential $E_{Start/Ende}$ zurückgeführt wird. Die Modulation erfolgt dabei über einen Potentiostaten, welcher ebenso den Stromverlauf abhängig von der angelegten Spannung U und Spannungsvorschubgeschwindigkeit v aufzeichnet. Wird bedingt durch einen elektrochemischen Prozess ein Unterschied zwischen der Soll- und der Ist-Spannung registriert, beginnt ein Strom I zwischen Arbeits- und Gegenelektrode zu fließen. Es werden also oxidative Prozesse an der Anode bzw. reduktive Prozesse an der Kathode katalysiert. Anhand des Redoxpaares Ferrocen/Ferrocenium ($Fc/Fc^{\bullet+}$) können diese Prozesse exemplarisch für Ein-Elektronenübergänge beschrieben werden. Abhängig vom angelegten Potential haben die Elektronen der Arbeitselektrode eine geänderte Energie E. Wenn diese Energie E höher ist als die des LUMOs des Ferroceniumions, kommt es thermodynamisch getrieben zu einem heterogenen Ladungstransfer in Form einer Ein-Elektronenübertragung, wodurch das Ferroceniumion zu Ferrocen reduziert wird. Dieser Prozess kann jedoch auch andersherum ablaufen. Wenn die Elektronen der Arbeitselektrode durch das angelegte Potential eine geringere Energie E als die des HOMO von Ferrocen haben, wird ein Elektron von Ferrocen zur Arbeitselektrode übertragen. Als Folge entsteht durch Oxidation das Ferroceniumion. Die räumliche und zeitliche Änderung der Konzentration der reduzierten und oxidierten Spezies in der Messlösung in Nähe der Elektroden sorgt für das Ausbilden eines Konzentrationsgradienten mit einem diffusionskontrollierten Massentransport. Als Resultat lässt sich die klassische *duck*-Form des Cyclovoltammogramms als cyclische Auftragung des gemessenen Stroms I gegen das modulierte Potential E erklären.

Bei diesen Redoxprozessen kann zwischen der chemischen Reversibilität sowie der elektrochemischen Reversibilität unterschieden werden. Chemische Reversibilität liegt vor, wenn die entstehenden oxidierten bzw. reduzierten Spezies auf der Zeitskala des Experimentes stabil sind sowie anschließend in ihre native Form rückführbar sind. Dies lässt sich zumeist identifizieren, wenn im Hinlauf und Rücklauf der Messung jeweils ein Peak sichtbar ist, der auch beim Durchlauf mehrerer Cyclen in seiner Intensität unverändert auftritt. Die elektrochemische Reversibilität hingegen bezieht sich auf die Geschwindigkeitskonstante, mit welcher der heterogene Ladungstransfer zwischen Arbeitselektrode und der gelösten Redoxspezies auftritt. Es werden dabei drei Grenzfälle unterschieden: der reversible, quasi-reversible und irreversible Ladungstransfer. Im elektrochemisch reversiblen Fall kann der Ladungsdurchtritt als ungehemmt beschrieben werden, was bedeutet, dass die Geschwindigkeitskonstante vergleichsweise groß ist. Die Einstellung der Gleichgewichtskonzentrationen an der Elektrodenoberfläche durch die Nernstsche Gleichung (Gleichung 4) quantifizierbar.

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \, ln \, \frac{c\,(ox)}{c\,(red)} \qquad \text{Gleichung 4}^{[34]}$$

Mit E_0 = Standardpotential, R = ideale Gaskonstante, T = Temperatur, n = Anzahl der pro Redoxschritt ausgetauschten Elektronen aus der Menge der natürlichen Zahlen, F = Faradaykonstante, $c(ox)$ = Konzentration der oxidierten Redoxspezies in der Messlösung und $c(red)$= Konzentration der reduzierten Redoxspezies in der Messlösung

Bei Erreichen des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ sind die Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies ausgeglichen, wodurch dieses dem Standardelektrodenpotentials E_0 entspricht. Nernst-Verhalten charakterisiert einen heterogenen Ladungstransfer, der so schnell ist, dass der diffusionsgetriebene Massentransport die Geschwindigkeit des Stromflusses dominiert. Dementsprechend ergibt sich die Peakstromdichte I_p über die nachfolgende Randles-Ševčík-Gleichung (Gleichung 5) bei 298 K wie folgt:

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{Redoxspezies}^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot c_{Redoxspezies} \quad \text{Gleichung 5}^{[32]}$$

Mit n = Anzahl der pro Redoxschritt ausgetauschten Elektronen aus der Menge der natürlichen Zahlen, A = Elektrodenoberfläche, $D_{Redoxspezies}$ = Diffusionskoeffizient der Redoxspezies, v = Spannungsvorschubgeschwindigkeit und $c_{Redoxspezies}$ = Konzentration der Redoxspezies in der Messlösung außerhalb der Diffusionsschicht

Gleichung 5 besagt, dass die Spitzenströme I_{pa} und I_{pk} proportional zur Konzentration der Probe sowie der Wurzel des Diffusionskoeffizienten $D_{Redoxspezies}$ und der Spannungsvorschubgeschwindigkeit v sind. Idealerweise sollten die beiden Spitzenströme I_{pa} und I_{pk} mit gleicher Intensität bei umgedrehtem Vorzeichen erfolgen. Die Peakpotentiale E_{pa} und E_{pk} sollten eine Potentialdifferenz von 58 mV/n zueinander aufweisen, wodurch das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ praktisch dem arithmetischen Mittel der beiden Spitzenpotentiale E_{pa} und E_{pk} entspricht.

Ein gehemmter Ladungsdurchtritt tritt beim elektrochemisch quasi-reversiblen und besonders ausgeprägt beim irreversiblen Fall auf. Die Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Ladungstransfers nehmen deutlich kleinere Werte an. Die Abwesenheit eines Rücklaufpeaks kann dabei zumeist auf den irreversiblen Fall zurückgeführt werden. Beim quasi-reversiblen Fall ist ein reversibles Verhalten bei geringen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten v sichtbar. Bei steigenden Spannungsvorschubgeschwindigkeiten v hingegen kommt es zur zunehmenden Verschiebung der Peakpotentiale in Richtung des Potentialanstiegs bzw. -abfalls (Potentialdifferenz der Peakpotentiale > 58 mV/n) und zur zunehmenden Verringerung des Spitzenstroms für einen der Peaks. Der quasi-reversible Fall wird sowohl von der Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers als auch vom Konzentrationsgradienten in der Diffusionsschicht bestimmt, wohingegen der irreversible Fall gänzlich durch einen sehr langsamen heterogenen Ladungstransfer an der Elektrodenoberfläche charakterisiert ist. Die Randles-Ševčík-Gleichung muss deshalb um den Durchtrittsfaktor a ergänzt werden (Gleichung 6).

$$I_p = 2.99 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot a^{1/2} \cdot A \cdot D_{Redoxspezies}^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot c_{Redoxspezies} \quad \text{Gleichung 6}^{[32]}$$

Mit n = Anzahl der pro Redoxschritt ausgetauschten Elektronen aus der Menge der natürlichen Zahlen, a = Durchtrittsfaktor, A = Elektrodenoberfläche, $D_{Redoxspezies}$ = Diffusionskoeffizient der Redoxspezies, v = Spannungsvorschubgeschwindigkeit und $c_{Redoxspezies}$ = Konzentration der Redoxspezies in der Messlösung außerhalb der Diffusionsschicht

Zur Auswertung der cyclovoltammetrisch erhaltenen Daten wurde eine literaturbekannte Methode angewendet.[25,30] Zunächst wurden hierzu die vorhandenen Messbedingungen durch Vermessung des literaturbekannten, als interner Standard genutzten, Ferrocens (Fc) sowie Decamethylferrocens

(DMFc) auf ihre Güte getestet (Abbildung 12). Gemäß Literatur zeichnen sich diese Substanzen durch ein reversibles Nernst-Verhalten aus.[30,35] Zudem wurde das Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ von Ferrocen unter den gegeben Messbedingungen bestimmt. Dieses liegt bei 435 mV gegen die Ag/AgCl (3 M)-Referenzelektrode (0.00 V). Dieser Wert wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet, um die entsprechenden Cyclovoltammogramme auf Ferrocen als Nullpunkt umzurechnen.

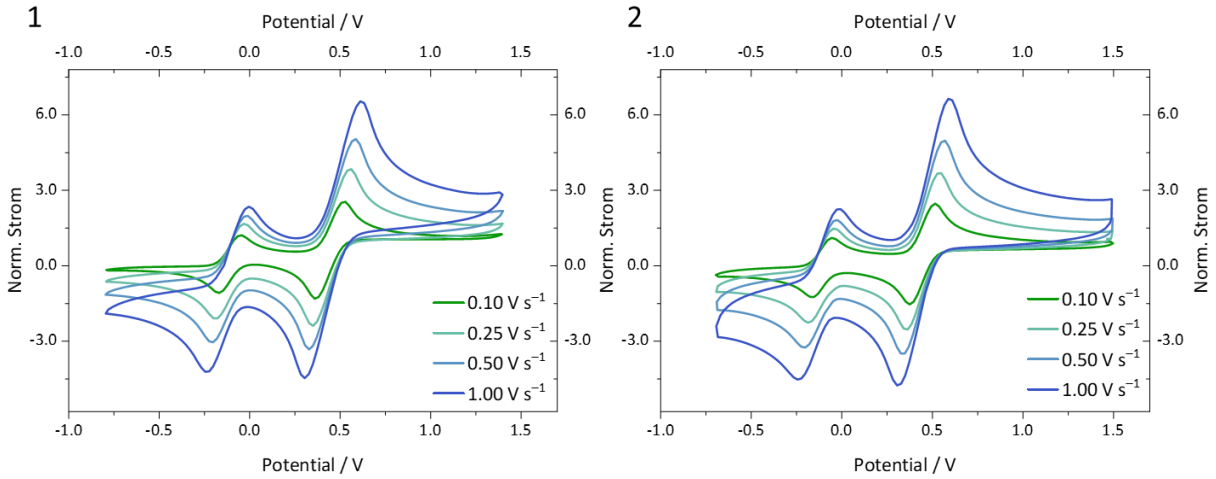


Abbildung 12: Cyclovoltammogramme von Ferrocen und Decamethylferrocen bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten v (0.10, 0.25, 0.50, 1.00 V s^{-1}) (aufgenommen in CH_2Cl_2 (1) und ACN (2), T = 298 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF_6], Pt-Arbeitselektrode (1) oder GC-Arbeitselektrode (2), Pt-Gegenelektrode und Ag/AgCl (3 M)-Referenzelektrode, Potential vs. Ag/AgCl (3 M)-Referenzelektrode = 0.00 V)

Unter den gegebenen Messbedingungen ist bei steigender Spannungsvorschubgeschwindigkeit v eine klare Verschiebung der Potentiale in Richtung des Potentialanstiegs bzw. -abfalls und resultierend eine Potentialdifferenz der Spitzenpotentiale ΔE_p größer als 58 mV/n erkennbar. Dies spricht für ein quasi-reversibles Verhalten der Probe. Gleichzeitig nehmen die Spitzenströme I_{pa} und I_{pk} mit der Spannungsvorschubgeschwindigkeit v proportional zu, was wiederum einem reversiblen Verhalten entspricht. Bei einer Zunahme des quasi-reversiblen Charakters müssten diese zunehmend abnehmen.[33] Da die Standards Ferrocen sowie Decamethylferrocen laut Literatur Nernst-reversibles Verhalten zeigen, werden die Verläufe ihrer Messkurven, genauer die Zunahme der Peakseparation der Spitzenpotentiale ΔE_p, auf nicht ideale Messbedingungen zurückgeführt, nicht aber auf ein nicht elektrochemisch reversibles Verhalten. Es ist folglich anzunehmen, dass auch eine Probe mit ideal elektrochemisch reversiblen Charakteristika unter den gegebenen Messbedingungen ein nicht ideales Verhalten zeigen sollte. Deshalb wird litertaturanalog ein Vergleich der Spitzenpotentialabstände ΔE_p bei einer extrapolierten Spannungsvorschubgeschwindigkeit v von 0.00 V s^{-1} des Standards mit denen der redoxaktiven Probe herangezogen, um eine Aussage über die elektrochemische Reversibilität des Redoxverhaltens dieser Probe zu treffen. Dazu werden die Spitzenpotentiale E_{pa} und E_{pk} gegen die Wurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ aufgetragen. So werden die extrapolierten Spitzenpotentialabstände ΔE_p als die entsprechenden Ordinatenabschnitte erhalten (Abbildung 13).

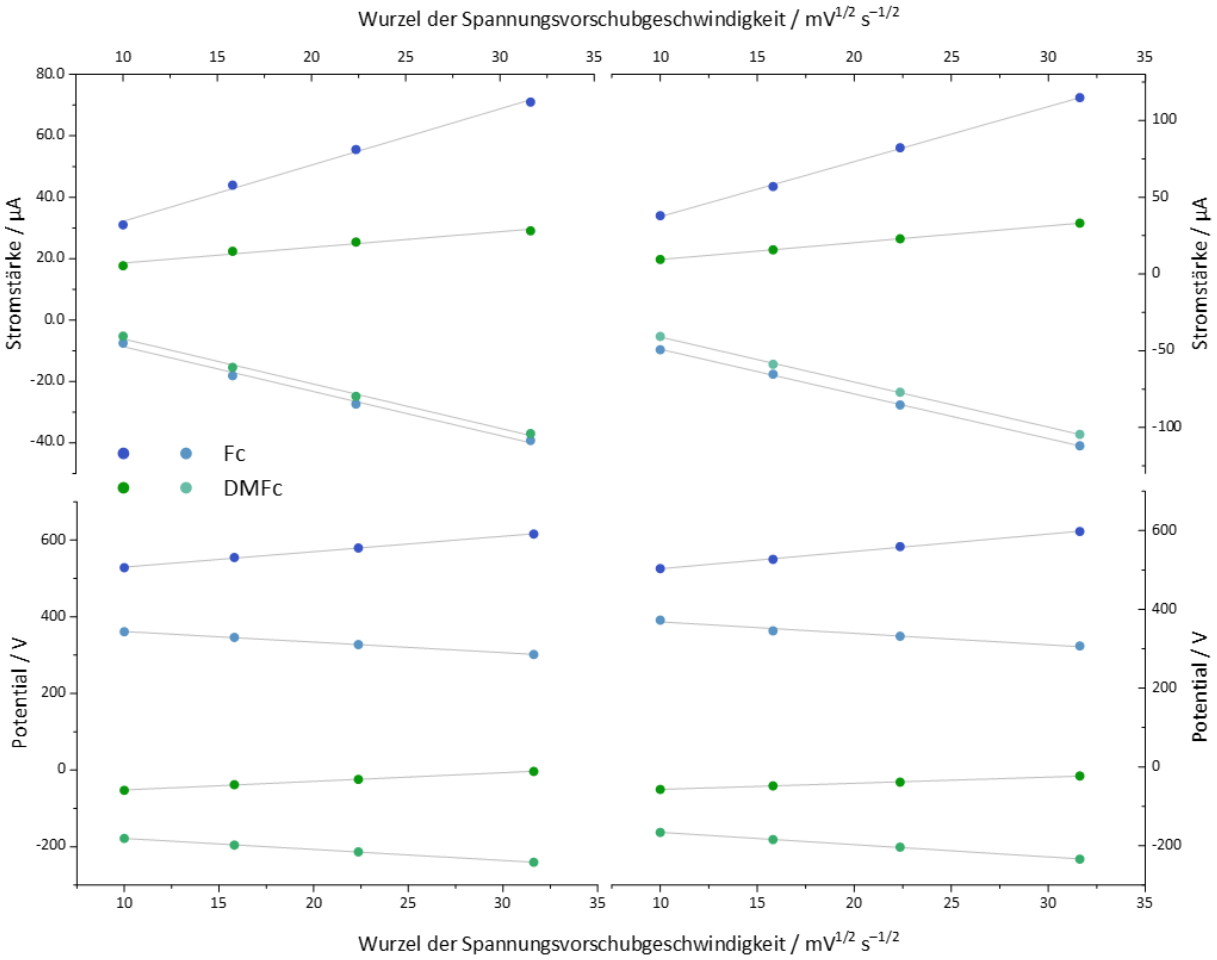


Abbildung 13: Stromstärke und Potential von Ferrocen und Decamethylferrocen aufgetragen gegen die Wurzel der verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten v (0.10, 0.25, 0.50, 1.00 V s^{-1}) (aufgenommen in CH_2Cl_2 (links) und ACN (rechts), T = 298 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF$_6$], Pt-Arbeitselektrode (links) oder GC-Arbeitselektrode (rechts), Pt-Gegenelektrode und Ag/AgCl (3 M)-Referenzelektrode, Potential vs. Ag/AgCl (3 M)-Referenzelektrode = 0.00 V).

Liegen die extrapolierten Spitzenpotentialabstände ΔE_p der Probe in der gleichen Größenordnung wie die des reversiblen Standards, kann von reversiblem Verhalten der Redoxspezies der Probe ausgegangen werden, auch wenn sich die Spitzenpotentiale E_{pa} und E_{pk} bei steigender Spannungsvorschubgeschwindigkeit v zunehmend verschieben. Für Ferrocen und Decamethylferrocen wurden unter den gegebenen Messbedingungen Werte der Spitzenpotentialdifferenz ΔE_p von 62-92 mV bestimmt. Diese werden fortschreitend als Gütekriterium zur Bewertung der Reversibilität unter den gegebenen Messbedingungen herangezogen. Zur Erfüllung der Randles-Ševčík-Gleichung muss zudem die Auftragung der Spitzenströme I_{pa} und I_{pk} gegen die Wurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ Linearität aufweisen. Da dies für Ferrocen sowie Decamethylferrocen zutrifft, kann entsprechend der Abbildung 13 eine freie Diffusion der Redoxspezies angenommen werden. Zudem untermauert auch dies das reversible Verhalten dieser Standards.[33]

3.1.3 Literaturübersicht zur EPR-Spektroskopie[36,37,38]

Für die Strukturaufklärung von paramagnetischen Spezies kann selten die klassischerweise Verwendung findende NMR-Spektroskopie genutzt werden. Stattdessen wird auf EPR-Spektroskopie (*electron paramagnetic resonance*) zurückgegriffen, um den paramagnetischen Elektronenspin des ungepaarten Elektrons aufzudecken. Bei den untersuchten Spezies handelt es sich zumeist um Radikale, Moleküle im Triplett-Zustand und Übergangsmetall-basierte Verbindungen. Die Methode fußt auf dem Paramagnetismus dieser Spezies, da diese durch den intrinsischen Elektronenspin gleichzeitig einen permanenten magnetischen Dipol darstellt. Dabei ist das magnetische Moment des gebundenen Elektrons von zwei Faktoren abhängig, nämlich seinem intrinsischen Spindrehimpuls und seinem Bahndrehimpuls. Diese bestimmen durch die Spin-Bahn-Kopplung zusammen das magnetische Moment des gebundenen Elektrons. Da das Elektron weiterhin geladen ist, generiert sein Drehimpuls ein magnetisches Feld. Wird nun zusätzlich ein äußeres Magnetfeld B_0 angelegt, kommt es zur Interaktion der ungepaarten Elektronen mit diesem und die energetische Entartung der Zustände wird aufgehoben. Dies resultiert im Zeemann-Effekt als die Aufspaltung in zwei diskrete Energielevel, wobei ein Zustand niedrigerer Energie durch die gleichgerichtete Ausrichtung des magnetischen Moments des Elektrons zum äußeren Magnetfeld B_0 und ein Zustand höherer Energie durch die entgegensetzte Ausrichtung des magnetischen Moments des Elektrons zum äußeren Magnetfeld B_0 auftritt (Abbildung 14). Dem parallelen Zustand ist die magnetische Spinquantenzahl $m_s = -1/2$ und dem antiparallelen $m_s = +1/2$ zugeordnet.

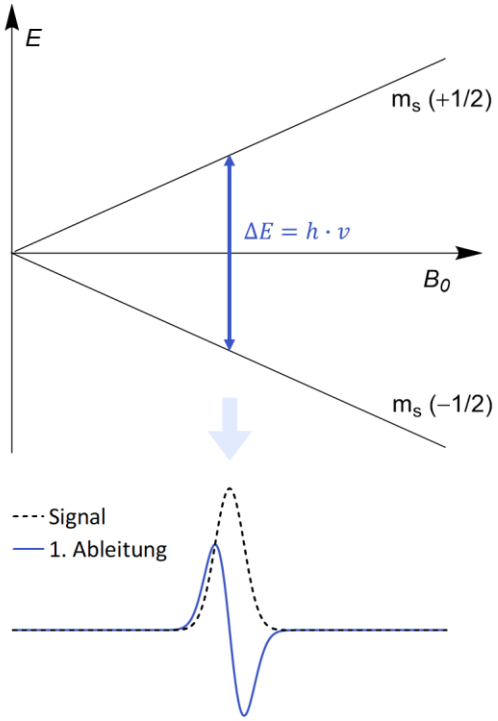


Abbildung 14: Zeemann-Effekt: Aufspaltung der Zustände ($m_s(-1/2)$ und $m_s(+1/2)$) in zwei diskrete Energielevel in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes (B_0).

Der Übergang von Elektronen zwischen den beiden diskreten Energieleveln kann unter Erfüllung der Resonanzbedingung gemäß Gleichung 7 erfolgen.

$$\Delta E = E\,(m_s(+1/2)) - E\,(m_s(-1/2)) = g \cdot \mu_B \cdot B_0 = h \cdot v \qquad \text{Gleichung 7}$$

Mit $E\,(m_s)$ = Energie der Energielevel, die diesen durch die unterschiedlichen magnetischen Spinquantenzahlen zugeordnet sind, g = *g*-Faktor, μ_B = Bohrsches Magneton, B_0 = äußeres Magnetfeld, h = Plancksches Wirkungsquantum und v = Schwingungsfrequenz

In der EPR-Spektroskopie werden eben diese Übergänge durch das Einstrahlen von Energie E induziert und daraufhin detektiert. Dabei kommt es zumeist zur Variation des äußeren Magnetfeldes B_0, während die eingestrahlte Energie E im Sinne einer festen Frequenz v konstant gehalten wird. Am verbreitetsten sind X-Bandgeräte, die eine Frequenz v von 9.5 GHz aufweisen. Zur Verbesserung der Auflösung können K-(23 GHz) und Q-Bandgeräte (35 GHz) verwendet werden. Dabei wird das gemessene Signal durch phasenempfindliche Detektion aufgezeichnet. Dabei wird die Absorptionsintensität nicht direkt aufgezeichnet, sondern seine erste Ableitung als das finale EPR-Spektrum aufgetragen. Die erhaltenen Informationen sind der *g*-Faktor und das Hyperfeinkopplungsmuster. Zusammen lassen diese eine Lokalisierung des freien Elektrons zu und können Aussagen über die zugrundeliegenden Molekülstruktur geben. Der *g*-Faktor stellt eine stoffspezifische Größe dar und ist somit als charakteristisch für das jeweilige Molekül anzusehen (*fingerprint*). Dabei wird die über die Frequenz v und das Magnetfeld B_0 induzierte Abweichung zum *g*-Faktor des freien Elektrons (g_e) gemessen. Dies resultiert aus dem Unterscheid, dass das ungepaarte Elektron der paramagnetischen Spezies im Unterschied zu einem freien Elektron nicht nur das äußere, sondern auch ein lokales Magnetfeld erfährt. Über die Spin-Bahn-Kopplung hängt dieser *g*-Faktor auch von der Größe des Kerns ab, an den dieses gebunden ist.

$$g = \frac{h \cdot v}{\mu_B \cdot B_0} = 0.7145 \cdot \frac{v}{B_0} \qquad \text{Gleichung 8}$$

Mit h = Plancksches Wirkungsquantum, v = Frequenz, μ_B = Bohrsches Magneton und B_0 = äußeres Magnetfeld

Die Wechselwirkungen des Elektronenspins des ungepaarten Elektrons mit anderen Elektronenspins von weiteren ungepaarten Elektronen sowie mit den Kernspins von NMR-aktiven Kernen resultieren im sogenannten Hyperfeinkopplungsmuster. Aus diesem Hyperfeinkopplungsmuster kann dadurch entnommen werden, welche Kerne sich in der Nähe des ungepaarten Elektrons befinden. Das Aufspaltungsmuster resultiert dabei aus dem Zusammenspiel des Kernspins des koppelnden Kerns I und der Anzahl der Kerne n. Die Linienanzahl pro koppelndem Kernspin berechnet sich nach Gleichung 9.

$$N = 2\,I\,n + 1 \qquad \text{Gleichung 9}$$

Mit I = Kernspin und n = Anzahl der Kerne aus der Menge der natürlichen Zahlen

3.1.4 Literaturübersicht zur quantenchemischen Betrachtung der (Anti-) Aromatizität durch Berechnung der NICS-Werte[39,40,41]

Um eine Bewertung der Aromatizität bzw. Antiaromatizität eines Systems zu treffen, können verschiedene Methoden verwendet werden. Dazu sollen zuerst die entsprechenden klassischen Anforderungen an ein aromatisches bzw. antiaromatisches System nach Hückel wiedergeben werden. Dabei ist die Aromatizität gegeben, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt werden:

- Das π-konjugierte System besitzt **4n+2-π-Elektronen** (Hückel-Regel) (mit n gewählt aus den natürlichen Zahlen).
- Es handelt sich um ein **cyclisches System**.
- Das System muss annähernd **planar** sein, sodass ein **durchgehend konjugierter Ring** an parallelen p-Orbitalen von trigonalen sp^2- (auch in Ausnahmefällen linearen sp-) hybridisierten Atomen existiert, wodurch die π-Elektronen interagieren können.

Dabei kommt es durch die Delokalisierung, als gleichmäßige Verteilung der Elektronendichte über das Zusammenspiel der σ- und π-Bindungen, zu einer Energieabsenkung, der sogenannten Resonanzstabilisierung. Hinsichtlich der Antiaromatizität sind die gleichen Kriterien zu erfüllen, mit der Änderung, dass das π-konjugierte System **4n-π-Elektronen** aufweisen muss. Die cyclische Delokalisierung dieser um zwei reduzierten Anzahl an π-Elektronen führt gegenteiliger Weise zu einer energetischen Destabilisierung, weshalb Antiaromaten selten stabile Systeme bilden und natürlicherweise nur vereinzelt auftreten. Über Hückels Forschung hinaus wurden historisch nachfolgend weichere Kriterien gefunden, die final in keiner präzisen quantitativen Definition der Aromatizität enden. Dabei wurden Grenzfälle mit anteilig aromatischem Charakter gefunden, weshalb heutzutage eher eine Deskription der Ausprägung der Aromatizität auf einer fließenden Skala getroffen wird. Die heute betrachteten Kriterien für Aromatizität sind hauptsächlich:

- Struktur des Systems: Häufig erfolgt eine **planare** Ausrichtung des Systems mit einer **Angleichung der Bindungslängen**
- Energie des Systems: Es resultiert eine **erhöhte Stabilität**.
- Chemische Reaktivität: Diese Systeme weisen eine **verringerte Reaktivität** auf, und wenn, dann gehen diese häufig elektrophile (aromatische) Substitutionen ein.
- Magnetische Eigenschaften: Veränderte **magnetische Eigenschaften**, wie beispielsweise die geänderte chemische Verschiebung oder magnetische Suszeptibilität.

Als einfaches, zur Identifikation der Aromatizität, herangezogenes Kriterium werden häufig die magnetischen Eigenschaften untersucht, da diese zumeist einfach identifizierbar sind. Dabei kann beispielsweise in NMR-Experimenten der elektronische Ringstrom, der aus der Delokalisierung der Elektronen resultiert, nachgewiesen werden (Abbildung 15).

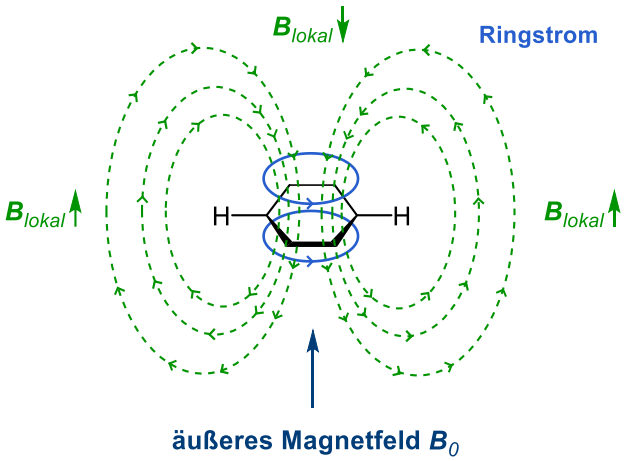


Abbildung 15: Beispielhaft am Benzol gezeigte Magnetfelder im NMR-Experiment: Das angelegte äußere Magnetfeld B_0 und das durch den π-Ringstrom (blau) über und unter dem σ-Gerüst induzierte Magnetfeld bestimmen zusammen das lokale Magnetfeld B_{lokal}.

Dieser Ringstrom induziert ein eigenes Magnetfeld, welches dem äußeren Magnetfeld B_0 des NMR-Experimentes entweder gleich- oder entgegengerichtet ist. Dabei erfahren Kerne, die innerhalb bzw. außerhalb des Ringstroms liegen, ein unterschiedliches lokales Magnetfeld B_{lokal} und damit eine unterschiedliche Abschirmung. Bei Aromaten tritt ein diamagnetischer bzw. diatroper Ringstrom auf, weshalb die inneren Atomkerne stärker und die äußeren Atomkerne weniger abgeschirmt werden. Dies resultiert durch das kleinere Nettomagnetfeld durch eine wechselseitige Ausrichtung der Magnetfelder für die inneren Atomkerne und dem größeren Nettomagnetfeld durch eine gleichgerichtete Ausrichtung der Magnetfelder für die äußeren Atomkerne. Diese Effekte korrelieren dabei mit der Nähe zum Ring, weshalb sie mit zunehmendem Abstand r zum Ring rasch abnehmen. Für Antiaromaten mit paramagnetischem bzw. paratropem Ringstrom tritt invertiertes Verhalten auf. Basierend auf diesem Prinzip lässt außerdem eine quantenmechanische Berechnung der Tensorkomponenten der magnetischen Abschirmung eine vergleichbar einfache Einschätzung der (Anti-)Aromatizität zu. Dies ist besonders hilfreich, wenn an dem zu untersuchenden Ring keine NMR-aktiven Kerne angebunden sind, die in ihrer chemischen Verschiebung beeinflusst werden können, wodurch eine experimentelle Untersuchung nicht erfolgen kann. Dabei führte Schleyer 1996 die sogenannten *nucleus-independent chemical shifts* (NICS) ein, die die magnetische Abschirmung von virtuellen Geisteratomen beschreiben. Dazu wird ein solches Geisteratom jeweils im Zentrum des zu untersuchenden Rings in der direkten Ringebene platziert. Anschließend wird beispielsweise mittels der *gage-independent atomic orbital* (GIAO)-Methode ihr sogenannter NICS(0)$_{iso}$-Wert als der mit -1 multiplizierte Wert der isotropen Abschirmung, welcher sich als Mittelwert aller Tensorkomponenten der magnetischen Abschirmung manifestiert, gewonnen.[42] Dabei resultiert neben der Betrachtung der gewünschten π-Anteile auch ein nicht vernachlässigbarer Einfluss des σ-Gerüstes. Da bedingt durch die Geometrie der π-Orbitale die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ~ 1 Å entfernt von der Ringebene auftritt, wird die Methode um Geisteratome ergänzt, die jeweils ein Ångström über und unter dem Ringzentrum liegen (NICS(1/$-$1)$_{iso}$). Sind diese NICS$_{iso}$-Werte (NICS(0)$_{iso}$

und NICS(1/−1)$_{iso}$) nennenswert positiv, kann ein antiaromatisches System geschlussfolgert werden, wohingegen signifikant negative Werte ein aromatisches System identifizieren.

Weiterentwicklungen dieser Methode von Schleyer selbst sowie von Stanger können zudem für eine tiefergehende Analyse herangezogen werden. Ihren Methoden liegt eine Betrachtung der nicht isotropen Abschirmung durch gesonderte Betrachtung der Tensorkomponenten der verschiedenen Ordinaten zugrunde. Die Ausrichtung des untersuchten π-Ringsystems muss dabei mit dem σ-Gerüst in der xy-Ebene erfolgen, wobei das Geisteratom im Ordinatenursprung moduliert wird. Somit verläuft die Ausrichtung des äußeren Magnetfelds B_0 und das durch den Ringstrom induzierte lokale Magnetfeld B_{lokal} entlang der z-Achse. Schleyer zeigte 2003, dass die Betrachtung der isolierten zz-Tensorkomponente der magnetischen Abschirmung (σ_{zz}), welcher mit −1 multipliziert dem NICS$_{zz}$-Wert entspricht, begründet durch die bessere Korrelation mit der aromatischen Stabilisierungsenergie, eine gesteigerte Aussagekraft über die (Anti-)Aromatizität des Systems trägt. Für diese NICS$_{zz}$-Werte gilt analog zu den NICS$_{iso}$-Werten der isotropen Abschirmung ein positiver Wert als Charakteristikum eines paratropen Ringstroms (Antiaromat) bzw. ein negativer Wert als Indikator eines diatropen Ringstroms (Aromat). Anknüpfend etablierte Stanger 2005 den sogenannten NICS-Scan als eine rechnerische Modulation der Geisteratome in einem Abstand zur Ringebene r von beispielsweise 0.0 bis 5.0 Å in Intervallen von 0.1 Å in der z-Ordinate. Dazu muss die Orientierung des zu untersuchenden Systems wie vorangehend beschrieben beibehalten werden. Es erfolgt die Aufspaltung der NICS$_{iso}$-Komponente in ihre NICS$_{in\text{-}plane}$- und NICS$_{out\text{-}of\text{-}plane}$-Beiträge, die sich über die xx-, yy- und zz-Tensorkomponenten ($\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$) ergeben. Der NICS$_{in\text{-}plane}$-Beitrag ergibt sich dabei als $-\frac{1}{3}\ (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$ und die NICS$_{out\text{-}of\text{-}plane}$-Komponente als $-\frac{1}{3}\ \sigma_{zz}$. Diese Methode besticht durch die Möglichkeit neben der Bewertung der absoluten NICS$_{iso}$- bzw. NICS$_{zz}$-Werte den Kurvenverlauf der drei Größen als Kriterium der (Anti-)Aromatizität heranzuziehen. Dabei ist der Kurvenverlauf für aromatische, antiaromatische und nicht aromatische Systeme hinsichtlich der *in-plane*-Komponente grundlegend vergleichbar, wohingegen die Kurven der NICS$_{iso}$-Werte sowie ihrer *out-of-plane*-Komponente folgende signifikante Unterschiede aufweisen:

- Aromatizität: Die NICS$_{iso}$-Werte sollten negativ sein. Dabei sind diese größtenteils von der *out-of-plane*-Komponente bestimmt. Beide Kurven sollten dementsprechend ein stark negatives Minimum bei ∼ 1.0 Å aufweisen.
- Antiaromatizität: Die NICS$_{iso}$-Werte sollten positiv sein und mit dem steigenden Abstand zur Ringebene r abfallen. Dabei sind sie größtenteils von der *out-of-plane*-Komponente definiert. Dementsprechend weist die *out-of-plane*-Komponente deutlich ausgeprägt positive Werte auf, die bei der Lage des Geisteratoms in der Ebene am größten sind und mit steigender Entfernung fallen.

- Nichtaromatizität: Die $NICS_{iso}$-Werte sollten klein und gleichermaßen von der *in-plane*- und *out-of-plane*-Komponente bestimmt sein.

3.2 Literaturübersicht zu anellierten 1,4-Thiazin-basierten *S,N*-Heteroacenen

Phenothiazine, als *S,N*-Heterotriacene, erfahren seit Jahrzehnten eine Anwendung in der Pharmakologie als Neuroleptikum, Antihistaminikum und Sedativum.[43] Zur potentiellen Erweiterung des Wirkspektrums und Verstärkung der Wirksamkeit entwickelte Grol die heterocyclisch-topologen Dithieno[1,4]thiazine (DTT), die ihre Verwandtschaft im zugrundeliegenden Strukturmotiv eines 1,4-Thiazins zeigen.[44] Im Rahmen der Entdeckung und des Aufschwungs der Organischen Elektronik wurden Phenothiazine auch in diesem Kontext entdeckt, wobei sie hier heute ein verbreitetes, etabliertes Strukturmotiv darstellen.[4,45] Diese Anwendung basiert dabei auf ihrer einfachen Oxidierbarkeit mit niedrigen ersten Redoxpotentialen $E_0^{0/+1}$ und den dabei entstehenden äußerst stabilen Radikalkationen. Hierbei muss stetig über die nötigen Anforderungen für die Einsetzbarkeit nachgedacht werden. Im Gedanken einer Weiterentwicklung des Phenothiazins als optimierter Lochleiter landete Dostert ebenso bei den DTT. Diese durch formale doppelte Thieno-Substitution entspringenden DTT sollten theoretisch als verbesserte Lochleiter wirken, da sowohl eine gesteigerte Polarisierbarkeit durch die Inkorporation der Schwefelatome als auch eine erhöhte Elektronendichte durch die gleichbleibende π-Elektronenanzahl bei einer gleichzeitig verringerten Ringgröße resultieren sollte.[46,47] Das Wissen um höhere Lochleiterbeweglichkeiten von Oligothiophenen durch die Einführung von terminalen Benzo[*b*]thiophenen sowie das Anstreben der Vergrößerung des π-Systems ließen Schneeweis schließlich die Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine (BBTT) entwickeln. Die formale zweifache Thieno-Insertion in das Phenothiazin bzw. Benzo-Anellierung der DTT resultiert in diesen expandierten strukturverwandten *S,N*-Heteropentacenen (Abbildung 16).[25]

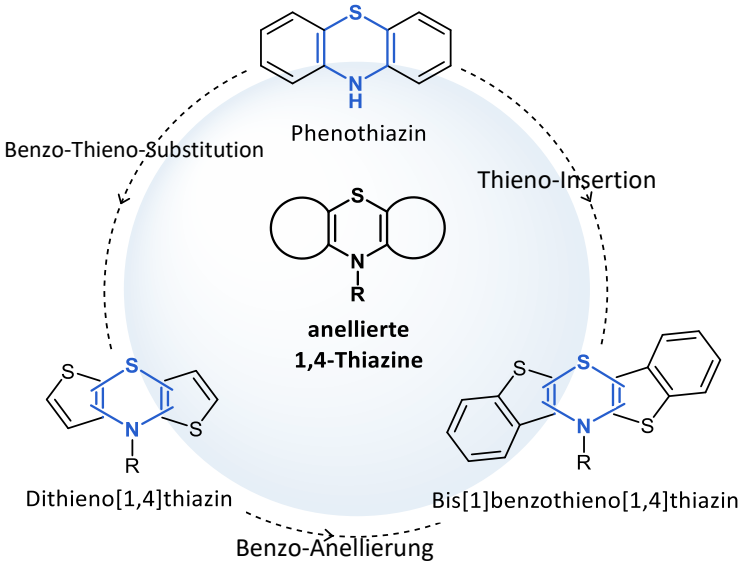


Abbildung 16: Übersicht über ausgewählte anellierte 1,4-Thiazine: Die Weiterentwicklung des Phenothiazins zu den strukturverwandten Dithieno[1,4]thiazinen (DTT) und Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen (BBTT).

Die Betrachtung der DTT offenbart sechs mögliche Konstitutionsisomere, wohingegen für die expandierten BBTT nur drei Konstitutionsisomere denkbar sind (Abbildung 17). Die Unterschiede ergeben sich dabei durch die Anellierungsmodi der Thiophene. Die vereinfachenden Präfixe *syn*, *exo*

und *anti* kennzeichnen die jeweilige Orientierungstopologie des anellierten Thiophen-Schwefelatoms gegenüber dem zentralen Thiazin-Schwefelatom.

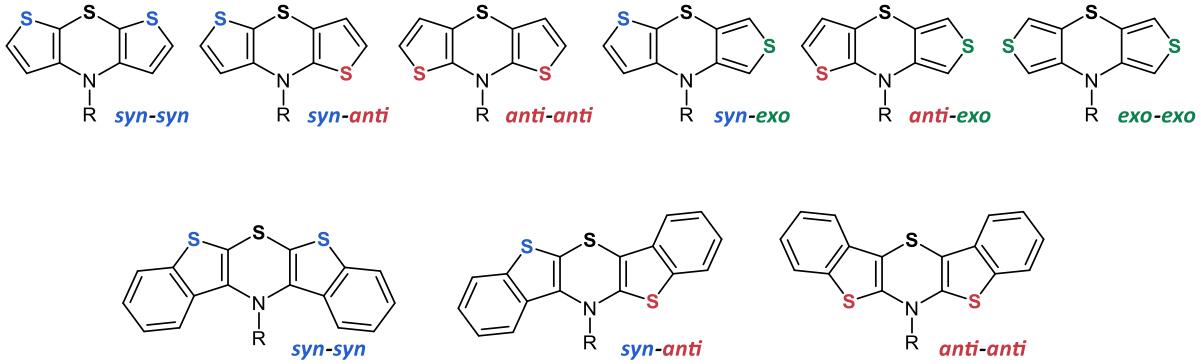
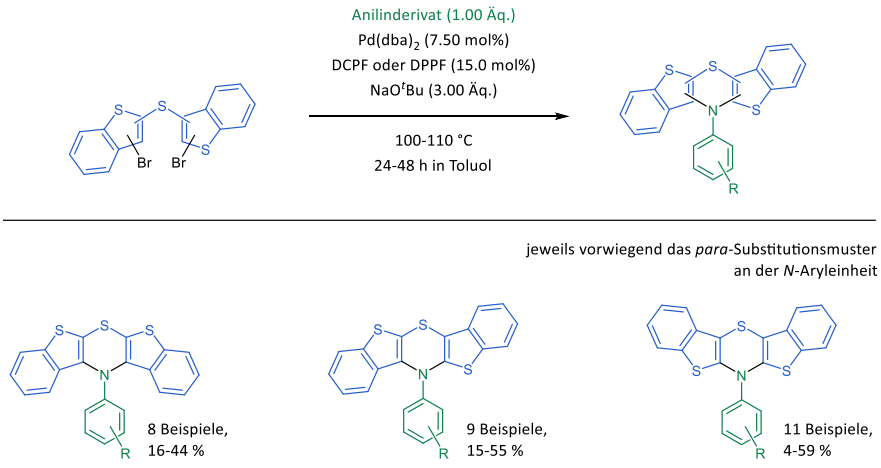


Abbildung 17: Konstitutionsisomere der DTT und BBTT durch eine unterschiedliche Orientierung der Schwefelatome in (Benzo)Thieno-anellierten 1,4-Thiazinen.

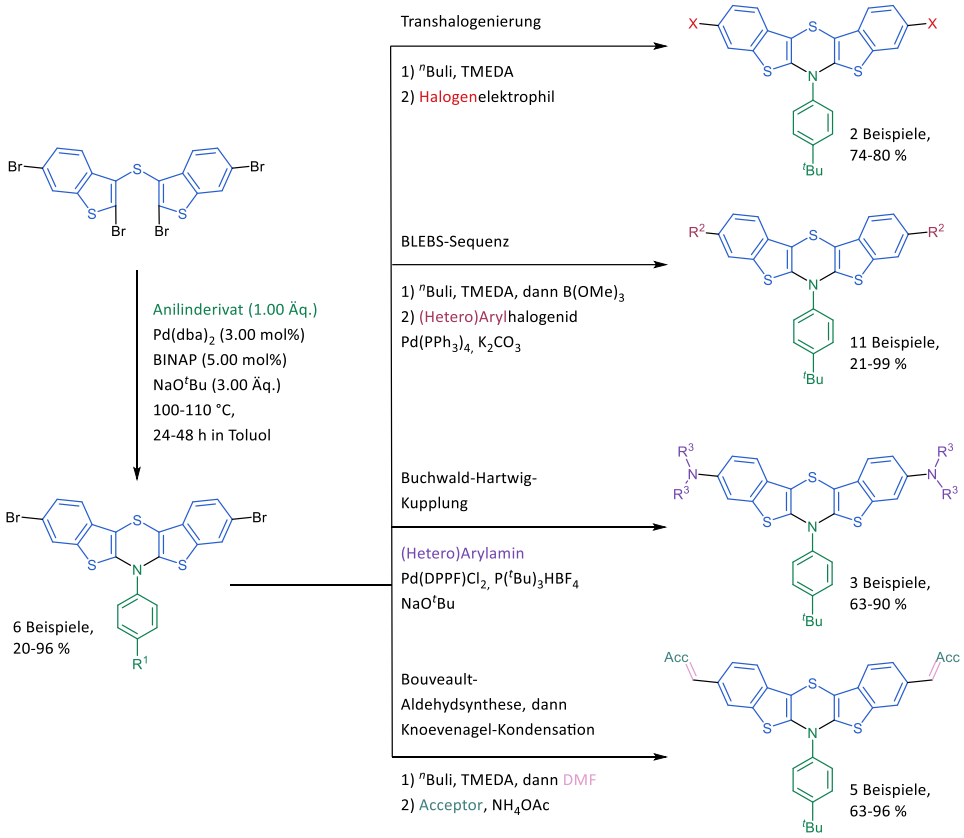
Da sich diese Arbeit vorwiegend mit den BBTT, insbesondere den *anti-anti*-BBTT, befasst, soll an dieser Stelle einzig ihre Syntheseroute ausführlich vorgestellt werden. Diese fußt konzeptionell auf der von Dostert entwickelten diversitätsorientierten Syntheseroute zum Zugang zu *syn-syn-N*-substituierten-Phenyl-DTT durch Buchwald-Hartwig-Kupplung eines Dibromthiophensulfans mit einem primären Amin. Unter Variation des Sulfans gelang Schneeweis analog die Synthese aller drei Regioisomere der BBTT. Selektiv wurde die Abfolge einer inter- und intramolekularen Buchwald-Hartwig-Kupplung mit einem variablen Anilin zum Aufbau der *N*-Phenyl-BBTT genutzt (Schema 2).



Schema 2: Selektive Synthese der regioisomeren *N*-substituierten-Phenyl-BBTT.

Die Konstitution des BBTT-Grundgerüstes wird dabei durch das respektive dibromierte Sulfan festgelegt. Ebenso bestimmt die Wahl des Liganden die Selektivität der Reaktion, da unter Insertion des Palladiumkatalysators in eine der Kohlenstoff-Schwefelbindungen eine Inversion der anellierten Benzo[*b*]thiophene erfolgen kann. Eine Selektivität von über 99 % unter Ausbleiben dieser Inversion kann durch Verwendung von 1,1'-Bis(dicyclohexylphosphano)ferrocen (DCPF) für das *syn-syn*- und *syn-anti*-Regioisomer und 1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen (DPPF) für das *anti-anti*-Regioisomer als Ligand forciert werden. Während *syn-syn*-BBTT sich durch eine Abwesenheit von Farbigkeit und Lumineszenz auszeichnen, kann unter Umkehr von einem der anellierten Benzo[*b*]thiophene für die

syn-anti-BBTT eine schwache Lumineszenz induziert werden. Einhergehend mit einer gänzlichen Inversion beider anellierten Benzo[*b*]thiophene werden mit den *anti-anti*-BBTT sogar intensive Chromophore mit einer ausgeprägten Lumineszenz ($\Phi_F \leq 0.20$) erhalten.[25] Ein Konzept der funktionellen Chromophorenerweiterung entwickelte Berens für *anti-anti*-BBTT durch eine Substitution in der 3- und 9-Position des BBTT-Grundgerüstes (Schema 3). Dabei wurde die etablierte Syntheseroute über eine Buchwald-Hartwig-Aminierung zum Aufbau des BBTT-Grundgerüstes beibehalten, bevor verschiedene Funktionalisierungsreaktionen angeschlossen wurden. Letztere bedienten sich zwei Bromsubstituenten in der 3- und 9-Position des BBTT-Grundgerüstes, welche durch bereits über das entsprechende Sulfan in der Buchwald-Hartwig-Aminierung eingebracht wurden.



Schema 3: Selektive Synthese von *anti-anti-N-para*-substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT mit nachfolgender Funktionalisierung.[48]

Nach erfolgreicher Etablierung der Synthese des tetrabromierten Sulfans erfolgte die Buchwald-Hartwig-Kupplung zwischen der 2,2‘-Position dieses Sulfans mit variablen, häufig elektronenreichen *para*-substituierten Anilinen. Die selektive Kupplung zu den *anti-anti*-3,9-dibromierten-BBTT erfolgte dabei durch BINAP als Ligand. Eine nachfolgende Funktionalisierung unter Adressierung der 3- und 9-Position gelang durch gängige übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen (Brom-Lithium-Austausch-Borylierung-Suzuki-Kupplungs (BLEBS) Sequenz und Buchwald-Hartwig-Kupplung). Transformationen durch Transhalogenierung oder eine Aldehydsynthese mit nachfolgender Knoevenagel-Kondensation waren ebenso erfolgreich. Dabei übertrafen die am Grundgerüst funktionalisierten *anti-anti*-3,9-dibromierten-BBTT ihre Vorgänger durch gesteigerte Fluoreszenzquantenausbeuten ($\Phi_F \leq 0.40$) sowie eine ausgeprägte Rotverschiebung der Absorption durch Ausbilden von *push-pull*-

Donor-Acceptor-Konjugaten signifikant. Solche interessanten photophysikalischen Charakteristika als ausgeprägte Chromophore und Luminophore überzeugten schon bei Phenothiazinen hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in ausgewählten Feldern der Organischen Elektronik. Vielmehr treten Phenothiazine aber aufgrund ihrer ausgeprägten Donorcharakteristika bedingt durch eine erhöhte Elektronendichte und Polarisierbarkeit durch die inkorporierten Heteroatome als potente Halbleiter in Erscheinung. Ihre Identität als zweistufige Redoxsysteme nach Weitz-Typ resultiert in resonanzstabilisierten Lochleitern mit inhärent sehr stabilen Radikalkationen als leitende Dotierungsspezies. Diese elektronischen Charakteristika resultieren partiell aus der eigentümlichen 4n-π-Elektronenanzahl des zentralen 1,4-Thiazins, die bei einer gleichzeitigen planaren Geometrie einen Antiaromaten nach Hückel-Klassifizierung bedingen würde. Mit einer Faltung entlang der *S-N*-Achse ergibt sich durch die Vermeidung der Antiaromatizität eine energetisch günstigere gewinkelte Konformation, die sogenannte *butterfly*-Struktur. Dementsprechend werden die beiden Anellanten auch als Flügel bezeichnet. [49] Im Rahmen dieser Arbeit werden zusätzlich die Räume zwischen den Flügeln basierend auf ihrer Größe als über bzw. unter dem Grundgerüst bezeichnet. Dabei wird der kleinere Raum zwischen den Flügeln, in welchem analog zu Abbildung 18 der Faltungswinkel φ gemessen wird, als der Raum unter dem Grundgerüst definiert.

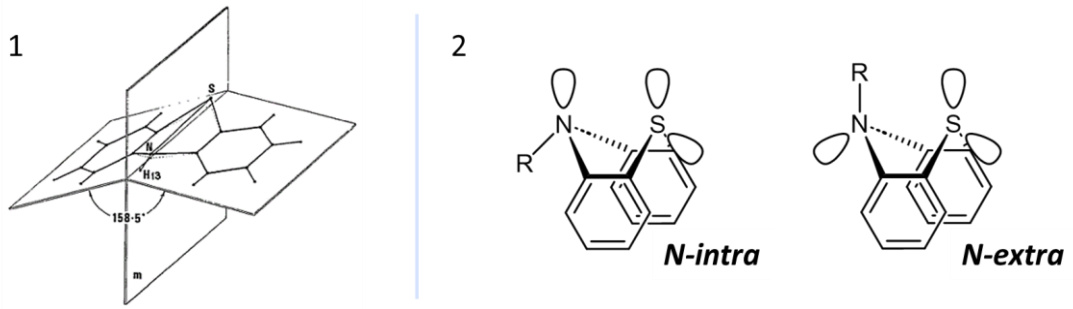


Abbildung 18: 1) Graphische Darstellung der gewinkelten Struktur der Phenothiazine (Die Abbildung ist Referenz 49 entnommen und durch mich in diese Abbildung eingearbeitet worden. Abbildungen aus Referenz 49 dürfen mit Genehmigung der International Union of Crystallography verwendet und verändert werden.).[49] 2) Graphische Darstellung der zwei möglichen Konformere in der *N-intra*- und *N-extra*-Konformation.[50]

Einhergehend mit dieser Faltung werden durch die resultierende sp^3-Hybridisierung des Stickstoffatoms zwei Konformationen möglich, die mit den Präfixen *N-extra*, bei einer axialen Lage des Substituenten, und *N-intra*, bei einer äquatorialen Lage des Substituenten, konnotiert sind. [50,51] Durch das gemeinsam zugrundeliegende 1,4-Thiazin sollten diese Charakteristika auf die verwandten *S,N*-Heteroacene der DTT und BBTT übertragbar sein. Dies wurde kristallstrukturanalytisch für beide Substanzklassen nachgewiesen.[36,46,52,53] Für die BBTT kann die Bevorzugung der *N-intra*-Konformation im Kristall für das *anti-anti*-Regioisomer als Alleinstellungsmerkmal gegenüber den anderen Regioisomeren betrachtet werden. Das *syn-syn*- und das *syn-anti*-Regioisomer liegen aufgrund von stark repulsiven intramolekularen Wechselwirkungen der Flügel mit dem *N*-Arylsubstituenten in der *N-intra*-Konformation fast ganzheitlich in der *N-extra*-Konformation vor. Dabei zeigen ausgewählte Derivate der *anti-anti*-BBTT erstaunlicherweise keine klassische gefaltete

butterfly-Struktur im Kristallverband, sondern stattdessen eine ausgeprägte Planarisierung mit maximalen Faltungswinkeln φ von ≥ 175°. Diese sind deshalb die ersten bekannten anellierten 1,4-Thiazine, die als antiaromatisch eingestuft werden können.[25]

Wie bereits beschrieben sind Phenothiazine reversibel leicht oxidierbar in einem zweistufigen Redoxsystem. Dies ist ebenso übertragbar auf die DTT und BBTT, die gleichermaßen eine reversible zweifache Oxidation zeigen.[28]

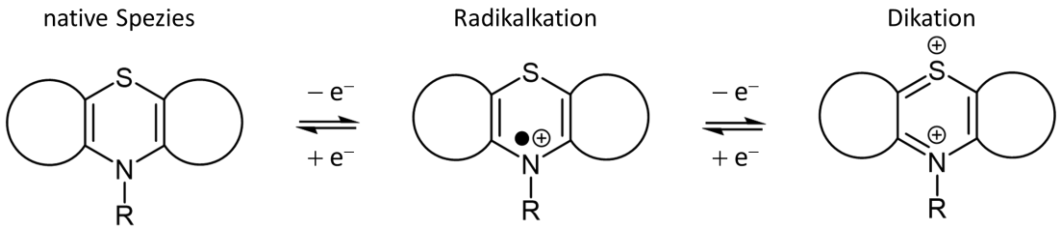


Abbildung 19: Vereinfachte Darstellung der zweifachen reversiblen Oxidation von anellierten 1,4-Thiazinen.

Durch zwei separierte Ein-Elektronenübergänge (*single electron transfer* (SET)) wird aus der nativen Spezies jeweils über ein stabiles Radikalkation das Dikation ausgebildet (Abbildung 19). Dabei ist eine Feineinstellung der Elektronenstruktur und somit der Redoxpotentiale E_0 möglich. Einerseits bestimmen der Donor- bzw. Acceptorcharakter der anknüpfenden Substituenten diese. Dabei ist die Substitution für das Phenothiazin, das *syn-syn*-DTT und die BBTT, neben der *N*-Substitution, zumeist auch in mindestens einer Position des Grundgerüstes untersucht.[17,18,53,54,55,56] Andererseits beeinflusst die Konnektivität des Grundgerüstes für die DTT und BBTT die Elektronenstruktur und somit auch die Redoxpotentiale E_0 signifikant. Der Vergleich der ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ der *N*-Phenyl-substituierten Derivate zeigt für das entsprechende Phenothiazin einen Wert von 282 mV gegenüber dem Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc$^{\bullet+}$) als Ankerpunkt (Abbildung 20).[55]

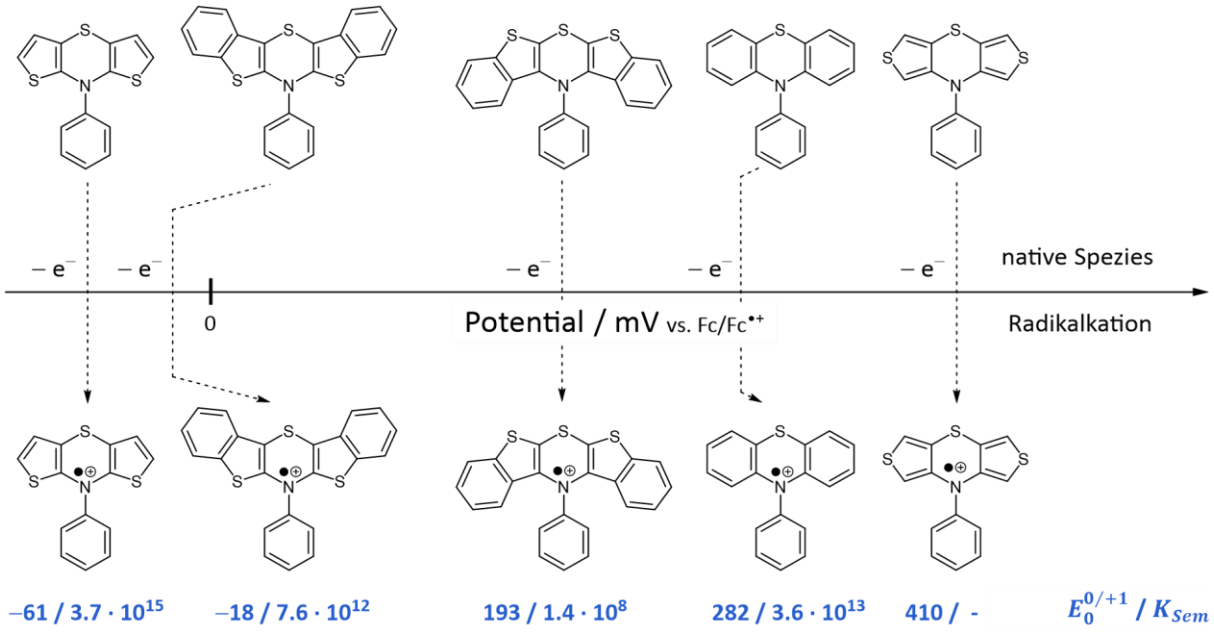
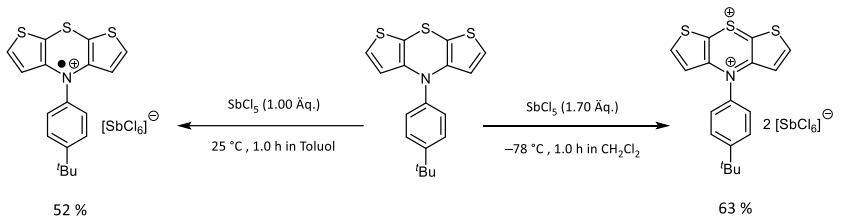


Abbildung 20: Relative Lage der ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ (vs. Fc/Fc$^{\bullet+}$ = 0.00 V) und Semichinonbildungskonstanten K_{Sem} ausgewählter anellierter *N*-Phenyl-1,4-thiazine. Dabei sind jeweils nur die Extrema hinsichtlich der ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ der Regioisomerere von DTT und BBTT gezeigt.

Verglichen decken die DTT abhängig ihrer Anellierungsmodi ein breites Redoxfenster einer stark kathodischen bis anodischen Verschiebung vom *anti-anti*- bis zum *exo-exo*-Derivat als Extrema ab.[57] Die BBTT weisen im Vergleich insgesamt geringere erste Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ auf, die einhergehend mit einer zunehmenden *anti*-Flügelinversion vom *syn-syn*- zum *syn-anti*- bis zum *anti-anti*-Regioisomer fortlaufend fallen.[53] Durch die Oxidation ermöglicht sich den 1,4-Thiazin-basierten Systemen die Planarisierung unter Maximierung des Faltungs- und *S-N-C*$_{Aryl}$-Winkels φ und β auf ~ 180°. Diese ist aufgrund der verstärkten π-Überlappung zwischen dem π-System des 1,4-Thiazins und der Flügel durch eine resultierende vergrößerte Resonanzstabilisierung vorteilhaft. Die Kristallstrukturanalyse identifiziert diese Geometrieänderung beispielsweise für das Hexachloroantimonat(V)salz des 10*H*-Phenothiazin-Radikalkations.[58] Untermauernde DFT-Rechnungen bestätigen dies und postulieren selbiges für die DTT und BBTT.[25,52] Die Dikationen erfüllen darüber hinaus die Hückel-Regel mit 4n+2-π-Elektronen und stellen dementsprechend Aromaten dar. Eine Abschätzung der Radikalkationenstabilität kann mittels der Semichinonbildungskonstante K_{Sem} erfolgen, die als Gleichgewichtskonstante der Komproportionierung der nativen Spezies und des Dikations zum Radikalkation aus den beiden Redoxpotentialen E_0 abgeleitet werden kann. Große Werte korrelieren dabei mit einer hohen thermodynamischen Stabilität. Für Phenothiazine und *syn-syn*-DTT wurden weiterhin eine ausgeprägte kinetische Persistenz über die Isolierung der Radikalkationen und Dikationen nachgewiesen.[52,58,59] Für das *syn-syn-N-para-*^{tert}Butylphenyl-DTT erfolgte ihre Synthese mit dem Oxidationsmittel Antimon(V)chlorid ausgehend von dem nativen neutralen DTT durch chemische Oxidation (Abbildung 21).[52]



52 % 63 %

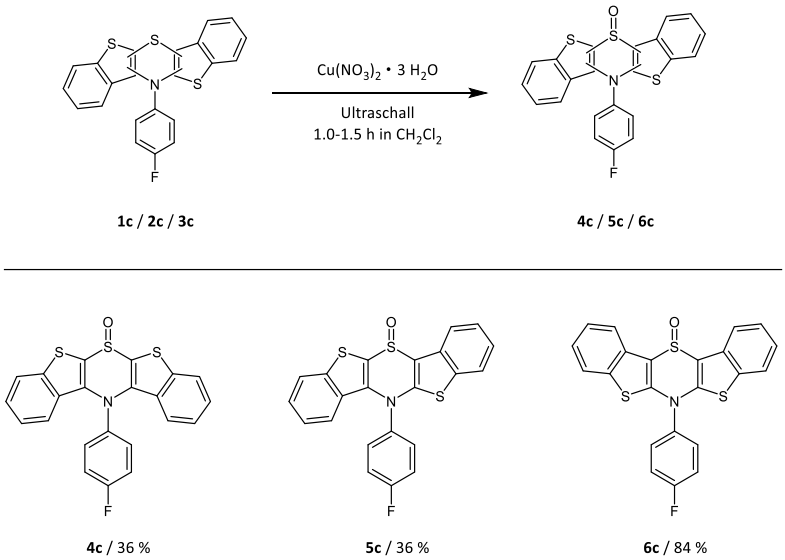
Abbildung 21: Reaktionsschema der Synthese der Hexachloroantimonat(V)salze des Radikalkations und Dikations des *syn-syn-N-para-*^{tert}Butylphenyl-DTT mit Antimon(V)chlorid.[52]

Die Charakterisierung des Radikalkationensalzes erfolgte mittels EPR-Spektroskopie und offenbart ein Hyperfeinkopplungsmuster von sechs Linien. Dabei resultiert dies aus der Kopplung des Elektronenspins des freien Elektrons mit dem Stickstoffkernspin in einem Triplett und der gleichzeitigen Kopplung dieses zu zwei äquidistanten Wasserstoffkernspins in einem Dublett.

3.3 Oxidationsprodukte der regioisomeren Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine: Sulfoxide, Radikalkationen und Dikationen

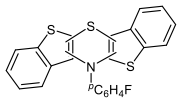
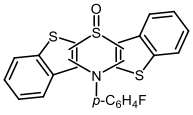
3.3.1 Synthese der Sulfoxide der BBTT

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die regioisomeren *N-para*-Fluorphenyl-BBTT (*syn-syn* (**1c**)*, syn-anti* (**2c**) und *anti-anti* (**3c**)) in die entsprechenden Sulfoxide (*syn-syn* (**4c**)*, syn-anti* (**5c**) und *anti-anti* (**6c**)) überführt, die am Schwefelatom des zentralen 1,4-Thiazins formal oxidiert sind (Schema 4, Tabelle 1). Analog zu Phenothiazinen wurden die Ausgangsverbindungen in Dichlormethan gelöst und mit Kupfer(II)nitrat-Trihydrat im Ultraschallbad zur Reaktion gebracht.[60]



Schema 4: Synthese der Sulfoxide des *syn-syn-*, *syn-anti-* und *anti-anti-N-para*-Fluorphenyl-BBTT **4c**, **5c** und **6c** durch Oxidation mit Kupfer(II)nitrat.

Tabelle 1: Syntheseangaben und isolierte Ausbeuten der Sulfoxide des *syn-syn-*, *syn-anti-* und *anti-anti-N-para*-Fluorphenyl-BBTT **4c**, **5c**, und **6c**.

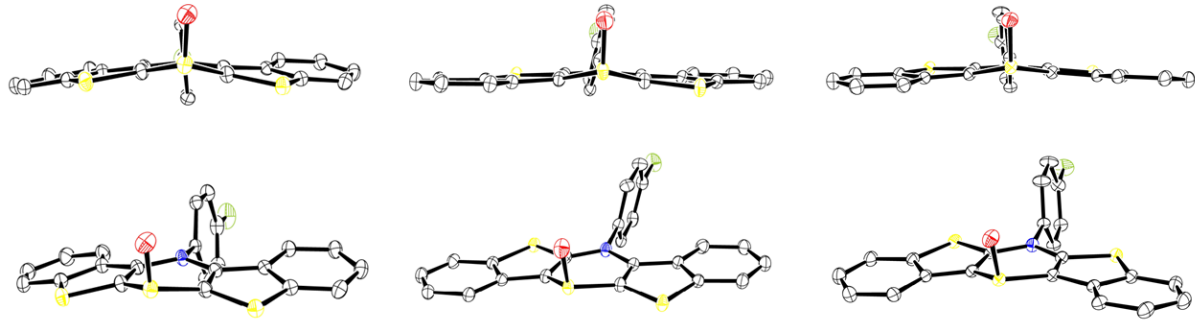
	**Ansatzgröße / mmol**	**$Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_20$ / mmol**		**Ausbeute / %**
syn-syn-BBTT (**1c**)	0.250	0.750	*syn-syn*-Sulfoxid (**4c**)	36
syn-anti-BBTT (**2c**)	0.250	0.750	*syn-anti*-Sulfoxid (**5c**)	36
anti-anti-BBTT (**3c**)	0.250	0.750	*anti-anti*-Sulfoxid (**6c**)	84

Die Zielverbindungen konnten nach Umkristallisation in Ethanol in Form von Einkristallen gewonnen werden. Dabei wurden isolierte Ausbeuten von 36 % (**4c**), 36 % (**5c**) und 84 % (**6c**) erzielt.

3.3.2 Strukturaufklärung der Sulfoxide der BBTT

3.3.2.1 Röntgenstrukturanalyse der Sulfoxide der BBTT

Die Identität der erhaltenen Sulfoxide (**4c**, **5c**, **6c**) wurde eindeutig über Einkristallstrukturanalyse nachgewiesen. Die asymmetrische Einheit weist für die Verbindungen **4c**, **5c** und **6c** jeweils ein Molekül auf (Abbildung 22).[61] Es konnte aufgeklärt werden, dass das Sulfoxid jeweils am zentralen 1,4-Thiazinring lokalisiert ist. Die Schwefelatome der anellierten Thiophene hingegen untergehen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keiner Oxidation zum Sulfoxid.



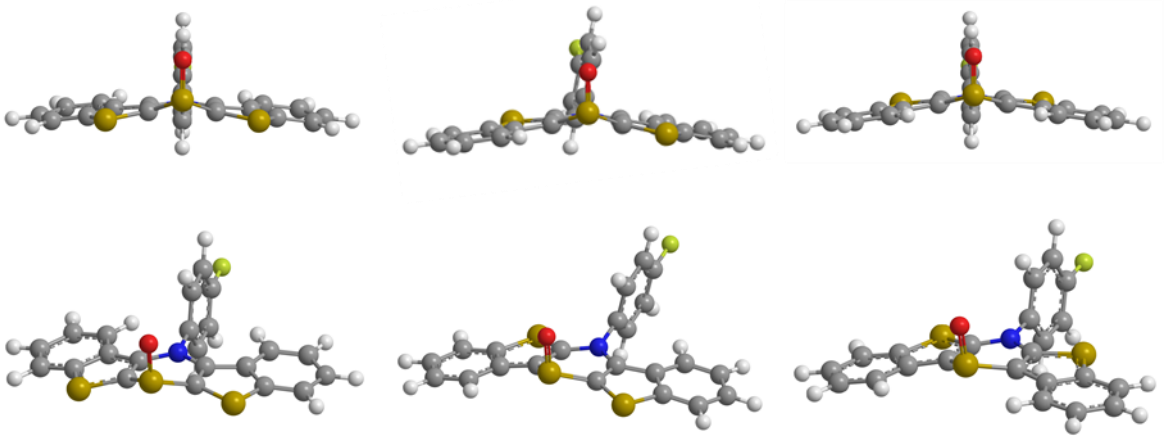
syn-syn (**4c**) *syn-anti* (**5c**) *anti-anti* (**6c**)

Abbildung 22: Kristallstrukturen der Sulfoxide der BBTT **4c**, **5c** und **6c** jeweils in der frontalen (oben) sowie seitlichen Ansicht (unten) in ihrer respektiven asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt, wobei alle Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet sind.[61]

Die Kristallstrukturen eröffnen hinsichtlich der Sauerstoffatome der Sulfoxide jeweils eine *S-extra*-Konformation, wohingegen die Substituenten an den Stickstoffatomen in der *N-intra*-Konformation vorliegen. Das Ausbilden der *S-extra*-Konformation ist dahingehend zu erwarten, da am zentralen sp^3-hybridisierten Schwefelatom der BBTT zwei freie Elektronenpaare zur Reaktion bereitstehen, die elektronisch nicht äquivalent sind. Das reaktivere Elektronenpaar sollte in dem Orbital sitzen, welches im Falle der Planarisierung durch direkte Konjugation mit den p-Orbitalen des restlichen 1,4-Thiazins Teil der Antiaromatizität ist. Dabei handelt es sich um das axial orientierte *S-extra*-Elektronenpaar. Das äquatorial ausgerichtete *S-intra*-Elektronenpaar hingegen ist durch fehlende π-Überlappung mit den p-Orbitalen des restlichen 1,4-Thiazins energetisch stabilisierter. Dementsprechend werden die *S-extra*-Sulfoxide der BBTT ausgebildet. Dies steht in Analogie mit Phenothiazinen (z.B. Sulfoxid von Levomepromazin und Chlorpromazin), für welche ebenso die *S-extra*-Konformere kristallstrukturanalytisch nachgewiesen wurden.[62] Durch die ausbleibende π-Überlappung des axial orientierten Orbitales des Schwefelatoms mit den p-Orbitalen des restlichen 1,4-Thiazins sowie das elektronenziehende Sauerstoffatom wird eine stärkere Planarisierung mit einer stärkeren Delokalisierung des BBTT-Grundgerüstes möglich. Dies wiederum resultiert experimentell in einer annähernd co-planaren Anordnung der Anellanten mit einem nahezu planaren 1,4-Thiazinkern. Dabei stehen die *N*-Arylsubstituenten annähernd orthogonal zum BBTT-Grundgerüst verdrillt sowie fast gänzlich in Verlängerung der *S-N*-Achse in einer modifizierten *N-intra*-Konformation. Verglichen mit den Ausgangsverbindungen **1c**, **2c** und **3c** ist diese *N-intra*-Konformation für das *anti-anti*-Sulfoxid **6c** aufgrund des wenig raum-

fordernden Anellierungsmusters des BBTT-Grundgerüstes erwartungsgemäß. Die Vergrößerung der Faltungswinkel φ für die Sulfoxide macht dies sogar noch wahrscheinlicher, da die sterische Hinderung zwischen den anellierten Benzo[*b*]thiophenen und dem *N*-Arylsubstituenten weiter abnimmt. Das *syn-syn*- und *syn-anti*-BBTT **1c** und **2c** als Ausgangsverbindungen hingegen zeigen bedingt durch die Repulsion der *syn*-anellierten Benzo[*b*]thiophene mit der *N*-Aryleinheit standardmäßig die *N-extra*-Konformation als Vorzugskonformation. Dies resultiert in einer deutlich ausgeprägteren Faltung.[25] Durch die Zunahme des Planarisierungsgrades der Sulfoxide, im Sinne der Vergrößerung der Faltungswinkel φ, kommt es auch hier zu einem Angleich des Raums über und unter dem BBTT-Grundgerüst, wodurch der Raum für den *N*-Arylsubstituenten maximiert wird. Die Auffaltung ist so ausgeprägt, dass hier die *N-intra*-Konformation auch für *syn-syn*- und *syn-anti*-Sulfoxide **4c** und **5c** durch verminderte Repulsion ermöglicht wird. Diese Art der Konformationsänderung durch Oxidation zum Sulfoxid ist ebenso für Phenothiazine in der Literatur am Beispiel der Sulfoxide von *N*-Monodesmethylchlorpromazin und Chlorpromazin beschrieben.[62]

Darüber hinaus wurde mittels quantenchemischen Rechnungen jeweils eine Geometrieoptimierung der Sulfoxide **4c**, **5c** und **6c** in der Gasphase durchgeführt.[63] Mit Gaussian 09[64] unter Verwendung des B3LYP-Funktionals[65] und des Basissatzes 6-311++G**[66] werden als bevorzugte Minimumstrukturen erwartungsgemäß ebenso die *N-intra*-, *S-extra*-Konformere postuliert (Abbildung 23, Tabelle 2). Damit untermauern die quantenchemischen Rechnungen die experimentellen Ergebnisse. Die Bestimmung der Minimumstrukturen der anderen Konformere blieb erfolglos, da keine entsprechenden Minima auf der Potentialhyperfläche gefunden wurden. Ebenso scheiterte ein Potentialscan unter Variation des Sulfoxidwinkels, der im Rahmen dieser Arbeit als der *N-S-O*-Winkel γ definiert wird.



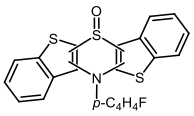
syn-syn (**4c**) *syn-anti* (**5c**) *anti-anti* (**6c**)

Abbildung 23: Berechnete Minimumstruktur der Sulfoxide der BBTT **4c**, **5c** und **6c** jeweils in der frontalen (oben) sowie seitlichen Ansicht (unten) (B3LYP/6-311++G**).

Unter Betrachtung der erhaltenen Minimumstrukturen wird eine stärkere Faltung der Moleküle besonders für die Sulfoxide **5c** und **6c** vorhergesagt, als diese im Kristallverband nachgewiesen wird. Für das *syn-syn*-Derivat **4c** steht zwar der berechnete Faltungswinkel φ in guter Übereinstimmung mit dem experimentell aufgefundenen Wert, der *S-N-*C_{Aryl}-Winkel β ist jedoch im Sinne einer stärker

gekippten Ausrichtung der *N*-Aryleinheit deutlich vergrößert. Eine Zunahme des Planarisierungsgrades durch Packungseffekte im Kristallverband kann dementsprechend angenommen werden, zudem dieses Phänomen bereits für die Ausgangsverbindungen **2c** und **3c** beobachtet wurde. Zur Quantifizierung der Konformation findet die von Schneeweis adaptierte Definition verschiedener Winkel Anwendung.[26] Die vergleichenden Faltungswinkel (φ), Torsionswinkel (α) und *S*-*N*-C_{Aryl}-Winkel (β) sowie der *N*-*S*-*O*-Winkel (γ) sind nachfolgend tabellarisch gelistet (Tabelle 2).

Tabelle 2: Kristallstrukturanalytisch sowie berechnete Winkel der Sulfoxide der BBTT **4c**, **5c**, **6c** sowie der entsprechenden BBTT **1c**, **2c**, **3c** (B3LYP/6-311++G**).



	Faltungswinkel / °	**Torsionswinkel / °**	***S*-*N*-C_{Aryl}- Winkel / °**	***N*-*S*-*O*-Winkel / °**
	φ	α	β	γ
syn-*syn*-Sulfoxid (**4c**) (exp.)	168.2	5.7	179.7	90.8
syn-*syn*-Sulfoxid (**4c**) (ber.)	168.1	0.0	165.6	99.7
syn-*anti*-Sulfoxid (**5c**) (exp.)	175.5	12.3	164.8	108.1
syn-*anti*-Sulfoxid (**5c**) (ber.)	159.5	11.8	130.8	120.8
anti-*anti*-Sulfoxid (**6c**) (exp.)	171.3	3.9	170.2	112.0
anti-*anti*-Sulfoxid (**6c**) (ber.)	159.5	0.0	167.9	102.7
syn-*syn*-BBTT (**1c**) (exp.)[26]	125.8	88.9	120.6	–
syn-*anti*-BBTT (**2c**) (exp.)[26]	166.0	34.3	136.5	–
anti-*anti*-BBTT (**3c**) (exp.)[26]	159.2 155.6	3.3 20.0	168.5 (Molekül I) 167.1 (Molekül II)	–

Die Sulfoxide der BBTT **4c**, **5c** und **6c** zeigen im Kristall Faltungswinkel φ zwischen 168.2 und 171.3° sowie *S*-*N*-C_{Aryl}-Winkel β zwischen 164.8 und 179.7° auf. Damit sind diese mit einem Anstieg von bis zu 34.0°, wie bereits beschrieben, zumeist stark vergrößert, wenn diese mit den entsprechenden Winkeln der berechneten Minimumstrukturen in der Gasphase verglichen werden. Zudem zeigen sie gemeinschaftlich Torsionswinkel α von $\sim 0°$ auf, was durch die Adaption der *N*-*intra*-Konformation bedingt ist. Die *N*-*S*-*O*-Winkel γ liegen zwischen 90.8 und 112.0°. Diese resultieren aus einer

experimentellen Ausrichtung der Sauerstoffatome der Sulfoxide zu den anknüpfenden Kohlenstoffatomen in einem Winkel nahe dem idealen Tetraederwinkel von 109.5°,[41] welcher mit der formal vorliegenden sp^3-Hybridisierung in Übereinstimmung steht.

Um ein besseres Verständnis dieser Induktion der verstärkten Planarisierung im Kristall zu erlangen, wurden die Kristallpackungen der Sulfoxide der BBTT **4c**, **5c** und **6c** hinsichtlich möglicher intermolekularer Wechselwirkungen untersucht. Dabei standen besonders starke π-π-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen im Vordergrund. Die über die Konformation des Einzelmoleküls hinausgehende Betrachtung der Kristallpackungsmuster offenbart für alle drei Regioisomere ein vergleichbares Bild.

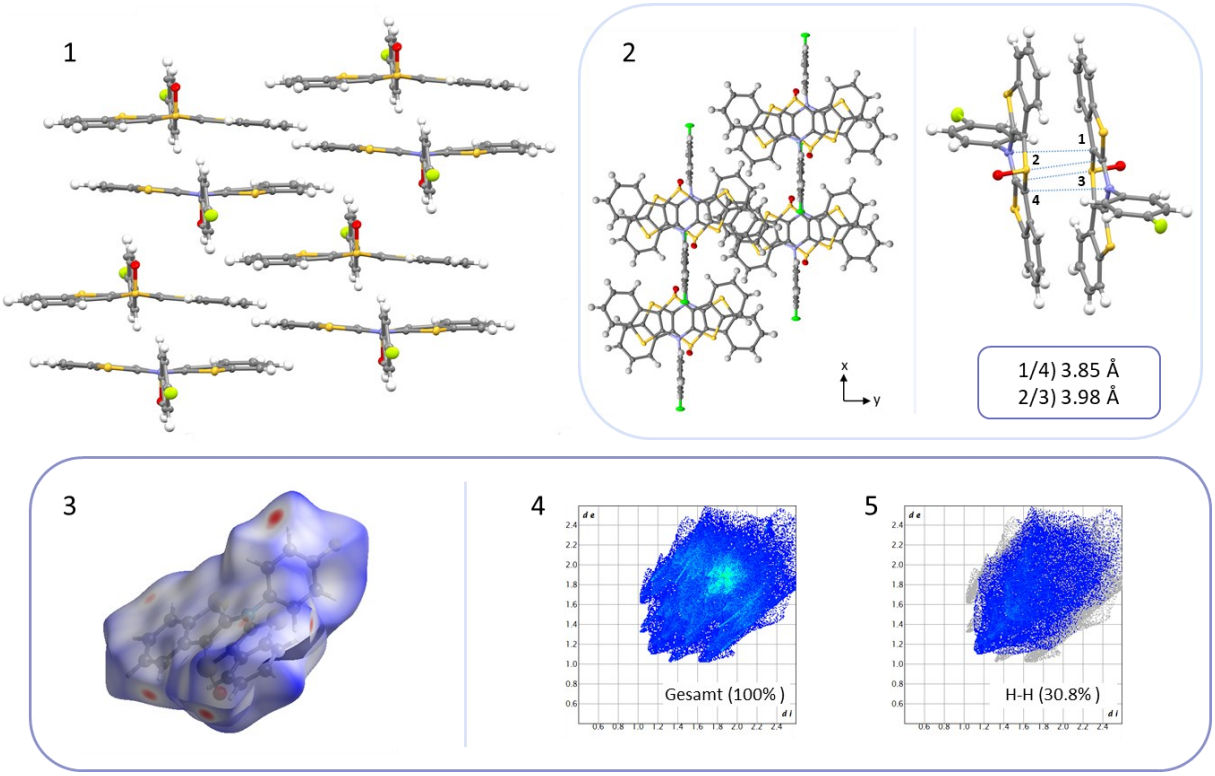


Abbildung 24: 1) Veranschaulichender Ausschnitt der Kristallpackung in der Seitenansicht des Sulfoxids **6c**. 2) Veranschaulichender Ausschnitt der Kristallpackung in der Aufsicht des Sulfoxids **6c** (links) sowie Illustration der Abstände zweier Moleküle von **6c** (rechts).[67] 3) Hirshfeld-Oberfläche des Sulfoxids **6c** mit den zugehörigen zweidimensionalen *fingerprint*-Diagrammen aller Gesamtkontakte (4) und der relativen H-H-Kontakte (5).[68]

Die Packungsmuster zeigen jeweils die Orientierung von zwei Einzelmolekülen mit ihren BBTT-Grundgerüsten zueinander. Diese Anordnung wird im Folgenden als paarweise bzw. gepaart beschrieben. Die Kristallpackung von **6c** ist in Abbildung 24 exemplarisch gezeigt. Ebenfalls wurden die intermolekularen Wechselwirkungen der supramolekularen Packung mithilfe des Programms CrystalExplorer durch Extraktion der Hirshfeld-Oberflächen und zugehörigen *fingerprint*-Diagrammen analysiert.[68] Die paarweise gepackten Einzelmoleküle sind wechselseitig zueinander ausgerichtet, sodass die *N*-Aryleinheiten um 180° gedreht zu gegenüberliegenden Seiten orientiert sind. Zudem sind die BBTT-Grundgerüste jeweils mit ihrer Unterseite, also der Seite des kleineren Raums zwischen den Flügeln, zueinander angeordnet. Für das Sulfoxid **6c** liegen die beiden Moleküle dabei nahezu mit einer gänzlichen Überlappung der BBTT-Grundgerüste in der Aufsicht vor, wobei eine geringe Verschiebung

in der selbstgewählten y-Ordinate vorhanden ist. Der Abstand dieser zwei Moleküle liegt bei ≤ 3.98 Å. Der größte Abstand wird dabei zwischen dem Schwefelatom des Sulfoxids des einen Einzelmoleküls und dem nächstgelegenen Kohlenstoffatom des 1,4-Thiazins des anderen Einzelmoleküls gemessen. Der geringste Abstand von 3.30 Å tritt hingegen zwischen einem der Kohlenstoffatome der *b*-Anellierungsseite des Benzo[*b*]thiophens des einen Einzelmoleküls und des Benzoanellanten des anderen Einzelmoleküls auf. Eine solche räumliche Annäherung über große Flächen der π-Systeme kann als erste mögliche Erklärung der induzierten Planarisierung im Kristall herangezogen werden. Die vertiefende Charakterisierung der intermolekularen Wechselwirkungen erfolgte mithilfe von illustrierenden Hirshfeld-Oberflächen. Diese kodieren die räumlichen Wechselwirkungen der Einzelmoleküle in der Kristallpackung zueinander über den normierten Kontaktabstand d_{norm} der Atome mittels eines Farbcodes. Tritt zwischen Atomen eine intermolekulare Annäherung kleiner als die Summe ihrer van-der-Waals-Radien auf, werden diese Kontakte auf der Oberfläche rot hervorgehoben. Sie können auch als *short contacts* betitelt werden. Intermolekulare Annäherungen nahe der Summe der van-der-Waals-Radien beteiligter Atome präsentieren eine weiße Einfärbung. Eine blaue Einfärbung hingegen repräsentiert intermolekulare Annäherungen deutlich größer als die Summe der van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome. Die *fingerprint*-Diagramme extrahieren dabei diese intermolekularen Wechselwirkungen als Auftragung des Abstandes der Hirshfeld-Oberfläche zum nächsten Kern außerhalb der Oberfläche (d_e) gegen den Abstand der Hirshfeld-Oberfläche zum nächsten Kern innerhalb der Oberfläche (d_i) in einer einfachen 2D-Auftragung. Dabei können neben dem Gesamtanteil aller Kontakte auch die selektierten Wechselwirkungen zwischen einzelnen Kernidentitäten extrahiert werden.[68,69] Für das Sulfoxid **6c** können einige nennenswerte Kontakte zweier Kerne unterhalb der Summe ihrer van-der-Waals-Radien aufgedeckt werden (Abbildung 25).

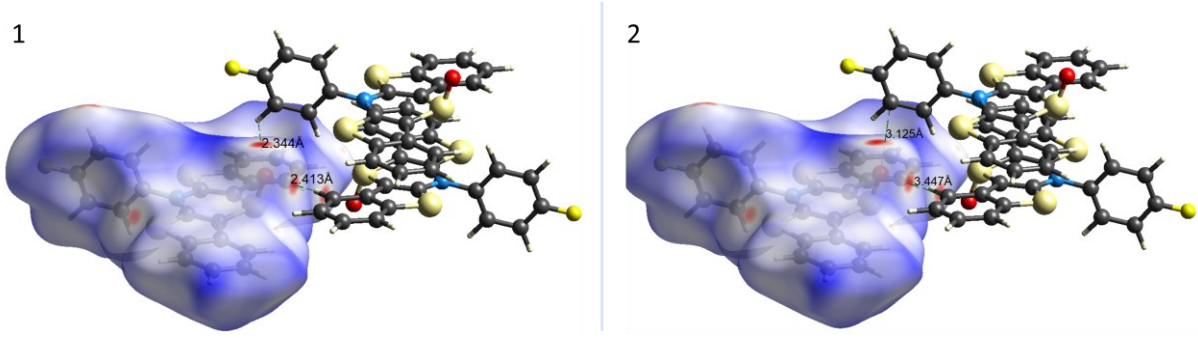
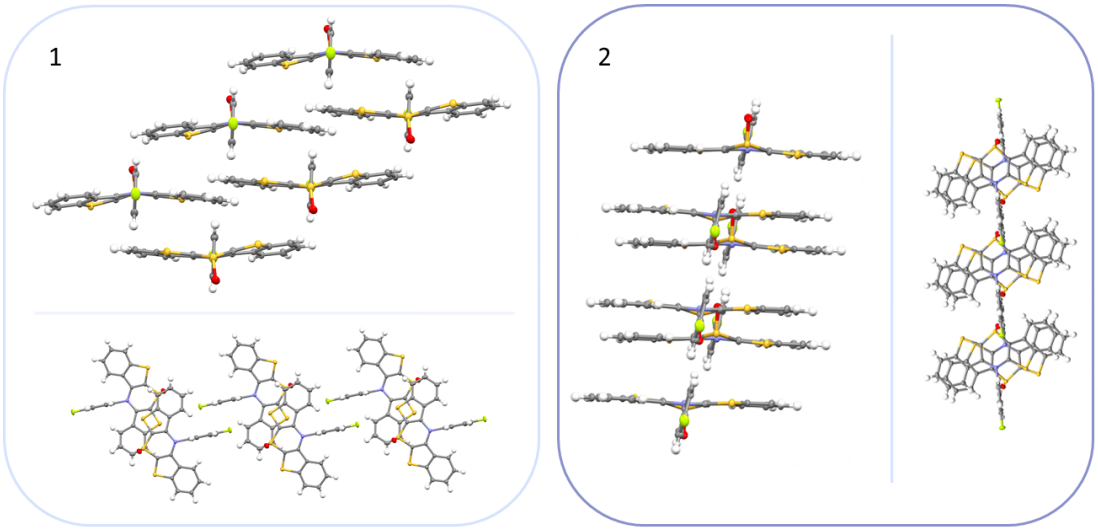


Abbildung 25: Graphische Darstellung der kürzesten O-H- (1) und C-O-Kontakte (2) zwischen zwei unterschiedlichen Paaren in der Kristallpackung des Sulfoxids **6c**.[68]

Diese resultieren vorwiegend aus der räumlichen Annäherung, als *short contacts,* zwischen den arylischen Wasserstoffkernen unterschiedlicher Paare zueinander. Diese werden sowohl anhand der roten Flächen in der Hirshfeld-Oberfläche als auch durch den großen Anteil der H-H-Kontakte an den Gesamtkontakten des zugehörigen *fingerprint*-Diagrammes niedergespielt. Ebenso treten *short contacts* im Bereich des Sauerstoffatoms des Sulfoxids auf. Dabei kommt es zur Annäherung des Sauerstoffatoms an einzelne Wasserstoffatome eines benachbarten Paares. Einerseits tritt ein *short*

contact zu einem Wasserstoffatom des *N*-Arylsubstituenten des gleichseitig ausgerichteten Einzelmoleküls auf. Andererseits findet ebenso ein *short contact* zu einem Wasserstoffatom des Benzoanellanten des BBTT-Grundgerüstes mit dem wechselseitig ausgerichteten Einzelmolekül des Paares statt. Auch wenn die intermolekularen Abstände von 2.344 Å (O-H) und 3.125 Å (O-C) sowie 2.413 Å (O-H) und 3.447 Å (O-C) im akzeptablen Bereich von schwächeren nicht-konventionellen Wasserstoffbrücken mit einer arylischen C-H-Gruppe als Donor liegen, kann das Auftreten von Wasserstoffbrücken anhand der Anordnung der Einzelmoleküle zueinander nicht angenommen werden. Das durch die sp^2-Hybridisierung am Sauerstoffatom resultierende freie Elektronenpaar ist jeweils nicht annähernd linear zu der entsprechenden Kohlenstoff-Wasserstoffbindung des potentiellen Donorfragments ausgerichtet.[70] Für die restliche Hirshfeld-Oberfläche, gerade im Bereich über und unter dem BBTT-Grundgerüst, zeigt sich vorwiegend eine Annäherung der Atome nahe der Summe ihrer van-der-Waals-Radien. Basierend auf der hier vorherrschenden intermolekularen Wechselwirkung zweier Kohlenstoffkerne, die jeweils einen van-der-Waals-Radius von 1.70 Å aufweisen, sollten die Abstände im Bereich von 3.40 Å liegen.[11] Dies geht einher mit den vorangehend diskutierten intermolekularen Abständen zwischen den BBTT-Grundgerüsten mit Werten von 3.30-3.98 Å. Auch das *fingerprint*-Diagramm der Gesamtkontakte gibt dies durch die hellblauen Flächen im Bereich bei 1.8-2.0 d_i zu 1.8-2.0 d_e wieder. Dementsprechend kann hier nach einer kristallographischen Definition teilweise von nennenswerten π-π-Wechselwirkungen gesprochen werden, da im Bereich der anellierten Flügel ein Abstand geringer der Summe der van-der-Waals-Radien zweier Kohlenstoffatome von 3.40 Å auftritt. Diese π-π-Wechselwirkungen erstrecken sich durch die inhärente Faltung entlang der *S*-*N*-Achse jedoch nicht über das ganze BBTT-Grundgerüst. Deshalb kann für die Kristallpackung von **6c** ein substanzieller Einfluss von π-π-Wechselwirkungen für eine induzierte Verstärkung des Planarisierungsgrades nicht verworfen werden, jedoch wahrscheinlich auch nicht als alleinige Ursache angenommen werden. Ebenso wurden keine stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen gefunden. Eine Art von energetisch günstigen Packungseffekten muss jedoch auftreten, da die Ergebnisse der Spektroskopie im Einklang mit der quantenchemischen Theorie eine gefaltete Konformation vermuten lassen (vgl. Kapitel 3.3.3.1). Weiterhin sollen die Kristallpackungen der Sulfoxide **4c** und **5c** ebenso illustriert werden (Abbildung 26). Für diese findet sich eine ähnliche gepaarte Orientierung der Einzelmoleküle in der Kristallpackung (Abbildung 26). Festzuhalten ist dabei ebenfalls eine ausgeprägte Überlappung der BBTT-Grundgerüste in der Aufsicht, die sich für **5c** wie bei **6c** über das gesamte BBTT-Grundgerüst erstreckt. Für **5c** wird analog zum *anti-anti*-Derivat der größte Abstand der BBTT-Grundgerüste zweier Einzelmoleküle zwischen dem Schwefelatom des Sulfoxids des einen Einzelmoleküls und dem nächstgelegenen Kohlenstoffatom des 1,4-Thiazins des anderen Einzelmoleküls gemessen. Der kleinste Abstand hingegen tritt zwischen zwei Kohlenstoffatomen der jeweiligen *b*-Seite der anellierten Benzo[*b*]thiophene benachbarter Einzelmoleküle auf. Die Werte liegen hierbei bei 3.45-4.32 Å.



4c **5c**

Abbildung 26: 1) Veranschaulichende Ausschnitte der Kristallpackung in der Seitenansicht (oben) und Aufsicht (unten) des Sulfoxids **4c**. 2) Veranschaulichende Ausschnitte der Kristallpackung in der Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts) des Sulfoxids **5c**.[67]

Diese Übereinstimmungen können als erstes Indiz betrachtet werden, um das ähnliche Ausmaß der induzierten Planarisierung im Kristall für **5c** und **6c** zu erklären. Für das Sulfoxid **4c** zeichnet sich jedoch ein leicht verändertes Bild. Die Überlappung der BBTT-Grundgerüste in der Aufsicht ist für dieses *syn-syn*-Derivat **4c** durch die deutliche, mehr als halbseitige Verschiebung der zwei Einzelmoleküle zueinander am geringsten ausgeprägt. Die intermolekularen Abstände für **4c** werden mit 3.55-3.72 Å bestimmt, wobei der geringste Abstand zwischen dem Schwefelatom des Sulfoxids und dem am nächsten liegenden Kohlenstoffatom des Benzoanellanten zweier benachbarter Einzelmoleküle auftritt. Der größte Abstand präsentiert sich hingegen zwischen dem Kohlenstoffatom der *b*-Seite des Benzo[*b*]thiophens des einen Einzelmoleküls und dem Schwefelatom der Thiopheneinheit des anderen Einzelmoleküls. Zudem kann die Anordnung der Paare untereinander mit einer treppenartigen Struktur beschrieben werden. In der Aufsicht kommt es so zusätzlich zu einer ausgeprägten halbseitigen Überlappung der BBTT-Grundgerüste der benachbarten Paare. Es könnte angenommen werden, dass diese treppenartigen Unterstrukturen eine Verstärkung der Planarisierung der BBTT-Grundgerüste einleiten. Da die Abstände der BBTT-Grundgerüste der benachbarten Paare jedoch in einem Bereich von 3.70-5.24 Å liegen, wird erklärbar, wieso die treppenartigen Unterstrukturen vermutlich keinen Einfluss auf den Planarisierungsgrad aufweisen. Zusammen mit der geringer ausgeprägten Überlappung der BBTT-Grundgerüste innerhalb der gepaarten Unterstrukturen von **4c** kann so die ausgeprägtere *butterfly*-Struktur mit einem Faltungswinkel φ von 168° im Vergleich zu den beiden anderen Regioisomeren **5c** und **6c** in erster Näherung begründet werden. Auch hier wurden die Hirshfeld-Oberflächen mit ihren extrahierten *fingerprint*-Diagrammen zur tiefergehenden Analyse generiert. Durch die geringere Annäherung der Einzelmoleküle der gepaarten Unterstrukturen können für **4c** und **5c** jedoch anders als für **6c** keine substanziellen π-π-Wechselwirkungen gefunden werden. Es treten erneut keine stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen auf. Dementsprechend kann

auch hier die vorhandene Planarisierung im Kristall nicht eindeutig erklärt werden. Zusammenfassend findet sich für alle Sulfoxide **4c**, **5c** und **6c** eine paarweise Anordnung mit Abständen im Bereich der van-der-Waals-Radien zweier Kohlenstoffkerne von 3.40 Å einhergehend mit der Reduktion der *butterfly*-Struktur im Kristallverband. Die Auffaltung ist dabei für das Sulfoxid **4c** vermutlich aufgrund der geringsten Überlappung der BBTT-Grundgerüste zwischen den beiden Einzelmolekülen eines Paares am geringsten ausgeprägt. Der Vergleich zu Polymorphen des *syn-anti-N-para*-Fluorphenyl-BBTT (**2c**) zeigt, dass eine signifikante Vergrößerung des Faltungswinkels φ von 136.5° auf 166.0° durch ein geändertes Packungsmuster auftritt. Eine stärker planarisierte Konformation resultiert aus einer vergleichbaren paarweisen Anordnung im Kristall, wohingegen die stärker gefalteten Konformere in einem Packungsmuster mit einer nicht gepaarten Anordnung der Einzelmoleküle auftreten. Auch für die *anti-anti-N-para*-substituierten-Phenyl-BBTT (**3**) kann festgestellt werden, dass für diese nur eine induzierte Planarisierung im Kristallverband stattfindet, wenn eine paarweise Orientierung zweier Einzelmoleküle vorhanden ist. Hier kann jedoch nur der Vergleich zwischen verschiedenen Derivaten, nicht aber Polymorphen, herangezogen werden.[25] Dieser Vergleich der verschiedenen BBTT-basierten Systeme scheint also das Auftreten von gepaarten Unterstrukturen als eine mögliche Erklärung für die induzierte Planarisierung im Kristallverband nahezulegen. Es kann folglich untermauert werden, dass diese gleichförmige Anordnung in Paaren für alle Sulfoxide **4c**, **5c** und **6c** die aufgezeigte Zunahme des Planarisierungsgrades im Kristallverband begründen kann.

3.3.3 Optoelektronische Eigenschaften der Sulfoxide der BBTT

3.3.3.1 Photophysikalische Eigenschaften der Sulfoxide der BBTT

Die dargestellten Sulfoxide der BBTT **4c**, **5c** und **6c** wurden in ihren photophysikalischen Eigenschaften mittels UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektroskopie in Lösung und im Festkörper (Pulver und Kristall) untersucht. Die zugrundeliegende Methodik ist in Kapitel 3.1.1 beschrieben.

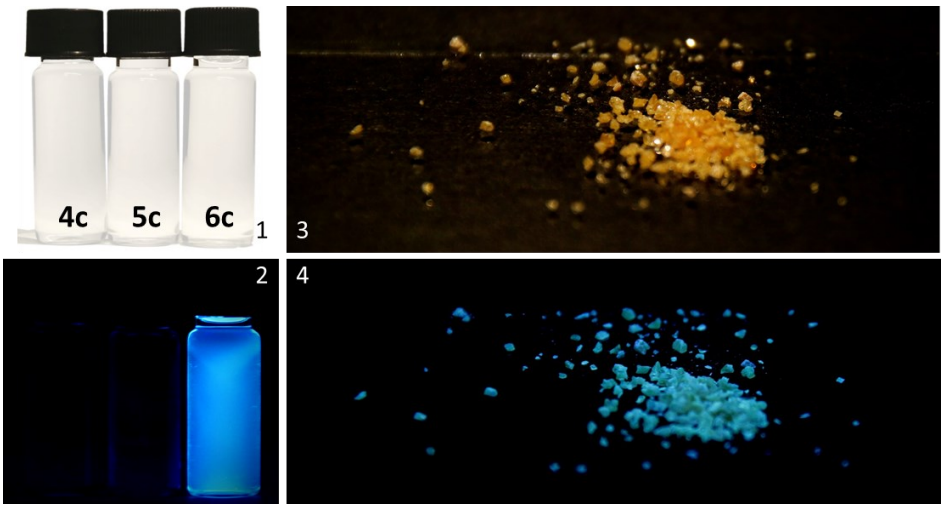
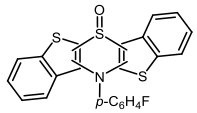


Abbildung 27: Absorption bei Tageslicht (1) und Emission unter Bestrahlung mit UV Licht (366 nm) (2) der Sulfoxide der BBTT **4c**, **5c** und **6c** in Lösung (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 10^{-4} M). Absorption bei Tageslicht (3) und Emission unter Bestrahlung mit UV Licht (366 nm) (4) des Sulfoxids **6c** im Kristall (T = 298 K).

Dabei wurde das Sulfoxid **4c** in Form von farblosen Kristallen, das Sulfoxid **5c** in Form von hellgelben Kristallen und das Sulfoxid **6c** in Form von hellbraunen Kristallen erhalten. Die Kristalle und das Pulver von **6c** emittieren zudem blau. Die entsprechenden Lösungen in Dichlormethan sind augenscheinlich farblos, wobei alleinig das *anti-anti*-Derivat **6c** blau emittiert (Abbildung 27). Mittels UV/Vis-Absorptions- sowie Emissionsspektroskopie wurden die photophysikalischen Eigenschaften der Sulfoxide der BBTT **4c**, **5c** und **6c** qualifiziert und quantifiziert (Abbildung 28, Tabelle 3). Das Absorptionsspektrum in Dichlormethan zeigt für alle drei Derivate eine ausgeprägte Absorption im UV-Bereich des Spektrums, wobei die am meisten bathochrom verschobenen Absorptionsbanden bei $\sim$ 340 nm auftreten. Mit der zunehmenden hypsochromen Lage der Absorptionsbanden nehmen die Extinktionskoeffizienten ε_λ zu. Dies steht dabei in Analogie zu den Ausgangsverbindungen **1c**, **2c** und **3c**. Übereinstimmend zu ihrer Ausgangsverbindung **1c** wird für **4c** keine messbare Emission gefunden. Auch für **5c** tritt keine messbare Emission auf, obwohl die Ausgangsverbindung **2c** messbar, wenn auch gering, emittiert. Für **6c** wird erwartungsgemäß seiner Ausgangsverbindung **3c** eine intensive Emission festgestellt.[26] Die Emissionsquantenausbeute Φ liegt dabei bei 0.17 in Lösung und 0.66 im Kristall. Die Emission von **6c** ist erwartungsgemäß dem elektronenziehenden Charakter des Sauerstoffatoms hypsochrom im Vergleich zu **3c** verschoben ($\Delta\tilde{\nu}$ = 3760 cm^{-1} (in Dichlormethan) und $\Delta\tilde{\nu}$ = 3280 cm^{-1} (im Kristall)). In Analogie zu ihren Ausgangsverbindungen **1c**, **2c** und **3c** zeigen die Sulfoxide der BBTT **4c**, **5c** und **6c** damit eine klare Abhängigkeit der UV/Vis-Absorptions-, aber besonders der Emissionseigenschaften vom Anellierungsmodus des zentralen 1,4-Thiazins.[26]

Tabelle 3: Spektroskopische Daten der Sulfoxide der BBTT **4c**, **5c** und **6c** (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 10^{-7}-10^{-5} M).

	**$\lambda_{max,abs,Lsg}$ / nm (ε / L mol^{-1} cm^{-1})**	**$\lambda_{max,em,Lsg}$ / nm ($\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1} u. Φ)**	**$\lambda_{max,em,Kristall}$ / nm (Φ)**	**$\lambda_{max,em,Pulver}$ / nm (Φ)**
syn-syn (**4c**)	232 (36000), 252 (41000), 271 (27500, Schulter), 336 (12000), 351 (10000, Schulter)	–	–	–
syn-anti (**5c**)	232 (41500), 240 (42000), 255 (35500, Schulter), 276 (21500, Schulter), 297 (13500, Schulter), 309 (10000), 336 (11000)	–	–	–
anti-anti (**6c**)	232 (149000), 262 (51500, Schulter), 325 (57000, Schulter), 336 (59500)	453 (7700 / 0.17)	471 (n.b.)	492 (0.66)

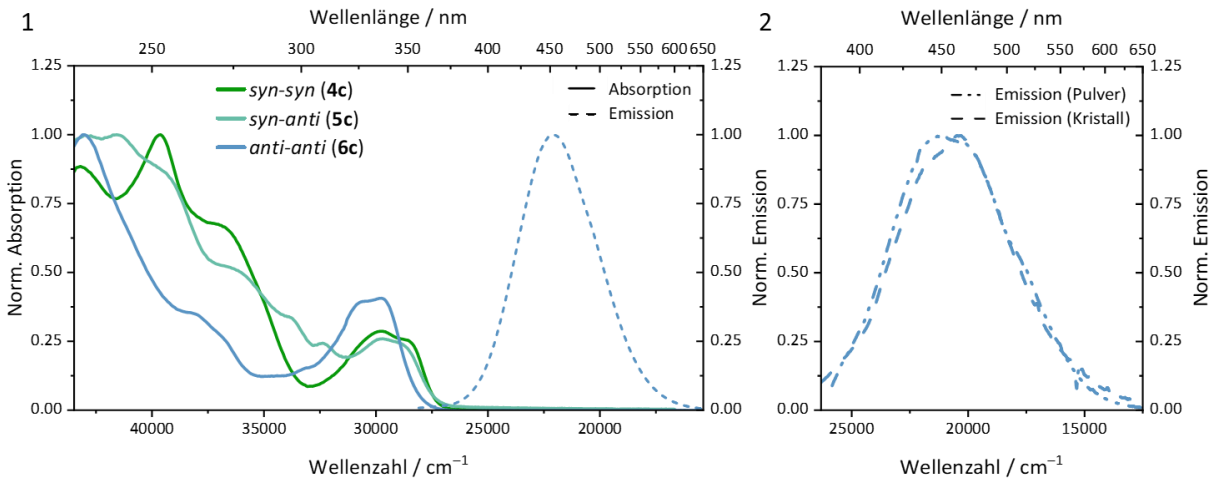
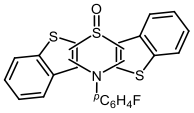


Abbildung 28: 1) UV/Vis-Absorptions- (durchgehende Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Sulfoxide der BBTT **4c**, **5c** und **6c** (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 10^{-6}-10^{-5} M für Absorption, c = 10^{-7}-10^{-6} M für Emission). 2) Emissions-spektren von Pulver (gestrichelt-gepunktete Linie) und Kristall (gestrichelte Linie) des Sulfoxids **6c** (T = 298 K).

Die experimentell erhaltenen Absorptions- und Emissionsbanden sollten der theoretischen Elektronenstruktur zugeordnet werden. Dazu wurden die zugrundeliegenden elektronischen Übergänge quantenchemisch mittels TD-DFT-Rechnungen mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-311++G** unter Simulation der Solvatationshülle mittels PCM mit der Variation IEFPCM mit Dichlormethan berechnet (Tabelle 4).[71] Auch in Lösung wurden die *N-intra*-, *S-extra*-Konformere als rechnerische Minimumstrukturen ausgemacht. Ihre generierten theoretischen UV/Vis-Daten stehen dabei in sehr guter Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren für alle drei Regioisomere der Sulfoxide. Die mit zunehmend bathochromer Verschiebung der Absorptionsbanden fallenden Extinktionskoeffizienten ε_λ werden dabei allgemein gut durch die relativen Größen der Oszillatorstärke wiedergegeben. Auch der Vergleich der drei Regioisomere zueinander spiegelt die experimentell deutlich größeren Extinktionskoeffizienten ε_λ von **6c** gegenüber denen von **4c** und **5c** in der Theorie durch deutlich vergrößerte Oszillatorstärken folgerichtig wider. Dabei entfallen die längstwelligen Absorptionsbanden für alle Sulfoxide der BBTT **4c**, **5c** und **6c** in der Theorie mit einer Beteiligung von 96-98 % einzig auf den HOMO-LUMO-Übergang. Die hypsochrom gelegenen Absorptionsbanden werden zumeist Übergängen aus niedrigeren Orbitalen als dem HOMO in höhere Orbitale als dem LUMO zugeschrieben. Letzteren liegen zumeist mehrere dominante Orbitalbeiträge zugrunde, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nur der prozentual Stärkste angegeben ist. Die allgemein gute Übereinstimmung der experimentellen mit den berechneten Daten legt außerdem nahe, dass die *N-intra*-, *S-extra*-Konformation nicht nur die theoretische, sondern ebenso die reale Vorzugskonformation in Lösung darstellt. Für das Sulfoxid **6c** konnte zudem die Emissionsbande nach Simulation der Minimumstruktur des angeregten, aber relaxierten S_1-Zustandes analog berechnet werden, wobei der experimentelle Wert von 453 nm mit einem rechnerischen Wert von 478 nm in guter Näherung reproduziert werden konnte.

Tabelle 4: Zuordnung der experimentellen spektroskopischen Absorptionsmaxima zu den TD-DFT simulierten zugrundeliegenden Übergängen der BBTT-Sulfoxide **4c**, **5c** und **6c** (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

	$\lambda_{abs,exp}$ / nm	$\lambda_{abs,ber}$ / nm	Oszillator-stärke	Dominanteste Orbitalbeiträge (Anteil / %)		$\lambda_{em,exp}$ / nm	$\lambda_{em,ber}$ / nm
syn-syn (**4c**)	232	231	0.159	HOMO → LUMO+11	(48)	–	–
		233	0.169	HOMO−4 → LUMO+2	(36)		
		238	0.262	HOMO−4 → LUMO+2	(32)		
	252	250	0.153	HOMO−4 → LUMO	(6)		
	271	263	0.230	HOMO → LUMO+5	(53)		
		270	0.090	HOMO → LUMO+7	(58)		
		288	0.212	HOMO−1 → LUMO	(96)		
	336	330	0.111	HOMO → LUMO+1	(97)		
	351	340	0.106	HOMO → LUMO	(96)		
syn-anti (**5c**)	232	235	0.135	HOMO−1 → LUMO+4	(28)	–	–
	240	240	0.094	HOMO−1 → LUMO+6	(40)		
		244	0.107	HOMO−2 → LUMO+2	(49)		
	255	251	0.098	HOMO−2 → LUMO+1	(64)		
		255	0.109	HOMO−1 → LUMO+3	(49)		
		255	0.076	HOMO → LUMO+7	(39)		
		256	0.237	HOMO−4 → LUMO	(29)		
	276	278	0.056	HOMO → LUMO+4	(35)		
		288	0.381	HOMO → LUMO+3	(57)		
	309	312	0.015	HOMO → LUMO+1	(97)		
	336	337	0.217	HOMO → LUMO	(97)		
anti-anti (**6c**)	232	233	0.426	HOMO−1 → LUMO+7	(78)	453	478
		234	0.176	HOMO−4 → LUMO+1	(65)		
	262	251	0.132	HOMO−4 → LUMO	(37)		
		258	0.050	HOMO−2 → LUMO	(36)		

	260	0.056	HOMO → LUMO+4	(41)
	286	0.052	HOMO−1 → LUMO	(79)
325 / 336	325	0.573	HOMO → LUMO	(98)

Zur Visualisierung der Elektronenstruktur des längstwelligen Übergangs werden die Kohn-Sham Grenzorbitale HOMO und LUMO in Abbildung 29 illustriert. Dabei zeichnet die Verteilung der Koeffizientendichte für die drei Regioisomere **4c**, **5c** und **6c** ein jeweils unterschiedliches Bild. Während das Sulfoxid **4c** die primäre Lokalisierung der Koeffizientendichte des HOMO auf dem zentralen 1,4-Thiazin sowie den Schwefelatomen der Thiophene aufweist, ist diese für die Sulfoxide **5c** und **6c** gänzlich über das BBTT-Grundgerüst verteilt. Einheitlich zeigt sich keine Koeffizientendichte auf der *N*-Aryleinheit. Die Betrachtung der Koeffizientendichteverteilung der LUMO eröffnet einen eher schwach ausgeprägten *charge-transfer*-Charakter des HOMO-LUMO-Übergangs für **4c** und **5c**. Dabei erstreckt sich die Koeffizientendichte im LUMO von **4c** ganzheitlich über das komplette BBTT-Grundgerüst, während diese für **5c** vorwiegend auf dem *syn*-anellierten Flügel liegt. Für **6c** ist kein *charge-transfer*-Charakter des HOMO-LUMO-Übergangs ersichtlich, da die Koeffizientendichte im LUMO weiterhin auf dem ganzen BBTT-Grundgerüst lokalisiert ist. Außerdem zeigt sich für alle Sulfoxide der BBTT **4c**, **5c** und **6c** keine Koeffizientendichte auf den *N*-Aryleinheiten im LUMO. Damit offenbart die vergleichende Betrachtung der Kohn-Sham Grenzorbitale ein deutlich größeres HOMO-LUMO-Überlappungsintegral für **6c** als für **4c** und **5c**. Dies kann im Sinne von Fermis Goldener Regel als Erklärung für die deutlich größeren Extinktionskoeffizienten ε_λ der längstwelligen Absorptionsbande von **6c** herangezogen werden.[72,73]

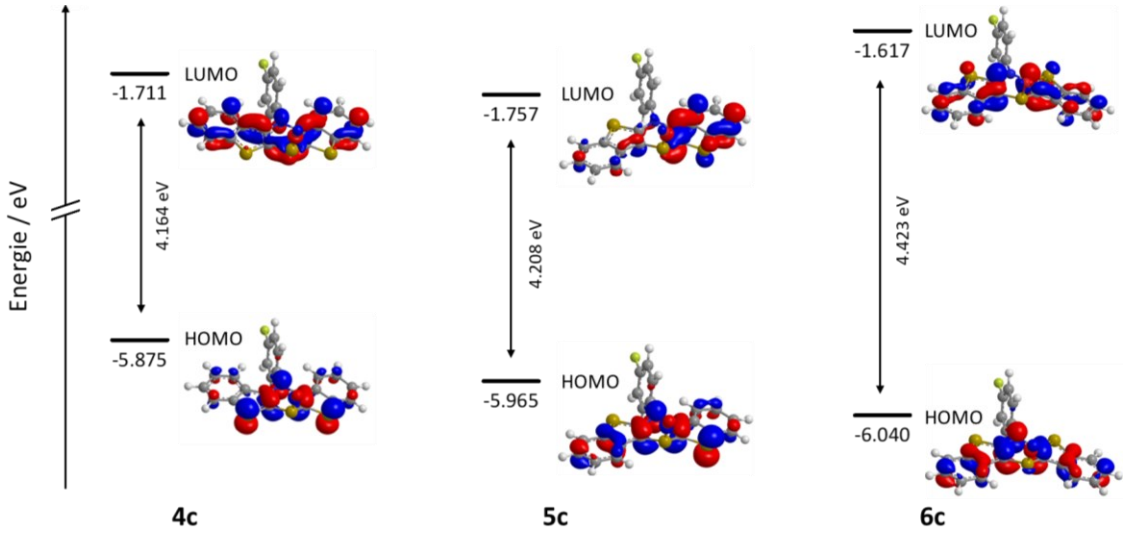


Abbildung 29: Kohn-Sham Grenzorbitale und ihre zugehörigen Grenzorbitalenergien der Sulfoxide der BBTT **4c**, **5c** und **6c** (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2, Isoflächenwert bei 0.04 a.u.).

Unter Zuhilfenahme der quantenchemisch simulierten Emission von **6c** konnte ein Jabłoński-Diagramm erstellt werden (Abbildung 30).

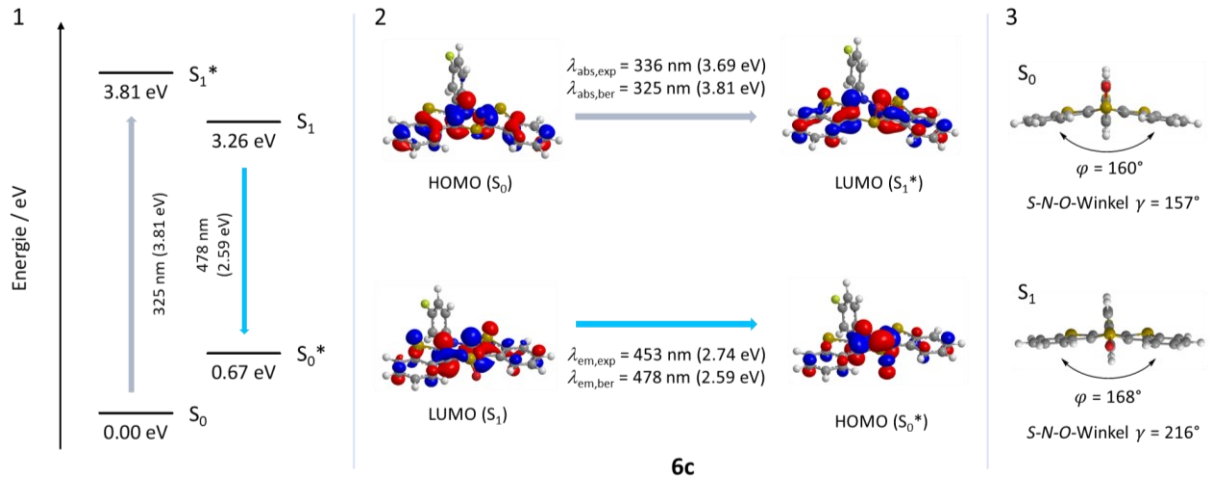


Abbildung 30: 1) Quantenchemisch berechnetes Jabłoński-Diagramm des Sulfoxids **6c** (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2). 2) Zugehörige Kohn-Sham Grenzorbitalgeometrien des $S_0 \rightarrow S_1$*-Übergangs (längstwellige Absorptionsbande) und des S_0* $\rightarrow S_1$-Übergangs (Fluoreszenzbande) (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2) (Isoflächenwert bei 0.05 a.u.). 3) Graphische Darstellung der zugehörigen schwingungsrelaxierten Minimumgeometrien des S_0- und S_1-Zustandes in der Frontalansicht (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

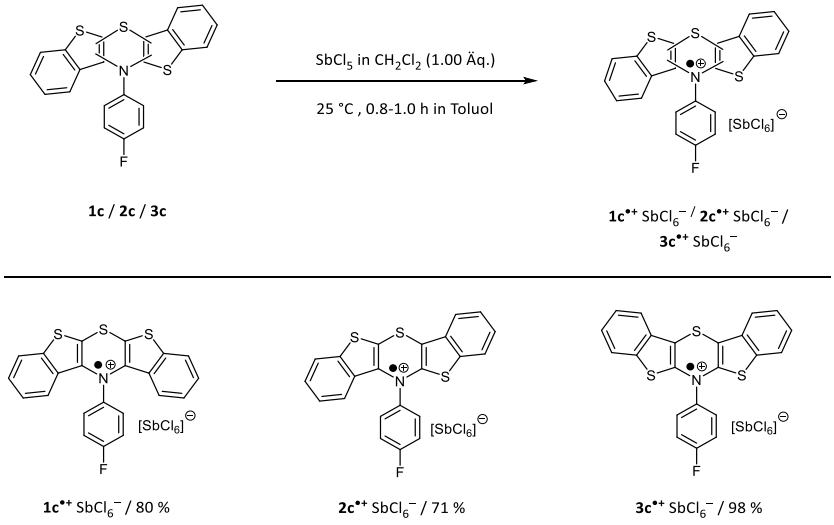
Wie vorangehend erwähnt, kann nach Optimierung der Minimumgeometrie des ersten angeregten Zustandes (S_1) mittels TD-DFT-Rechnung die Emissionsbande bei 478 nm mit einer Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ von 9800 cm^{-1} in der Theorie postuliert werden. Der absolute Wert des Maximums der experimentellen Emissionsbande von 453 nm wird dabei gut reproduziert. Das berechnete Maximum wird somit um $\sim$ 2000 cm^{-1} bathochrom verschoben zum experimentellen Maximum aufgefunden. Die experimentelle Emissionsbande wird entsprechend durch die Theorie erwartungsgemäß dem HOMO-LUMO-Übergang der schwingungsrelaxierten angeregten Spezies des S_1-Zustandes als Fluoreszenz zugeordnet. Die Betrachtung der Koeffizientendichteverteilung dieser beteiligen Orbitale des Übergangs des schwingungsrelaxierten ersten angeregten S_1-Zustandes in den schwingungsangeregten S_0-Zustand offenbart eine deutliche Verschiebung der Koeffizientendichte. Diese reicht von einer gänzlichen Erstreckung über das BBTT-Grundgerüst im LUMO (S_1) bis hin zur Konzentration auf das zentrale 1,4-Thiazin im HOMO (S_0^*). Damit tritt ein schwach ausgeprägter *charge-transfer*-Charakter auf. Die starken geometrischen Unterschiede und damit einhergehend auch energetischen Unterschiede der ersten angeregten Zustände S_1* und S_1 können als Erklärung für die ausgeprägte experimentelle Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ von 7700 cm^{-1} diskutiert werden. Dabei kann einerseits die Vergrößerung des Faltungswinkel φ angeführt werden, anderseits aber auch ein Konformerenwechsel des Sulfoxides. Dabei nimmt der Faltungswinkel φ um 8° zu. Eine solche Zunahme des Planarisierungsgrades durch photonische Anregung ist ebenso für die Ausgangsverbindung **3c** bekannt. Da es hierbei jedoch zu einer gänzlichen Planarisierung mit einem Faltungswinkel φ von $\sim$ 180° kommt, ändert sich der Faltungswinkel φ für **3c** in der Theorie um $\sim$ 30°. Dementsprechend ist diese geometrische Veränderung für **6c** geringer ausgeprägt als für **3c**. Eine gleichermaßen vollständige Planarisierung ist aber für das Sulfoxid **6c** aufgrund des hinzukommenden Raumanspruchs des Sauerstoffatoms nicht zwingend zu erwarten gewesen. Wenn aber die Geometrieunterschiede bei der Photoanregung als vorwiegende Begründung für das Ausmaß der Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ angenommen werden,[72] sollte

daraus, bedingt durch den geringeren Planarisierungsgrad von **6c**, eine geringere Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ resultieren. Experimentell ist die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ von **6c** gegenüber **3c** jedoch sogar um knapp 1500 cm^{-1} vergrößert.[26] Dies wird erklärbar, da für **6c** noch eine weitere signifikante Geometrieänderung hinzukommt, die erst durch das Sauerstoffatom des Sulfoxids möglich wird. Es kommt durch die Photoanregung zu einem Konformerenwechsel von einem *S-extra*-Konformer zu einem *S-intra*-Konformer. Dabei vergrößert sich der *N-S-O*-Winkel γ um 59°. Das Zusammenspiel der Änderungen dieser beiden Strukturparameter und damit einhergehend der Elektronenstruktur machen gemeinsam die große Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ erklärbar.

3.3.4 Synthese der Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen der BBTT[36]

Eine Vervollständigung der von Schneeweis elektrochemisch (Cyclovoltammetrie, Spektroelektrochemie) und durch DFT-Rechnungen erhaltenen Daten sollte durchgeführt werden.[25] Dafür wurde in meiner vorangehenden Masterarbeit die chemische Oxidation der drei regioisomeren BBTT zu ihren Radikalkationen beispielhaft ausgehend des *syn-syn-*, *syn-anti-* und *anti-anti-N-para*-Fluorphenyl-BBTT (**1c**, **2c** und **3c**) als native Spezies realisiert. Die präparative Darstellung erschloss die Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$, welche durch EPR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert wurden. Die Ergebnisse sind nachfolgend zusammengefasst, um aus Gründen der Diskutierbarkeit einen vollständigen Überblick über die Oxidationsprodukte der BBTT zu erhalten.[36]

Die Oxidation der BBTT erfolgte analog zu den von Schneeweis für die Synthese des Hexachloroantimonat(V)salzes des *syn-syn-N-para-*^{tert}Butylphenyl-DTT publizierten Reaktionsbedingungen.[52]



Schema 5: Reaktionsschema der Synthese der Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$ durch chemische Oxidation mit Antimon(V)chlorid.

Ihm gelang so bereits die erfolgreiche Synthese des Hexachloroantimonat(V)salzes des Radikalkations **1c**$^{\bullet+}$, wobei die Reinigung noch optimiert werden musste.[25] Im Rahmen der Masterarbeit gelang die

Synthese der drei regioisomeren Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$ durch chemische Oxidation in isolierten Ausbeuten von 80 %, 71 % und 98 % (Schema 5). Dazu wurde das starke Oxidationsmittel Antimon(V)chlorid verwendet. Die erhaltenen Radikalkationensalze **1c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$, **2c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$ und **3c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$ weisen als Weitz-Typ-Redoxsysteme, einhergehend mit der durch die hohen Semichinonbildungskonstanten K_{sem} berechneten thermodynamischen Stabilität, auch eine ausgeprägte kinetische Persistenz auf.[26,74]

3.3.5 Strukturaufklärung der Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen der BBTT

3.3.5.1 EPR-Spektroskopie der Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen der BBTT[36]

Aufgrund des radikalischen Charakters der Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$ konnte die Charakterisierung nicht mittels NMR-Spektroskopie erfolgen. Der Paramagnetismus der Radikalkationen führt zu einer linienverbreiternden Kopplung des Elektronenspins des ungepaarten Elektrons mit den Kernspins der NMR-aktiven Kerne. Es wurde deshalb auf X-Band-EPR-Spektroskopie zurückgegriffen. Nachfolgend sind die gemessenen und simulierten EPR-Spektren der Radikalkationensalze **1c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$, **2c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$ und **3c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$ in Abbildung 31 gezeigt.

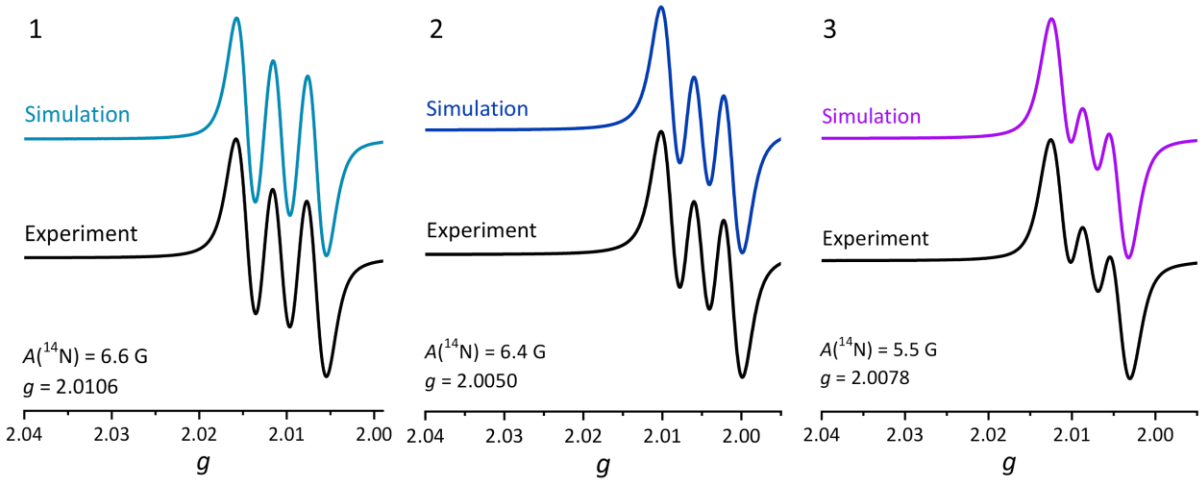


Abbildung 31: Simulierte und experimentell vermessene EPR-Spektren der Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen **1c**$^{\bullet+}$ (1), **2c**$^{\bullet+}$ (2) und **3c**$^{\bullet+}$ (3) (gemessen in THF, T = 298 K, *g*-Faktor referenziert gegen Mn^{2+} in ZnS als Standard).

Die gewonnenen Informationen sind der *g*-Faktor des ungepaarten Elektrons, die Anzahl der Linien sowie die Form des Musters der Hyperfeinkopplung und die damit zusammenhängende Hyperfeinkopplungskonstante *A*. Der *g*-Faktor des freien Elektrons (g_e) liegt bei ~ 2.00232. Gebundene Elektronen zeigen durch die Spin-Bahn-Kopplung Abweichungen von diesem *g*-Faktor, wobei diese für organische Radikale im Vergleich zu ungepaarten Elektronen an Übergangsmetallen gering ausfällt. Die *g*-Faktoren der Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$ liegen dabei in der Größenordnung vergleichbarer Radikale (10*H*-Phenothiazin (*g* = 2.0052),[75] *syn-syn-N-para*-^{tert}Butylphenyl-DTT (*g* = 2.00737)[52]). Durch einen Vergleich mit *g*-Faktoren von bekannten Heteroatom-

lokalisierten Radikalen wie Nitroxid-Radikalen (g = 2.005-2.009)[38] und Thiyl-Radikalen ($g \geq 2.16$)[76], kann zudem die primäre Lokalisierung des Radikals jeweils auf dem Stickstoffatom geschlussfolgert werden. Dies resultiert einerseits in dem beobachteten Muster der Hyperfeinstruktur von jeweils drei äquidistanten Linien, welche durch die Kopplung des Kernspins eines ^{14}N-Stickstoffkerns (Kernspin I = 1) mit dem Elektronenspin des ungepaarten Elektrons erklärt werden können. Andererseits kann dies auch durch quantenchemische Daten untermauert werden, was an späterer Stelle genauer diskutiert wird. Die Kopplungskonstanten *A* mit Werten von 5.5-6.6 G sind vergleichbar zu literaturbekannten Kopplungskonstanten *A* des 10*H*-Phenothiazins ($A(^{14}N)$ = 6.52 G)[75] und *syn-syn-N-para-*^{tert}Butylphenyl-DTT ($A(^{14}N)$ = 6.6 G)[52]. Eine vollständige Delokalisierung der ungepaarten Elektronen über die BBTT-Grundgerüste ist aufgrund des Ausbleibens komplexerer Kopplungsmuster der Hyperfeinstruktur zu den Wasserstoffkernen der Benzoanellanten auszuschließen. Das Kopplungsmuster der Hyperfeinstruktur von drei äquidistanten Linien zeigt vom *syn-syn*- (**1c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$) über das *syn-anti*- (**2c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$) zum *anti-anti*-Regioisomer (**3c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$) eine schlechtere Separation, und damit nicht das zu erwartende Verhältnis der Signalintensitäten von 1:1:1. Da die Auflösung der einzelnen Signale von der Kopplungskonstante abhängt, bedingen die fallenden Kopplungskonstanten vom *syn-syn*- (**1c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$) über das *syn-anti*- (**2c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$) zum *anti-anti*-Regioisomer (**3c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$) das Zusammenlaufen der Signale. Im EPR-Spektrum, als die Auftragung der ersten Ableitung des gemessenen Signals, nimmt dadurch die Intensität des mittleren Peaks des Tripletts zunehmend ab. Dies erklärt die Veränderung der Linienintensitäten in den EPR-Spektren der Radikalkationensalze von **1c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$ über **2c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$ zu **3c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$.

Um die elektronische Struktur eindeutiger beschreiben zu können, wurden die Minimumgeometrien der Moleküle auf der DFT-Theorieebene unter Verwendung des uB3LYP-Funktionals und des 6-311++G**-Basissatzes mit dem *polarizable continuum model* der Variation IEFPCM in Dichlormethan berechnet. Erwartungsgemäß sind BBTT-Grundgerüste der Radialkationen **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$ vollständig planarisiert, wobei die *N-para*-Fluorphenylsubstituenten jeweils orthogonal ausgerichtet sind (Abbildung 32). Abhängig vom Anellierungsmodus werden jedoch unterschiedliche Spindichteverteilungen gefunden, wobei die höchste Spindichte generell lokalisiert auf dem zentralen 1,4-Thiazinring auftritt. Die entsprechenden Mulliken-Atomspindichten als die quantitativen Zahlenwerte der Spindichte pro Atom offenbaren dabei Werte von 0.277 (**1c**$^{\bullet+}$), 0.248 (**2c**$^{\bullet+}$) und 0.228 (**3c**$^{\bullet+}$) für die Stickstoffatome. Dies untermauert die primäre Lokalisierung des ungepaarten Elektrons der Radikalkationen auf den Stickstoffatomen somit auch in der Theorie. Für das *anti-anti*-Regioisomer (**3c**$^{\bullet+}$) wird die höchste Delokalisierung der Spindichte vorhergesagt, während die niedrigste Delokalisierung für das *syn-syn*-Regioisomer (**1c**$^{\bullet+}$) erwartet wird.[25] Dies kann einerseits visuell der Illustration der Spindichteverteilungen entnommen werden, die generell eine stärkere Delokalisierung für *anti*-anellierte Flügel aufzeigt. Andererseits zeigt dies ebenso ein Vergleich der Mulliken-Atomspindichten an ausgewählten Atomen des BBTT-Grundgerüstes auf. Während hier die höchsten

Werte am Stickstoffatom des zentralen 1,4-Thiazins für **1c**$^{\bullet+}$ und die niedrigsten für **3c**$^{\bullet+}$ auftreten, zeigt sich an den Kohlenstoffatomen des 1,4-Thiazins und der Benzoanellanten ein invertiertes Verhalten (Tabelle 5).

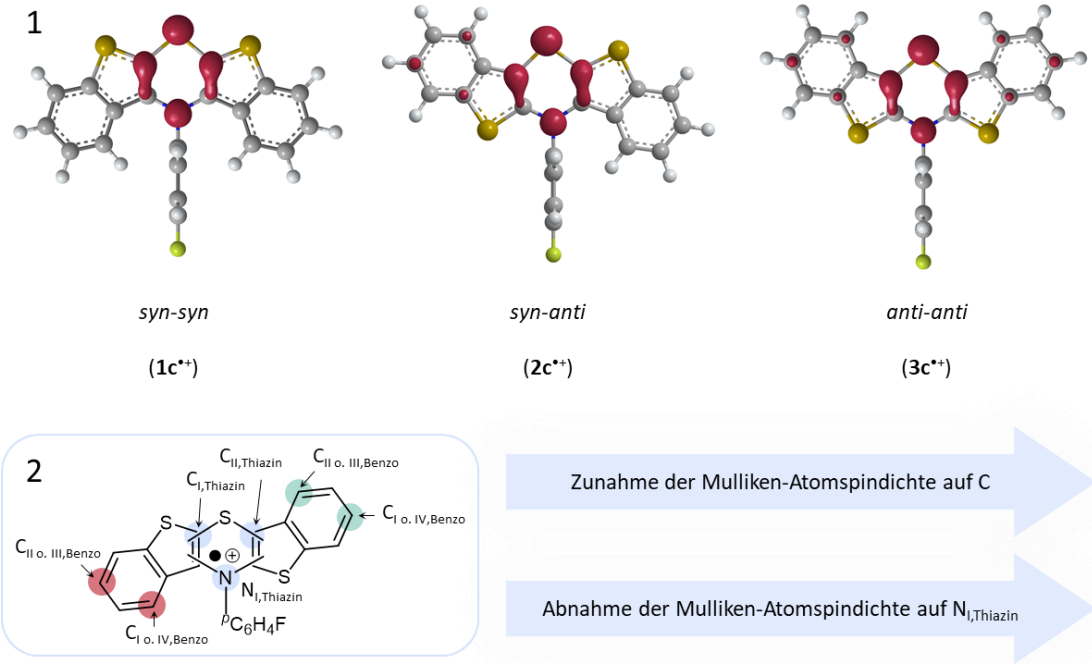
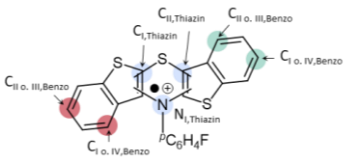


Abbildung 32: 1) Quantenchemisch berechnete Spindichteverteilungen der Radikalkationen **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$ (uB3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2, Isoflächenwert = 0.06 a.u.). 2) Illustration der Zuordnung einzelner Atome des BBTT-Grundgerüstes mit dem Trend der Änderung der Mulliken-Atomspindichten.[25]

Tabelle 5: Zusammenstellung der Mulliken-Atomspindichten der Radikalkationen **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$ (uB3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

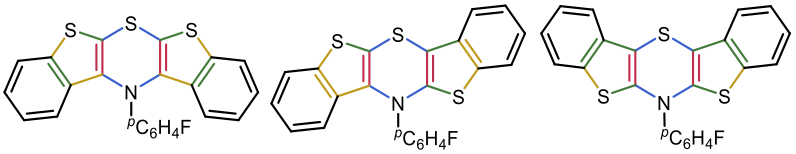


Mulliken-Atomspindichte

	$N_{I,Thiazin}$	$C_{I,Thiazin}$ $C_{II,Thiazin}$	$C_{I,Benzo}$ $C_{IV,Benzo}$	$C_{II,Benzo}$ $C_{III,Benzo}$
syn-syn-BBTT$^{\bullet+}$ (**1c**$^{\bullet+}$)	0.277	0.134 0.134	0.034 0.034	0.036 0.036
syn-anti-BBTT$^{\bullet+}$ (**2c**$^{\bullet+}$)	0.248	0.151 0.157	0.035 0.078	0.040 0.055
anti-anti-BBTT$^{\bullet+}$ (**3c**$^{\bullet+}$)	0.228	0.166 0.166	0.071 0.071	0.056 0.056

Dieser berechnete Trend korreliert mit der Betrachtung der experimentellen Kopplungskonstanten *A*, welche fallende Werte vom *syn-syn*- (**1c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$) über das *syn-anti*- (**2c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$) zum *anti-anti*-Regioisomer (**3c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$) aufweisen. Eine geringere Kopplungskonstante *A* zwischen dem Elektronenspin des ungepaarten Elektrons und dem Kernspin des Stickstoffatoms resultiert dabei aus einer stärkeren

Delokalisierung des ungepaarten Elektrons. Zudem korreliert die Zunahme der Delokalisierung mit einer erhöhten Stabilität des Radikalkations, welche ebenso durch die experimentell bestimmten Semichinonbildungskonstanten K_{sem} mit steigenden Werten vom *syn-syn*- (**1c**$^{\bullet+}$) über das *syn-anti*- (**2c**$^{\bullet+}$) zum *anti-anti*-Regioisomer (**3c**$^{\bullet+}$) repräsentiert wird.[25] Weiterführend wurden die relativen Änderungen der Wiberg-Bindungsordnungen BO berechnet (Abbildung 33).



große Zunahme (> 5 %) geringe Abnahme (< 5 %)
geringe Zunahme (< 5 %) große Abnahme (> 5 %)

Abbildung 33: Relative Änderung der Wiberg-Bindungsordnungen $\Delta(BO_X^{\bullet+}\text{-}BO_X)$ des BBTT-Grundgerüstes der nativen Ausgangsverbindungen **1c**, **2c**, und **3c** verglichen zu den Radikalkationen **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$ ((u)B3LYP/6-311++G**).

Die Wiberg-Bindungsordnungen BO der BBTT sollten sich bei der Oxidation annähern, da die Überlappung der Orbitale durch Planarisierung zunimmt. Dies führt zu einer verstärkten Resonanzstabilisierung und damit einhergehend zu einer ausgeprägteren Delokalisierung. Alle drei Regioisomere zeigen die deutlichsten Veränderungen der Wiberg-Bindungsordnungen BO im 1,4-Thiazinkern, bei der die Bindungsordnungen zwischen Kohlenstoffatomen und Stickstoff- sowie Schwefelatomen zunehmen, während die Wiberg-Bindungsordnungen BO der homogenen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen abnehmen. Dies ist erwartungsgemäß, da hier die stärkste Geometrieänderung auftritt, indem die Faltung entlang der *S*-*N*-Achse verloren geht. Der stärkste Effekt tritt dabei für das *syn-syn*-Regioisomer (**1c**/**1c**$^{\bullet+}$) auf, während das *anti-anti*-Regioisomer (**3c**/**3c**$^{\bullet+}$) am geringsten betroffen ist. Dies kann durch die der Oxidation einhergehende größte Änderung des Faltungswinkels φ für das *syn-syn*-Regioisomer erklärt werden. Die anellierten Thiophene zeigen stärkere Änderungen der Wiberg-Bindungsordnungen BO einhergehend mit der *anti*-Verknüpfung des BBTT-Grundgerüstes. Dies unterstreicht die zuvor beobachtete verstärkte Delokalisierung bei Einführung von *anti*-anellierten Flügeln.

3.3.6 Synthese der Hexachloroantimonat(V)salze der Dikationen der BBTT

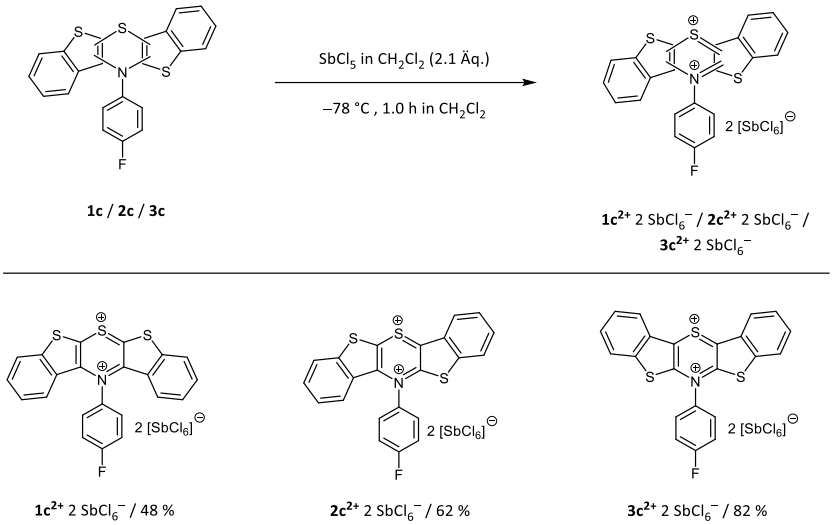
Die Hexachloroantimonat(V)salze der Dikationen **1c**$^{2+}$, **2c**$^{2+}$ und **3c**$^{2+}$ sollten zusätzlich synthetisiert werden. Dabei wurde analog zum DTT für die Oxidation zum Radikalkation weiterhin Antimon(V)-chlorid als Oxidans eingesetzt.[52] Zur vollständigen Oxidation der BBTT zu den entsprechenden Verbindungen **1c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$, **2c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$ und **3c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$ würden jeweils 3.00 Äquivalente Antimon(V)chlorid benötigt. Da das entstehende Hexachloroantimonat(V)-Gegenion jedoch selbst ein Oxidationsmittel ist, könnte die gezeigte Nebenreaktion ablaufen (Schema 6).[77]

$$\text{BBTT} + 3\ \text{SbCl}_5 \rightleftharpoons \text{BBTT}^{\bullet+}\ \text{SbCl}_6^- + 0.5\ \text{SbCl}_3 + 1.5\ \text{SbCl}_5 \rightleftharpoons \text{BBTT}^{2+}\ 2\ \text{SbCl}_6^- + 1\ \text{SbCl}_3$$

$$\text{Nebenreaktion:}\quad \text{BBTT}^{2+}\ 2\ \text{SbCl}_6^- + 2\ \text{BBTT} \longrightarrow 3\ \text{BBTT}^{2+} + 2\ \text{SbCl}_6^{3-} \longrightarrow \text{BBTT}^{2+}\ 2\ \text{SbCl}_4^- + 2\ (\text{BBTT}^{2+}\ 2\ \text{Cl}^-)$$

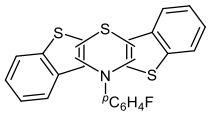
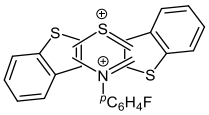
Schema 6: Postulierte Reaktionsgleichungen der chemischen Oxidation der BBTT mit Antimon(V)chlorid.

Es wurde deshalb das Oxidans im Unterschuss eingesetzt. So gelang es die Hexachloroantimonat(V)salze der Dikationen **1c**$^{2+}$ (48 %), **2c**$^{2+}$ (62 %) und **3c**$^{2+}$ (82 %) durch chemische Oxidation erfolgreich darzustellen (Schema 7, Tabelle 6). Dabei wurde ausgenutzt, dass die Radikalkationensalze in Dichlormethan löslich sind, wohingegen die Dikationen präzipitieren. Infolgedessen konnte das Gleichgewicht zu den Dikationen verschoben werden, obwohl das Oxidationsmittel im Unterschuss eingesetzt wurde.



Schema 7: Reaktionsschema der Synthese der Hexachloroantimonat(V)salze der Dikationen **1c**$^{2+}$, **2c**$^{2+}$ und **3c**$^{2+}$ durch chemische Oxidation mit Antimon(V)chlorid.

Tabelle 6: Syntheseangaben und isolierte Ausbeuten der Hexachloroantimonat(V)salze der Dikationen **1c**$^{2+}$, **2c**$^{2+}$ und **3c**$^{2+}$.

	**Ansatzgröße / mmol**	**$SbCl_5$ / Äq.**		**Ausbeute / %**
syn-syn-BBTT (**1c**)	0.30	2.1	**1c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$	48
syn-anti-BBTT (**2c**)	0.30	2.1	**2c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$	62
anti-anti-BBTT (**3c**)	0.30	2.1	**3c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$	82

3.3.7 Strukturaufklärung der Hexachloroantimonat(V)salze der Dikationen der BBTT

3.3.7.1 NMR-Spektroskopie der Hexachloroantimonat(V)salze der Dikationen der BBTT

Die Summenformeln der Hexachloroantimonat(V)salze der Dikationen **1c**$^{2+}$, **2c**$^{2+}$ und **3c**$^{2+}$ wurden jeweils durch die Kombination aus Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt. Um die Strukturaufklärung weiter voranzubringen, wurden zuerst ebenfalls quantenchemische DFT-Rechnungen mit dem (u)B3LYP-Funktional und dem 6-311++G**-Basissatz mit dem *polarizable continuum model* der Variation IEFPCM in Dichlormethan hinsichtlich der Minimumgeometrien durchgeführt. Dabei können theoretisch zweierlei Dikationen auftreten. Die quantenchemische Simulation indiziert die thermodynamische Begünstigung der Singulett-Dikationen gegenüber den Triplett-Dikationen mit Energieunterschieden ΔE von –22.0 kcal mol^{-1} (**1c**$^{2+}$), –21.3 kcal mol^{-1} (**2c**$^{2+}$) und –21.5 kcal mol^{-1} (**3c**$^{2+}$). Folglich sollten EPR-stumme, aber NMR-aktive Dikationen resultieren. Die NMR-spektroskopische Untersuchung von **1c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$, **2c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$ und **3c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$ bestätigt die experimentelle Bildung der diamagnetischen Dikationen im Singulett-Zustand (Abbildung 34).

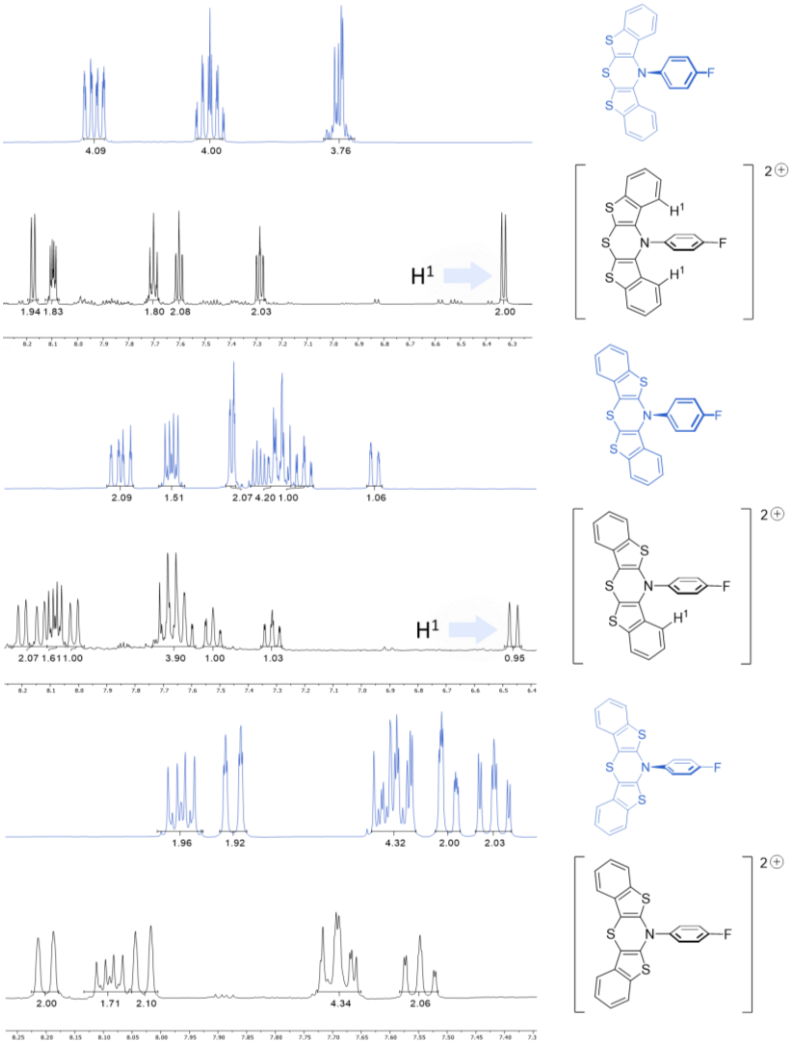


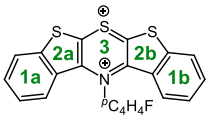
Abbildung 34: Ausschnitte der ^{1}H-NMR-Spektren der nativen Ausgangsverbindungen **1c**, **2c** und **3c** (blau) und der Hexachloroantimonat(V)salze der Dikationen **1c**$^{2+}$, **2c**$^{2+}$ und **3c**$^{2+}$ (schwarz) (aufgenommen in Aceton-d_6, 300 MHz, T = 298 K) sowie die Skizze ihrer berechneten Geometrie.

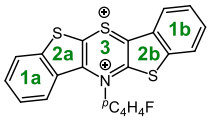
Analog zu den Radikalkationen wird dabei eine gänzliche Planarisierung des BBTT-Grundgerüstes unter orthogonaler Verdrillung des *N-para*-Fluorphenylsubstituenten beobachtet. Der Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren der nativen *N-para*-Fluorphenyl-BBTT **1c**, **2c** und **3c** zu denen der Dikationensalze **1c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$, **2c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$ und **3c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$ zeigt eine erwartungsgemäße Tieffeldverschiebung der Signale für die Dikationen, was ihren elektronenarmen Charakter unterstreicht. Aufgrund der strukturellen Unterschiede durch das *syn*- und *anti*-Anellierungsmuster der Regioisomere resultiert eine Hochfeldverschiebung für eines der Signale der *syn*-anellierten Flügel. Durch die *syn*-Anellierung wird das Benzoproton H^1 des *syn*-anellierten Flügels dabei in den Anisotropiekegel des diamagnetischen Ringstroms des *N*-Arylsubstituenten platziert, wodurch sein Signal zu hohen Feldern verschoben wird. Dieser Befund unterstreicht damit auch das experimentelle Vorliegen einer planarisierten Konformation für die Dikationensalze **1c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$, **2c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$ und **3c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$ in Analogie zu den quantenchemischen Rechnungen.

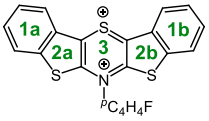
3.3.7.2 NICS-Rechnungen zur Aromatizität der Dikationen der BBTT

Theoretisch sollten die Dikationen aufgrund ihres Weitz-Typs einen aromatischen Charakter im zentralen 1,4-Thiazinring aufweisen. Dazu wurden quantenchemische Berechnungen nach den in Kapitel 3.1.4 beschriebenen Methoden angefertigt. Anhand der Berechnung der NICS(0)$_{iso}$- und NICS(1)$_{iso}$-Werte, basierend auf den zuvor erwähnten planaren Geometrien unter Verwendung der GIAO-Methode (B3LYP/6-311+G**), wurden jeweils die fünf Ringe der regioisomeren Dikationen **1c**$^{2+}$, **2c**$^{2+}$ und **3c**$^{2+}$ untersucht (Tabelle 7).

Tabelle 7: Quantenchemisch berechnete NICS$_{iso}$-Werte der Dikationen **1c**$^{2+}$, **2c**$^{2+}$ und **3c**$^{2+}$ (B3LYP/6-311+G**). Die Geisteratome befinden sich jeweils im Zentrum der zugeordneten Ringe 1-3.


S
S
S
2a
3
2b
1a
1b
N
^{p}C$_4$H$_4$F


S
S
1b
2a
3
2b
1a
S
N
^{p}C$_4$H$_4$F


1a
S
1b
2a
3
2b
S
S
N
^{p}C$_4$H$_4$F

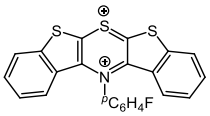
Ring	NICS$_{iso}$(0/+1/−1)			Ringstrom	Aromatizität
	syn-syn (**1c**$^{2+}$)	*syn-anti* (**2c**$^{2+}$)	*anti-anti* (**3c**$^{2+}$)		
1a	−8.16/−9.83/−9.83	−8.26/−10.2/−10.1	−6.02/−8.20/−8.20	diatrop	aromatisch
1b	−8.16/−9.83/−9.83	−5.99/−8.33/−8.35	−6.02/−8.20/−8.20	diatrop	aromatisch
2a	−7.29/−6.17/−6.17	−7.38/−6.46/−6.35	−6.50/−5.96/−5.96	diatrop	aromatisch
2b	−7.29/−6.17/−6.17	−6.39/−5.66/−5.72	−6.50/−5.96/−5.96	diatrop	aromatisch
3	−6.94/−7.22/−7.22	−7.19/−7.43/−7.54	−6.64/−7.12/−7.12	diatrop	aromatisch

Die berechneten negativen magnetischen isotropen Abschirmungen als NICS(0)$_{iso}$- und NICS(1)$_{iso}$-Werte resultieren aus einer Abschirmung der Geisteratome durch die wechselseitige Ausrichtung des äußeren und des durch den Ringstrom induzierten Magnetfeldes. Schlussfolgernd werden diatrope

Ringströme und somit ein aromatischer Charakter für alle Ringe, einschließlich des zentralen 1,4-Thiazinrings, nachgewiesen.

Um eine tiefergehende Betrachtung anzustreben, wurden neben der Untersuchung der NICS(0/1)$_{iso}$-Komponenten auch die Extraktion der NICS$_{zz}$-Komponente und die Auftragung der NICS$_{iso}$-Komponente mit ihren NICS$_{in\text{-}plane}$- und NICS$_{out\text{-}of\text{-}plane}$-Beiträgen gegen den Abstand des Geisteratoms zur Ringebene r nach Stanger durchgeführt. Dabei wurde nur der unter besonderem Interesse stehende zentrale 1,4-Thiazinring untersucht.

Tabelle 8: Berechnete NICS$_{iso}$-, NICS$_{zz}$-, NICS$_{in\text{-}plane}$- und NICS$_{out\text{-}of\text{-}plane}$-Werte mit den zugrundeliegenden Tensorkomponenten (σ) bei verschiedenen Abständen zur Ringebene r exemplarisch gezeigt am Dikation **1c^{2+}**(B3LYP/6-311+G**).



	Abstand zur Ringebene r / Å	**NICS$_{iso}$**	**NICS$_{zz}$**	**NICS$_{in\text{-}plane}$ (σ_{xx} / σ_{yy})**	**NICS$_{out\text{-}of\text{-}plane}$ (σ_{zz})**
syn-syn (**1c^{2+}**)	0.0	−6.69	−1.08	−6.33 (4.12 / 14.9)	−0.36 (1.08)
	1.0	−7.12	−17.4	−1.34 (0.46 / 3.55)	−5.78 (17.4)
	3.0	−1.77	−7.87	0.85 (−1.85 / −0.71)	−2.62 (7.87)
	5.0	−0.66	−3.52	0.52 (−1.01 / −0.54)	−1.17 (3.52)

In Tabelle 8 sind exemplarisch die Werte für das *syn-syn*-Regioisomer **1c^{2+}** aufgeführt, wobei für die verwandten Dikationen **2c^{2+}** und **3c^{2+}** vergleichbare Ergebnisse erhalten werden. Die berechneten NICS$_{zz}$-Werte zeigen erwartungsgemäß deutlich negativere Werte für die Betrachtung bei einem Abstand r von 1.0 Å über der Ringebene, und damit zusammenhängend eine deutlich stärkere Identifikation eines diatropen Ringstroms als die gemittelten NICS$_{iso}$-Werte aller Tensorkomponenten. Dies ist einhergehend mit dem Wissen um die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π-Elektronen, welche den Ringstrom ausmachen, bei $\sim$ 1.0 Å über bzw. unter dem Ring erwartungsgemäß. Weiterführend illustriert die graphische Auftragung der rechnerischen Modulation der Geisteratome in einem Abstand r von 0.0 bis 5.0 Å zur Ringebene für alle drei regioisomeren Dikationen **1c^{2+}**, **2c^{2+}** und **3c^{2+}** in Abbildung 35 prononciert negative Werte sowie jeweils ein klares Minimum bei $\sim$ 1.0 bis 1.2 Å für die NICS$_{iso}$-Werte und die extrahierten NICS$_{out\text{-}of\text{-}plane}$-Komponenten. Letztere bestimmen dabei hauptsächlich die NICS$_{iso}$-Werte, da die NICS$_{in\text{-}plane}$-Komponente Werte nahe null annimmt. Final kann das zentrale 1,4-Thiazin der Dikationen **1c^{2+}**, **2c^{2+}** und **3c^{2+}** somit auch im Einklang mit Stangers Kriterien als Aromat klassifiziert werden. Die drei unterschiedlichen Methoden liefern somit ein uniformes Ergebnis.

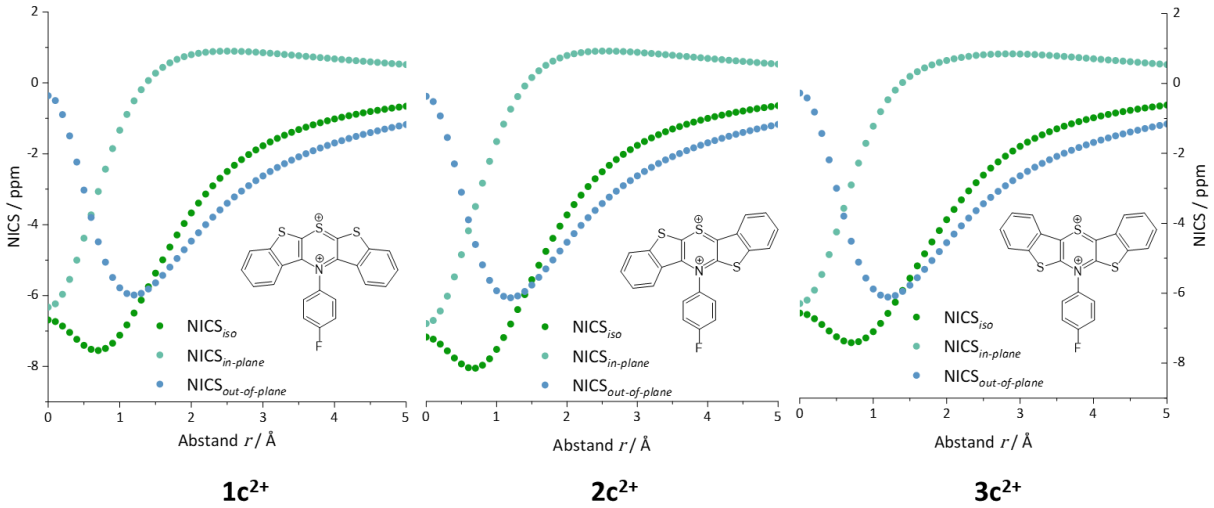


Abbildung 35: Graphische Auftragung der NICS$_{iso}$-Werte, jeweils anteilig aufgespalten in die NICS$_{in\text{-}plane}$- und NICS$_{out\text{-}of\text{-}plane}$-Beiträge, gegen den Abstand r des Geisteratoms vom Zentrum des zentralen 1,4-Thiazinrings der Dikationen **1c**$^{2+}$, **2c**$^{2+}$ und **3c**$^{2+}$ (B3LYP/6-311+G**).

3.3.8 Optoelektronische Eigenschaften der Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen und Dikationen der BBTT

3.3.8.1 Photophysikalische Eigenschaften der Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen und Dikationen der BBTT

Zum Verständnis der zugrundeliegenden Methodik wird auf Kapitel 3.1.1 verwiesen. Dabei sind Lösungen der nativen Ausgangsverbindungen **1c**, **2c** und **3c** farblos bis gelb, wohingegen die Lösungen der Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$ und Dikationen **1c**$^{2+}$, **2c**$^{2+}$ und **3c**$^{2+}$ deutlich farbintensiver von türkis zu blau bis lila sind (Abbildung 36).[26,36]

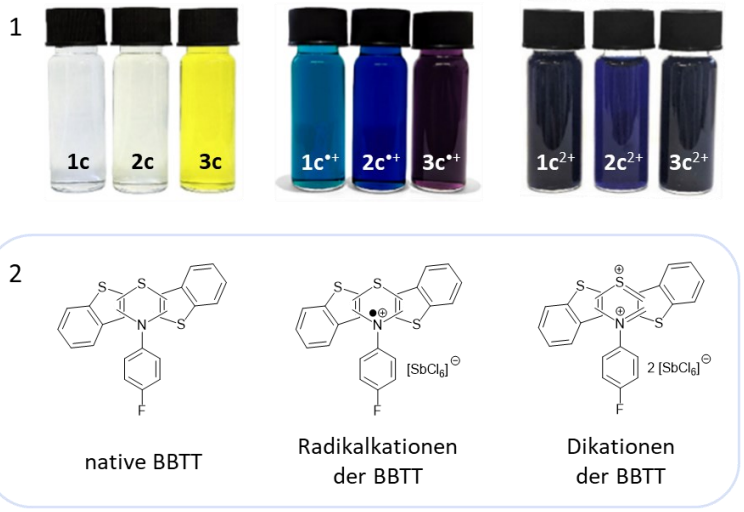
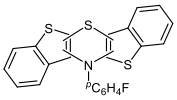


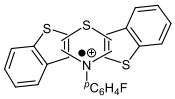
Abbildung 36: 1) Absorption der nativen Ausgangsverbindungen **1c**, **2c** und **3c**, der Radikalkationensalze **1c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$, **2c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$ und **3c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$ und Dikationensalze **1c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$, **2c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$ und **3c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$ in Lösung bei Tageslicht (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 10^{-4} M). 2) Strukturformeln der nativen Ausgangsverbindungen **1c**, **2c** und **3c**, der Radikalkationensalze **1c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$, **2c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$ und **3c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$ und Dikationensalze **1c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$, **2c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$ und **3c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$.

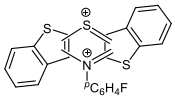
Ergänzend zu den spektroelektrochemischen Messungen von Schneeweis wurden ebenso die Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$ und Dikationen **1c**$^{2+}$, **2c**$^{2+}$ und **3c**$^{2+}$

spektroskopisch durch UV/Vis-Absorptionsspektroskopie untersucht.[25] Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 gelistet.

Tabelle 9: Spektroskopische Daten der nativen Ausgangsverbindungen **1c**, **2c** und **3c** und der zugehörigen Oxidationsprodukte gewonnen durch chemische und elektrochemische Oxidation (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 10^{-6}-10^{-5} M).







		$\lambda_{max,abs,Lsg}$ / nm ((ε / L mol^{-1} cm^{-1}))
Native BBTT	**1c**[25]	232 (44800), 263 (23300), 298 (9000), 309 (10200)
	2c[25]	235 (45300), 262 (26200), 311 (11700)
	3c[25]	236 (50200), 268 (20000, Schulter), 320 (8000), 423 (3000)
Oxidations-produkte	**1c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$	233 (20300), 263 (15700), 283 (14400), 311 (10500), 330 (9100), 386 (1700), 640 (4700, Schulter), 688 (7400)
	1c$^{\bullet+}$[25]	226, 234, 258, 284, 295 (Schulter), 311, 328, 382, 427, 494, 680
	2c$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$	264 (5100, Schulter), 280 (6000), 329 (2500), 361 (500, Schulter), 379 (800), 397 (1400), 569 (800, Schulter), 628 (1200, Schulter), 709 (1700)
	2c$^{\bullet+}$[25]	228, 262, 285, 315 (Schulter), 328, 360 (Schulter), 377, 398, 566 (Schulter), 617 (Schulter), 694
	3c$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$	261 (33200), 277 (25400), 292 (19700, Schulter), 309 (17100), 320 (17000), 351 (2800, Schulter), 370 (4200), 490 (5700, Schulter), 503 (6000, Schulter), 535 (13300), 726 (11800)
	3c$^{\bullet+}$[25]	229, 259, 276, 293, 308, 318, 352, 369, 450 (Schulter), 490, 502, 534, 626 (Schulter), 717
	1c^{2+} 2 $SbCl_6^-$[a]	332 (10300), 376 (4900, Schulter), 605 (1400, Schulter), 659 (2200)
	1c^{2+}[25]	227, 233, 272, 346, 494, 526, 672
	2c^{2+} 2 $SbCl_6^-$[a]	358 (6800), 373 (6400), 388 (4600), 560 (2400, Schulter), 620 (3100, Schulter), 687 (4300)
	2c^{2+}[25]	224, 236 (Schulter), 253, 324, 349 (Schulter), 395, 595, 709 (Schulter)
	3c^{2+} 2 $SbCl_6^-$[a]	348 (5800),365 (4900, Schulter), 446 (860, Schulter), 485 (2100), 496 (2200, Schulter), 529 (4700), 611 (1100, Schulter), 630 (1300, Schulter), 708 (3500)
	3c^{2+}[25]	223, 255, 271, 337, 561, 657

[a]Das Absorptionsspektrum wurde in Aceton aufgenommen.

Die zugehörigen Absorptionsspektren sind Abbildung 37 und Abbildung 38 zu entnehmen.

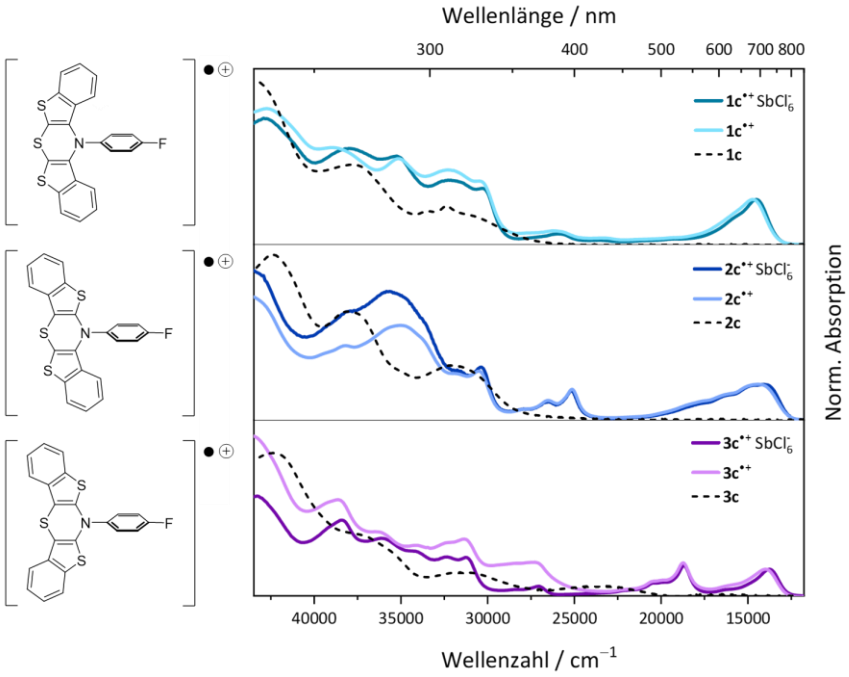


Abbildung 37: Vergleichend gezeigt sind die UV/Vis-Absorptionsspektren der Radikalkationensalze **1c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$, **2c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$ und **3c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$ (dunkle Linien), von **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$ (Spektroelektrochemie) (helle Linien) sowie der nativen Ausgangsverbindungen **1c**, **2c** und **3c** (gestrichelte schwarze Linien) in CH_2Cl_2 (T = 298 K, c = 10^{-6}-10^{-5} M).

Die stark bathochromen Verschiebungen der Absorptionsbanden durch die erste Oxidation korrelieren mit den berechneten starken Geometrieänderungen von einer *butterfly*-Struktur hin zum planarisierten BBTT-Grundgerüst (vgl. Phenothiazine und DTT).[72,78] Folglich sind die oxidierten Verbindungen, die sowohl durch chemische als auch durch elektrochemische Oxidation entstehen, tiefdunkel und intensiv gefärbt. Dies repräsentiert die mit der Geometrieänderung einhergehende starke Veränderung der Elektronenstruktur mit einer induzierten starken Delokalisierung des ungepaarten Elektrons. Ein Vergleich der Absorptionsspektren zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den Hexachloroantimonat(V)salzen der Dikationen **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$ und den spektroelektrochemisch *in-situ* gewonnen Radikalkationen **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$. Die Unterschiede in der Intensität der Absorptionsbanden im UV-Bereich der Spektren (230-380 nm) können auf Gegenioneneffekte zurückgeführt werden. Die längstwelligen Absorptionsmaxima sind für die Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen nur geringfügig bathochrom verschoben (**1c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$: $\Delta\tilde{\nu}$ = +171 cm^{-1}, **2c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$: $\Delta\tilde{\nu}$ = +305 cm^{-1} und **3c**$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$: $\Delta\tilde{\nu}$ = +173 cm^{-1}).[36]

Einhergehend mit der zweiten Oxidation ist die Geometrieänderung und somit auch die Änderung der Elektronenstruktur deutlich geringer, was sich in deutlich geringeren Änderungen der UV/Vis-Absorptionsspektren widerspiegelt. Der augenscheinliche Farbeindruck intensiviert sich vorwiegend in der Farbtiefe.

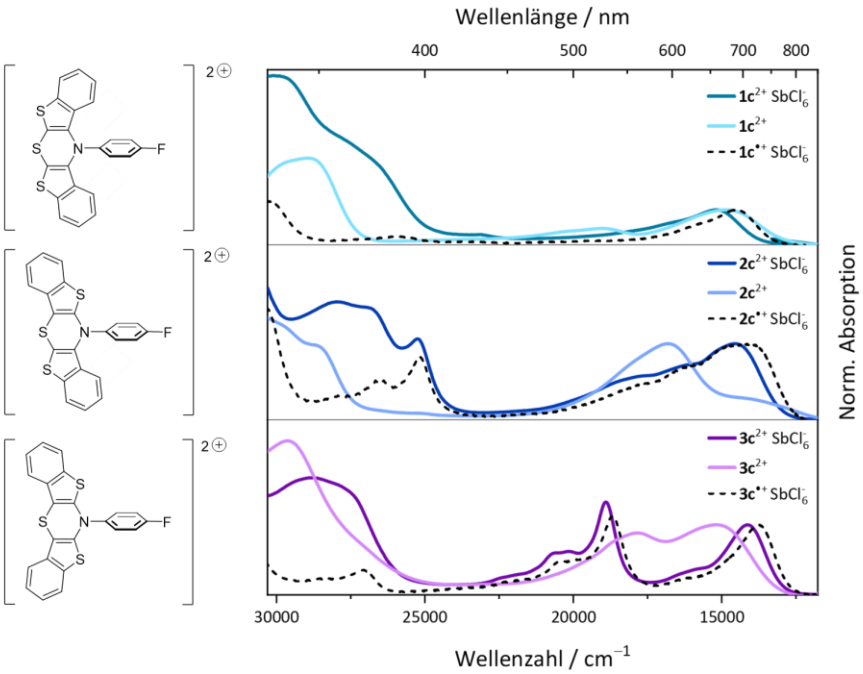
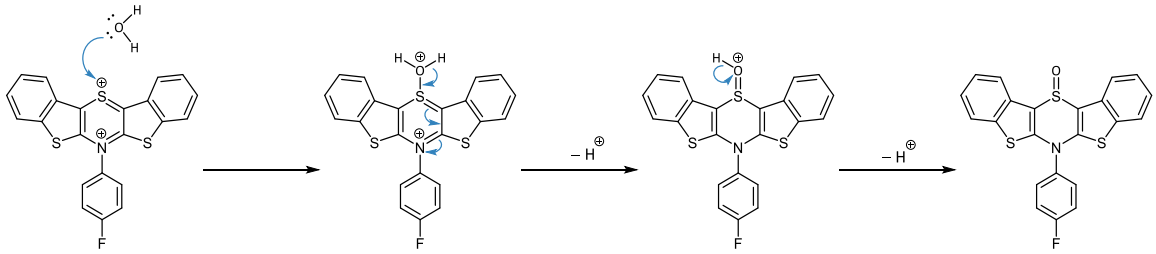


Abbildung 38: Vergleichend gezeigt sind die UV/Vis-Absorptionsspektren der Dikationensalze **1c²⁺** 2 $SbCl_6^-$, **2c²⁺** 2 $SbCl_6^-$ und **3c²⁺** 2 $SbCl_6^-$ in Aceton (dunkle Linien), von **1c²⁺**, **2c²⁺** und **3c²⁺** (Spektroelektrochemie) (helle Linien) sowie der Radikalkationensalze **1c•⁺** $SbCl_6^-$, **2c•⁺** $SbCl_6^-$ und **3c•⁺** $SbCl_6^-$ (gestrichelte schwarze Linien) in CH_2Cl_2 (T = 298 K, c = 10^{-6}-10^{-5} M).

Dabei ergibt der Vergleich der Absorptionsspektren der Hexachloroantimonat(V)salze der Dikationen **1c²⁺**, **2c²⁺** und **3c²⁺** mit den spektroelektrochemisch gewonnenen Daten einen deutlichen Unterschied in der Lage und Form der Absorptionsbanden. Aufgrund der inerten Messbedingungen der spektroelektrochemischen Messungen sowie einer guten Korrelation der Absorptionsbanden zu quantenchemischen Simulationen kann angenommen werden, dass die entsprechenden Absorptionsspektren die Absorptionscharakteristika der Dikationen **1c²⁺**, **2c²⁺** und **3c²⁺** treffend abbilden.[25] Hingegen weisen die Absorptionsspektren der Dikationensalze **1c²⁺** 2 $SbCl_6^-$, **2c²⁺** 2 $SbCl_6^-$ und **3c²⁺** 2 $SbCl_6^-$ deutliche Übereinstimmungen mit den entsprechenden Absorptionsspektren der Radikalkationensalze **1c•⁺** $SbCl_6^-$, **2c•⁺** $SbCl_6^-$ und **3c•⁺** $SbCl_6^-$ auf. Unter Anbetracht der nicht inerten Messbedingungen und der gleichzeitig langsamen Zeitskala bei der Vermessung, kann schlussfolgernd eine geringe Persistenz der Dikationensalze **1c²⁺** 2 $SbCl_6^-$, **2c²⁺** 2 $SbCl_6^-$ und **3c²⁺** 2 $SbCl_6^-$ ermittelt werden. Dies entspricht der Erwartung, da für Redoxsysteme des Weitz-Typs eine geringe kinetische und thermodynamische Stabilität der Dikationen auftritt.[74] Zudem sind diese auf Grund ihres hohen Elektronenmangels noch stärkere Elektrophile als bereits die Radikalkationen. Die Absorptionsspektren indizieren, dass eine Reduktion zu den Radikalkationen **1c•⁺**, **2c•⁺** und **3c•⁺** stattfindet und die Dikationen **1c²⁺**, **2c²⁺** und **3c²⁺** in keiner messbaren Konzentration vorliegen. Dabei kommt es jedoch zu einer hypsochromen Verschiebung der längstwelligen Absorptionsmaxima mit Werten von $\Delta\tilde{\nu}$ = –640 cm^{-1} (**1c•⁺** $SbCl_6^-$), $\Delta\tilde{\nu}$ = –452 cm^{-1} (**2c•⁺** $SbCl_6^-$) und $\Delta\tilde{\nu}$ = –350 cm^{-1} (**3c•⁺** $SbCl_6^-$). Sie können auf den Wechsel des Lösungsmittels von Dichlormethan auf Aceton im Sinne einer negativen Solvatochromie zurückgeführt werden. Gleichzeitig wird die Entstehung von Reaktionsprodukten nachgewiesen, die intensiv im UV-Bereich absorbieren. Dabei könnten beispielsweise die

entsprechenden Sulfoxide (**4c**, **5c** und **6c**) als potentielle Reaktionsprodukte in Betracht gezogen werden (vgl. Kapitel 3.3.3), die aus dem stark elektrophilen Dikation unter Reaktion mit vorhandenen Wassermolekülen als Nucleophil entstehen können (Schema 8).



Schema 8: Mögliche Nebenreaktion zu den Sulfoxiden **4c**, **5c** und **6c** aus den Dikationen **1c**$^{2+}$, **2c**$^{2+}$ und **3c**$^{2+}$ durch einen nucleophilen Angriff von Wasser unter Protonenabspaltung.

3.4 Konformationsplanarisierte *anti-anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine: Rationales Design zur verstärkten Planarität der BBTT über intramolekulare Restriktion

3.4.1 Theoretische Evaluation des Konzepts der sterisch induzierten Konformationsplanarisierung

Fortschreitend sollte das Konzept der induzierten Planarisierung im Sinne der Reduktion der *butterfly*-Struktur an BBTT aufgegriffen werden. Die Generierung von planar orientierten *anti-anti*-BBTT im Festkörper als auch in Lösung sollte forciert werden. Als Konsequenz sollte eine molekulare Selbstorganisation in Aggregaten, in Filmen und im Kristall sowie resultierend eine optimierte Anordnung beispielsweise in einer Lamellen- oder Fischgrätenanordnung ermöglicht werden. Dies sollte ebenso in einer Steigerung der Prozessierbarkeit und Lochleiterbeweglichkeit μ für organoelektronische Anwendungen resultieren. Eine vollständige Planarisierung sollte zudem nicht nur im (kristallinen) Festkörper, sondern selbst in Lösung einen antiaromatischen Charakter induzieren können. Dabei sollte, einhergehend mit der induzierten Planarisierung, zudem die Unterdrückung der *N-extra*-Konformation zu Gunsten der *N-intra*-Konformation erfolgen, da diese inhärent weniger gefaltet vorliegt. Mittels rationalen Moleküldesigns wurde konzeptionell die stereo(elektronische) Fixierung des BBTT-Grundgerüstes über eine *ortho,ortho'*-Funktionalisierung eines *N*-gebundenen Phenylsubstituenten angestrebt. Zielsetzend sollten Minimumstrukturen identifiziert werden, deren thermodynamische Vorzugskonformationen planare BBTT-Grundgerüste eröffnen. Dazu wurde ein quantenchemisch DFT-fundiertes Screening mit Gaussian 09 unter Verwendung von B3LYP und 6-311++G** mit dem PCM-Solvatationsmodell der Variation IEFPCM mit Dichlormethan durchgeführt. Es wurde vom bis jetzt einfachsten bekannten *anti-anti-N*-Aryl-BBTT gestartet, dem *anti-anti-N*-Phenyl-BBTT (**7**). Dabei wurde im Rahmen des Screenings eine geänderte Substitution und Konstitution an der *N*-Aryleinheit getestet (Abbildung 39). Quantenchemisch erweist sich das Einbringen sterischer Restriktion durch eine *ortho,ortho'*-Funktionalisierung als ein erfolgversprechendes Konzept hin zur Konformationsplanarisierung. Eine Veränderung des Substitutionsmusters kann in der zunehmenden Reduktion der *butterfly*-Struktur im Sinne einer Erhöhung des Planarisierungsgrades des BBTT-Grundgerüstes resultieren. Dies wurde beispielhaft an den BBTT mit Methylsubstituenten an der *N*-Aryleinheit gezeigt. Dabei scheint diese Planarisierung vorwiegend sterisch induziert zu sein, da eine Veränderung der Elektronik, ausgehend vom *anti-anti-N*-Phenyl-BBTT (**7**), durch das Einbringen eines Methylsubstituenten in der *para*-Position zu einem unveränderten Faltungswinkel φ von 150° für **3d** führt. Eine Veränderung dieses Faltungswinkels φ erfolgt erst durch eine Konstitutionsänderung zu einer *ortho*-Substitution für **8d**. Abhängig von der Ausprägung der *N-intra*-Konformation kann sowohl die gewünschte Auffaltung mit einem Faltungswinkel φ von 157° als auch eine stärkere Faltung mit einem Faltungswinkel φ von 149° erfolgen. Dies resultiert aus den zwei möglichen Orientierungen der

N-Aryleinheit in der *N-intra*-Konformation, welche durch die verschiedene Anordnung des *ortho*-Substituenten entweder über oder unter dem BBTT-Grundgerüst eine geänderte sterisch-induzierte Repulsion aufweisen. Der signifikanteste Einfluss auf den Planarisierungsgrad entspringt jedoch erst der *ortho,ortho'*-Funktionalisierung, welche die stärkste sterische Repulsion durch die Anordnung der *ortho*-Substituenten sowohl über als auch unter dem BBTT-Grundgerüst einbringt. Die *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) können somit vorerst als die vielversprechendsten Zielmoleküle festgehalten werden.

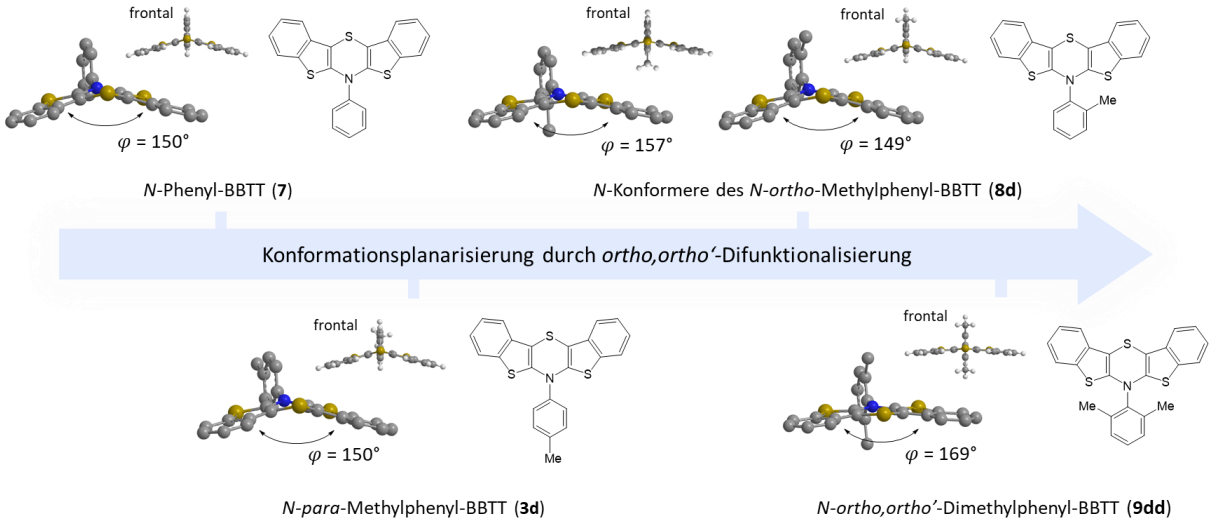


Abbildung 39: Seiten- und Frontalansicht der berechneten Minimumstrukturen von variabel methylsubstituierten *anti-anti-N*-Phenyl-BBTT (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

Um einen tiefergehenden Einblick in die Freiheitsgrade der Stereofixierung der *anti-anti-N-ortho,ortho*'-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) und damit ebenso eine versiertere Abschätzung über das energetische Ausmaß dieser zu erhalten, wurde der Konformerenwechsel zwischen dem *N-extra*- und *N-intra*-Konformer simuliert. Dazu wurde analog zu Schneeweis und May vorgegangen.[25,72] Hierbei werden zwei mögliche Wege des Konformerenwechsels erfasst: Die Ringinversion mit einem planarisierten 1,4-Thiazin als Übergangszustand sowie die *N*-Inversion mit einem trigonal planaren Thiazin-Stickstoff als Übergangszustand. Dies wurde exemplarisch anhand des *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dimethylphenyl-BBTT (**9d**) durchgeführt. Zuerst wird hierbei die mögliche *N*-Inversion durch einen *N*-Torsionsscan angenähert. Dabei wird eine *N*-Rotation des *N-ortho,ortho'*-Dimethylphenylsubstituenten um 180° modelliert. Für die *anti-anti-N-ortho,ortho*'-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) ist hierbei die gänzliche Unterdrückung der *N-extra*-Konformation als lokales Minimum analog zu Schneeweis' Berechnungen für das *anti-anti-N-para*-Fluorphenyl-BBTT (**3c**) zu erwarten. Die *N-extra*-Konformation tritt stattdessen als Übergangszustand in Erscheinung. Dabei liegt die Energiebarriere ΔE zwischen *N-intra*- und *N-extra*-Konformer für **3c** mit 1.8 kcal mol^{-1} in einer Größenordnung, die trotzdem eine anteilige Besiedelung der *N-extra*-Konformation bei Raumtemperatur zulassen sollte.[25] Hingegen sollte die Energiebarriere ΔE der *N*-Inversion durch die deutlich stärkere sterische Hinderung für **9dd** signifikant erhöht sein und damit im besten Fall in einer gänzlichen Unterdrückung

der *N-extra*-Konformation zu Gunsten der *N-intra*-Konformation bei Raumtemperatur resultieren. Um dies zu untersuchen, wurde ein relaxierter Potentialscan um den Diederwinkel (θ) ausgeführt (B3LYP/6-311G**, IEFPCM CH_2Cl_2) (Abbildung 40).

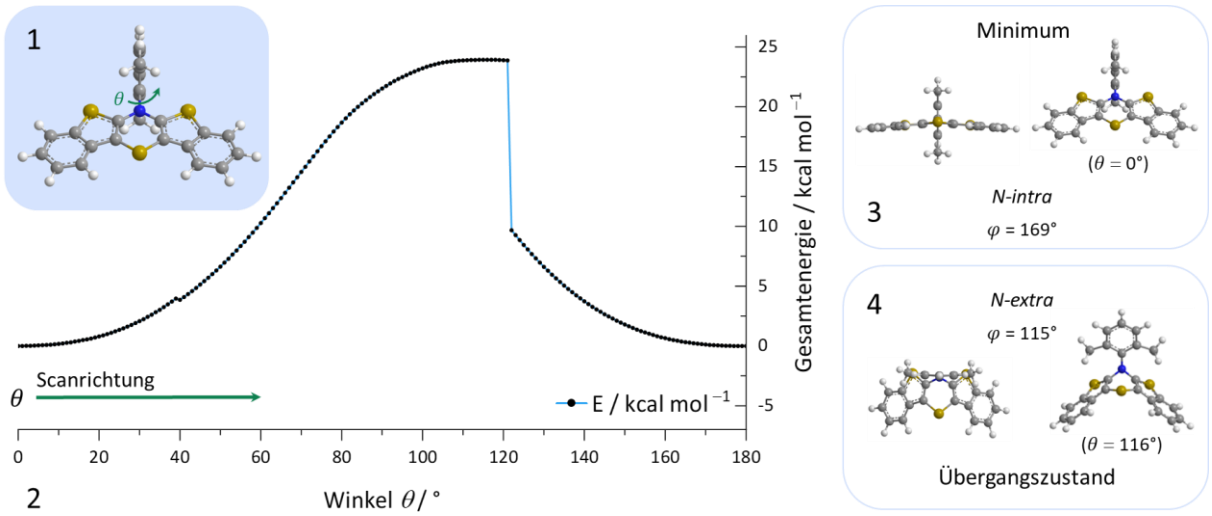


Abbildung 40: 1) Veranschaulichung der Minimumgeometrie von **9dd** (*N-intra*-Konformation) als Startgeometrie der Drehung des *N*-Arylsubstituenten um den Torsionswinkel θ. 2) Relaxierter Potentialscan ausgehend der Minimumgeometrie von **9dd** (*N-intra*-Konformation) (B3LYP/6-311G**, IEFPCM CH_2Cl_2). 3) Graphische Darstellung der zugehörigen Minimumgeometrie (B3LYP/6-311G**, IEFPCM CH_2Cl_2). 4) Graphische Darstellung der zugehörigen Übergangszustandsgeometrie (B3LYP/6-311G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

Dieser wurde ausgehend von der optimierten *N-intra*-Minimumgeometrie gestartet. Es resultiert eine Energiekurve, die beweist, dass beide Konformere durch eine freie Drehung des *N*-Arylsubstituenten ineinander überführbar sind. Dabei werden einzig das *N-extra*- und *N-intra*-Konformer als relevante Spezies identifiziert. Die *N-intra*-Konformation wird als globales Minimum und damit als absolute thermodynamische Vorzugskonformation ausgemacht (NIMAG = 0), während mit der *N-extra*-Konformation erwartungsgemäß kein lokales Minimum erreicht wird. Stattdessen tritt diese als Übergangszustand auf. Die Frequenzanalyse der extrahierten Koordinaten dieses Konformers resultiert erwartungsgemäß in einer negativen Schwingungsfrequenz (NIMAG = 1). Seine Konformation kann als eine klassische *N-extra*-Konformation beschrieben werden, bei der der *N*-Arylsubstituent maximal orthogonal verdrillt zum BBTT-Grundgerüst ausgerichtet ist. Ein Vergleich der Energiebarriere der *N*-Torsion des *para*-Fluorderivats **3c** ($\Delta E_{intra \rightarrow intra} = 1.8$ kcal mol^{-1}) mit der des *ortho,ortho*'-Dimethylderivats **9dd** offenbart erwartungsgemäß eine deutlich erhöhte Energiebarriere als Differenz der Gesamtenergien beider Konformere von $\Delta E_{intra \rightarrow intra} = 24.0$ kcal mol^{-1}. Diese Energiebarriere muss beim *N-intra-intra*-Konformerenwechsel über *N*-Inversion durchlaufen werden. Begründet wird ihr Ausmaß durch die maximierte sterische Hinderung in der *N-extra*-Konformation, welche durch die sterisch anspruchsvollen Methylgruppen in den *ortho*-Positionen für **9dd** bedingt ist. Diese werden in direkter Nähe zu den Schwefelatomen der anellierten Thiophene des BBTT-Grundgerüstes platziert und resultieren durch eine hohe sterische Repulsion in einer ausgeprägten *butterfly*-Struktur mit einem Faltungswinkel φ von 115°. Zudem wurde die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_A^{\neq}$ extrahiert, da diese zusätzlich die Entropieänderungen ΔS einschließt. Die entsprechende Energie-

barriere $\Delta G^{\neq}_{A,\,intra\rightarrow intra}$ wird mit 28.3 kcal mol^{-1} bestimmt. Diese liegt dabei zusätzlich um ~ 5 kcal mol^{-1} erhöht zur Differenz der Gesamtenergien $\Delta E_{intra\rightarrow intra}$. Mithilfe dieser konnte die Geschwindigkeitskonstante k und damit die Frequenz dieser Umwandlung über die Eyring-Gleichung (Gleichung 10) bestimmt werden.[40]

$$k = \frac{R \cdot T}{N_A \cdot h} e^{-\frac{\Delta G_A^{\neq}}{R \cdot T}} \qquad \text{Gleichung 10}$$

Mit R = ideale Gaskonstante, T = Temperatur, N_A = Avogadrokonstante, h = Plancksches Wirkungsquantum und $\Delta G_A^{\neq}$ = Freie Aktivierungsenthalpie als Differenz der freien Enthalpien der *N-intra*- und *N-extra*-Konformation

Bei 298 K ergibt sich demnach eine Geschwindigkeitskonstante $k_{intra\rightarrow intra}$ von $1.18 \cdot 10^{-8}$ s^{-1}. Dieser Wert ist vergleichsweise klein, wodurch ein *N-intra-intra*-Konformerenwechsel über die *N-extra*-Konformation auf dem Weg der *N*-Inversion zu vernachlässigen ist. Die Energiebarriere der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}_{A,intra\rightarrow intra}$ ist so hoch, dass dem *N-extra*-Konformer keine Rolle in Lösung zukommen sollte und das *N-intra*-Konformer gänzlich dominieren sollte. Zur Einordnung wird Cyclohexan als Vergleichssystem herangezogen. Verglichen mit der Sesselkonformation als das globale Minimum ist die Twistkonformation als lokales Minimum mit einem energetischen Unterschied von 5.0 kcal mol^{-1} angehoben.[79] Dazwischen wird als Übergangszustand die Halbsesselkonformation mit einer freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_A^{\neq}$ von 10.4 kcal mol^{-1} durchlaufen. Die Geschwindigkeitskonstante k des Konformerenwechsels zwischen Sessel- und Twistkonformation liegt demnach bei $1.46 \cdot 10^5$ s^{-1}. Diese ist damit, trotz der immerhin ungefähr einem Drittel so hohen Energiebarriere der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_A^{\neq}$, um 13 Größenordnungen größer als für **9dd**.[80] Für das *para*-Fluorderivat **3c** wurde einzig die Energiebarriere der Gesamtenergie des Systems ΔE bestimmt, nicht aber die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_A^{\neq}$, weshalb hier kein direkter Vergleich möglich ist.[25] May hingegen bestimmte die Geschwindigkeitskonstante k des Konformerenwechsels zwischen dem *N-intra*- und *N-extra*-Konformer des *anti-anti-N*-Phenyl-DTT mit ~ 10^{10} s^{-1}.[72] Für dieses kann, begründet durch die deutlich geringere sterische Abstoßung durch den nicht dekorierten *N*-Phenylsubstituenten sowie die kleineren Anellanten des zentralen 1,4-Thiazins, eine deutlich schnellere und damit nennenswerte Umwandlung über diesen Weg gefunden werden. Die These der Unterdrückung der *N-extra*-Konformation für **9dd** auf dem Weg der *N*-Inversion kann zusätzlich untermauert werden, wenn unter Annahme der Boltzmann-Verteilung die Anteile der beiden Konformere berechnet werden. Dazu wird die Gleichgewichtskonstante $K_{intra\rightarrow extra}$ bestimmt, um das Verhältnis von *N-extra*- zu *N-intra*-Konformer zu quantifizieren. Da das *N-extra*-Konformer hier keine lokale Minimumgeometrie darstellt, entspricht die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}_{A,\,intra\rightarrow intra}$ von 28.3 kcal mol^{-1} gleichzeitig der freien Enthalpie der Umwandlung $\Delta G_{intra\rightarrow extra}$.

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(K) \qquad \text{Gleichung 11}^{[81]}$$

Mit R = ideale Gaskonstante, T = Temperatur und K = Gleichgewichtskonstante

Mithilfe der durch Gleichung 11 erhaltenen Gleichgewichtskonstante von $K_{intra \rightarrow extra} = 1.90 \cdot 10^{-21}$ ergibt sich ein so geringer Anteil des *N-extra*-Konformers, dass rechnerisch von einer gänzlichen Unterdrückung zu Gunsten des *N-intra*-Konformers gesprochen werden kann. Die entsprechenden Werte liegen bei einem Verhältnis von 100 zu 0.00 für *N-intra* vs. *N-extra*. Zur Einordnung werden die beiden möglichen Sesselkonformationen des ^{tert}Butylcyclohexans herangezogen. Diese sind durch eine mögliche äquatoriale oder axiale Ausrichtung des ^{tert}Butylsubstituenten zu unterscheiden. Der zugehörige A-Wert von 5.4 kodiert dabei die freie Enthalpie der Umwandlung $\Delta G_{eq \rightarrow ax} = 5.4$ kcal mol^{-1}, woraus sich eine Gleichgewichtskonstante von $K_{eq \rightarrow ax} = 1.1 \cdot 10^{-4}$ ergibt. Obwohl dieser Wert deutlich höher als für das BBTT **9dd** liegt (17 Größenordnungen), wird hierbei bereits von einer Verankerung des ^{tert}Butylcyclohexans in der äquatorialen Position bei gleichzeitiger Unterdrückung der axialen Konformation gesprochen.[82]

Um das Konzept der *ortho,ortho'*-Funktionalisierung endgültig einzuordnen, muss der zweite Weg des Konformerenwechsels betrachtet werden. Über die betrachtete *N*-Inversion hinaus kann ein Konformerenwechsel theoretisch ebenso durch Ringinversion stattfinden. Dabei wird ein planarer Übergangszustand im Sinne eines gänzlich planarisierten BBTT-Grundgerüstes durchlaufen. Die Simulation erfolgte ebenfalls durch einen relaxierten Potentialscan ausgehend von dem zuvor optimierten, planaren Übergangszustand als Startgeometrie (NIMAG = 1) (B3LYP/6-311G**, IEFPCM CH_2Cl_2) (Abbildung 41).

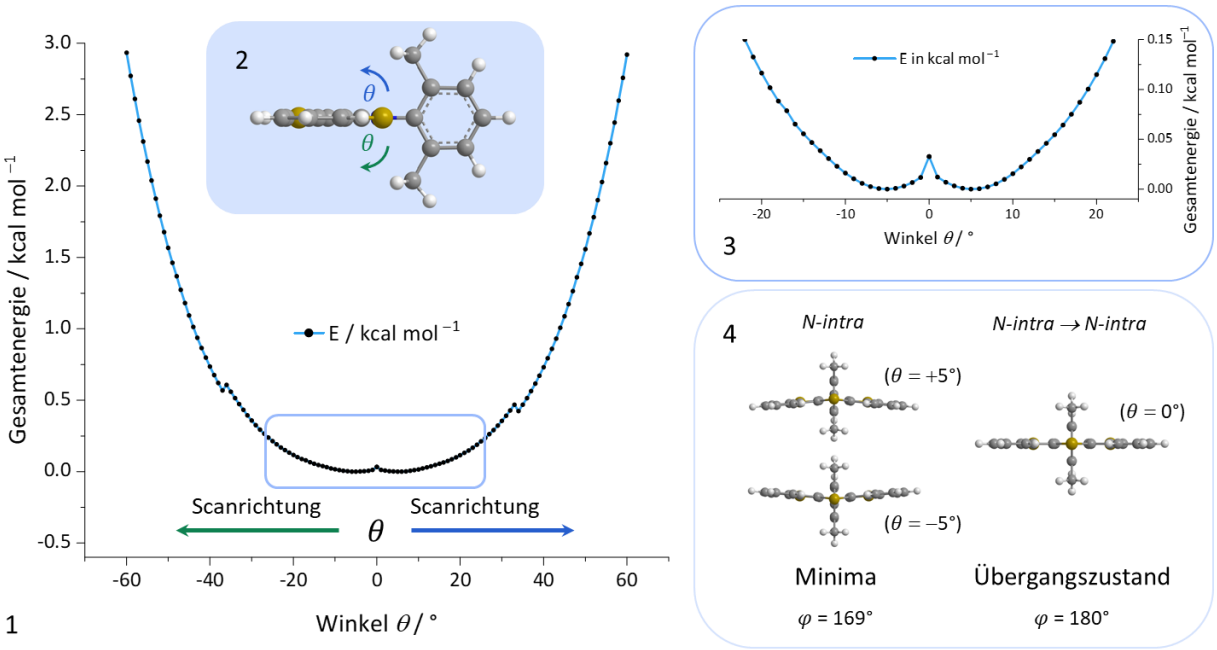


Abbildung 41: 1) Relaxierter Potentialscan ausgehend des planaren Übergangszustandes von **9dd** in zwei Scanrichtungen (B3LYP/6-311G**, IEFPCM CH_2Cl_2). 2) Veranschaulichung des Neigungswinkels θ des *N*-Arylsubstituenten (B3LYP/6-311G**, IEFPCM CH_2Cl_2). 3) Vergrößerter Ausschnitt des relaxierten Potentialscans (B3LYP/6-311G**, IEFPCM CH_2Cl_2). 4) Graphische Darstellung der zugehörigen Minima- und Übergangszustandsgeometrien von **9dd** (B3LYP/6-311G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

Ein Konformerenwechsel des *N-intra*-Konformers zum *N-extra*-Konformer bedingt durch die Ringinversion bei ansteigendem Neigungswinkel θ erfolgt wider Erwarten nicht. Hingegen resultiert eine Fixierung der orthogonal ausgerichteten *N*-Aryleinheit in einem *N-intra-intra*-Übergang, wie May

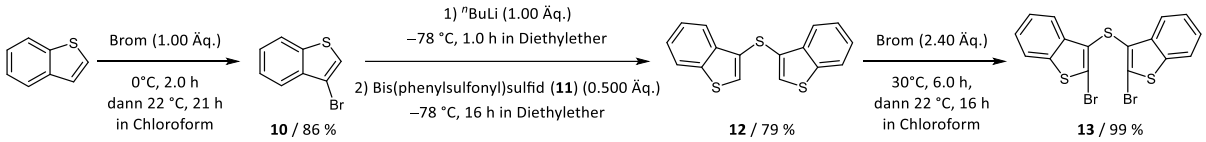
ihn schon für das *anti-anti-N*-Phenyl-DTT quantenchemisch postulierte.[72] Dies steht im Einklang mit den im *N*-Torsionsscan gewonnenen Ergebnissen, die die *N-intra*-Konformation als einziges und somit absolutes Minimum identifizierten. Die zugehörigen Minima können im Potentialscan bei Neigungswinkeln θ des *N*-Arylsubstituenten von ±5° ausgemacht werden (NIMAG = 0). Auch wenn diesem Potentialscan keine Informationen über das *N-extra*-Konformer entnommen werden können, ergibt sich stattdessen die Energiebarriere des *N-intra-intra*-Übergangs des abgeknickten *anti-anti-N-ortho,ortho*'-Dimethylphenyl-BBTT (**9dd**) über den planaren Übergangszustand anhand der extrahierten Gesamtenergien E. Diese Energiebarriere ist mit $\Delta E_{intra \rightarrow intra}$ = 3.74 · 10^{-2} kcal mol^{-1}, obwohl die Verbindung vermutlich aufgrund der Planarisierung einen antiaromatischen Übergangszustand durchläuft, deutlich niedriger als die entsprechende Energiebarriere des *N-intra-intra*-Konformerenwechsels der *N*-Inversion über das *N-extra*-Konformer. Die entsprechende freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}_{A,\, intra \rightarrow intra}$ wird mit 1.63 kcal mol^{-1} bestimmt. Erneut wurde mittels der Eyring-Gleichung die Geschwindigkeitskonstante $k_{intra \rightarrow intra}$ und damit die Frequenz dieser Umwandlung erhalten. Diese liegt mit $k_{intra \rightarrow intra}$ = 3.95 · 10^{11} s^{-1} um 19 Größenordnungen höher als die entsprechende Geschwindigkeitskonstante $k_{intra \rightarrow intra}$ der *N*-Inversion. Ein Durchschwingen über Ringinversion kann bei Raumtemperatur dementsprechend sehr schnell angenommen werden, sodass der planare Übergangszustand einen nennenswerten Anteil in Lösung haben sollte. Nach Ermittlung der Gleichgewichtskonstante $K_{intra \rightarrow ÜZ}$ wurde unter Annahme der Boltzmann-Verteilung der Konformerenanteil der *N-intra*-Konformation gegenüber der planaren Konformation des Übergangszustandes quantifiziert. Da das Konformer des planaren Übergangszustandes hier erneut keine lokale Minimumgeometrie darstellt, entspricht die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}_{A,\, intra \rightarrow intra}$ von 1.63 kcal mol^{-1} gleichzeitig der freien Enthalpie der Umwandlung $\Delta G_{intra \rightarrow ÜZ}$. Die Gleichgewichtskonstante $K_{intra \rightarrow ÜZ}$ wird mit einem Wert von 6.37 · 10^{-2} bestimmt, wobei ein Verhältnis der beiden Konformere mit einem Anteil von 94.0 % für die *N-intra*-Konformation und 6.0 % für die Konformation des planaren Übergangszustandes bei Raumtemperatur erhalten wird.

Final kann das Konzept einer *ortho,ortho'*-Funktionalisierung an der *N*-Aryleinheit von *anti-anti*-BBTT anhand der Untersuchungen an **9dd** als geeignet für eine induzierte Konformationsplanarisierung eingestuft werden. Dabei scheint eine intramolekulare Fixierung vorwiegend durch eine sterische Repulsion zwischen den *ortho*-Substituenten und dem Grundgerüst des BBTT möglich. Es sollten BBTT zugänglich werden, die einen erhöhten Planarisierungsgrad des BBTT-Grundgerüstes aufweisen sowie vorwiegend die *N-intra*-Konformation einnehmen. Somit können die *anti-anti-N-ortho,ortho*'-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) auch nach der theoretischen Evaluation als potente Zielverbindungen ausgemacht werden.

3.4.2 Synthese der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-(3,9-dibrom)-BBTT

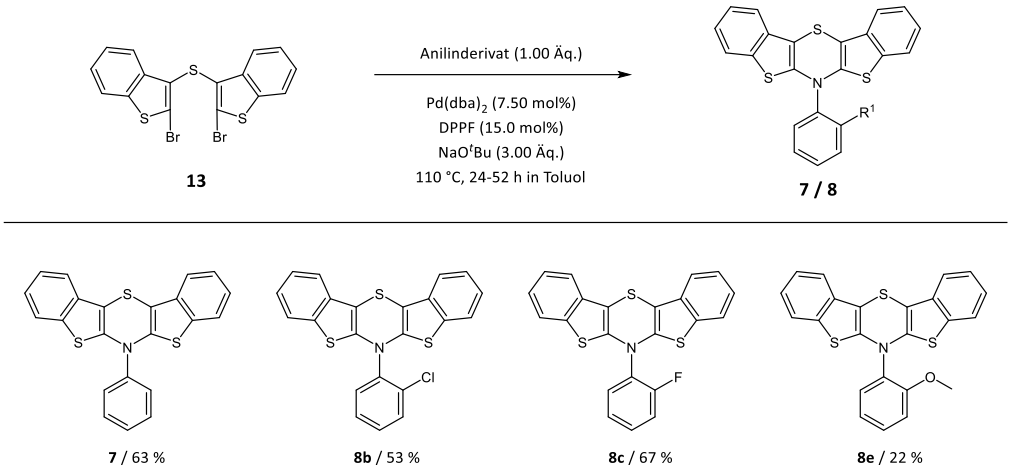
3.4.2.1 Buchwald-Hartwig-Kupplung zu *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT

Anknüpfend an diese theoretische Evaluation sollte die Synthese der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) angestrebt werden. Zudem sollten die weniger sterisch eingeschränkten *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**) dargestellt werden, um einen umfassenderen Überblick über die Effekte der *ortho*-Substitution zu erhalten. Das Synthesekonzept bedient sich dabei der im Arbeitskreis Müller entwickelten und häufig verwendeten Methodik zur Darstellung von Thiophen-anellierten-1,4-Thiazinen, welche auf der Buchwald-Hartwig-Kupplung dibromierter Sulfane mit Anilinen fußt. So wurde Zugang zu variabel funktionalisierten DTT und BBTT erhalten (vgl. Kapitel 3.2).[28] Dabei erschloss Schneeweis bereits erste *anti-anti-N-ortho*-substituierte-Phenyl-BBTT (**8**). Anknüpfend sollten weitere BBTT dieser Substanzklasse nach seiner Methode synthetisiert werden. Dazu wurde zuerst Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**13**) gemäß Literaturvorgaben dargestellt (Schema 9). [25]



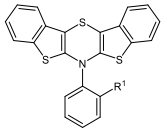
Schema 9: Dreistufige Syntheseroute des Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**13**) ausgehend von Benzo[*b*]thiophen.

Durch Bromierung von Benzo[*b*]thiophen wurde 3-Benzo[*b*]thiophen (**10**) gewonnen, welches nachfolgend mittels eines Brom-Lithium-Austausches in der 3-Position umgepolt wird.[83] Die entstehende lithiierte Spezies wird mit dem Dielektrophil Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**11**) abgefangen, um Bis(benzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**12**) zu erhalten. Nach finaler zweifacher Bromierung mit elementarem Brom wird das Edukt Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**13**) der Buchwald-Hartwig-Kupplung für die *anti-anti-N*-substituierten-Phenyl-BBTT in einer isolierten Gesamtausbeute von 67 % über drei Schritte erhalten.[25] Die Buchwald-Hartwig-Kupplung wurde anschließend mit den von Schneeweis etablierten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Somit konnte sowohl ein verlässlicher Zugang zu den Produkten **8c** und **8d** gefunden werden, als auch die bereits über diese Route synthetisierten Produkte **7** und **8b** als Referenzverbindungen erneut dargestellt werden (Schema 10, Tabelle 10).[25]



Schema 10: Synthese von *anti-anti-N*-Phenyl-BBTT (**7**) und *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**).

Tabelle 10: Syntheseangaben und isolierte Ausbeuten des *anti-anti-N*-Phenyl-BBTT (**7**) und der *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**).

Anilinderivat	**Ansatzgröße / mmol**		**Ausbeute / %**
Anilin	2.00	R^1 = H (**7**)	63
ortho-Chloranilin	5.00	R^1 = Cl (**8b**)	53
ortho-Fluoranilin	0.500	R^1 = F (**8c**)	67
ortho-Methoxyanilin	0.500	R^1 = OMe (**8e**)	22

Dabei wurde das dibromierte Sulfan (**13**) mit dem gewünschten Anilinderivat in Toluol bei 110 °C für 24-52 h umgesetzt. Als Katalysatorsystem kam Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) und DPPF im Verhältnis von 1:2 sowie Natrium*tert*butoxid als Base zum Einsatz. Bei Betrachtung der isolierten Ausbeuten zeigt sich eine besonders effiziente Kupplung für Anilin selbst, sowie für halogenierte Aniline, während das methoxysubstituierte Anilin zu einer verringerten isolierten Ausbeute führte. Dabei wurde eine Ausbeute von 67 % für das *N-ortho*-Fluorphenylderivat **8c**, von 63 % für das *N-ortho*-Chlorphenylderivat **8b**, von 63 % für das *N*-Phenylderivat **7** und von 22 % für das *N-ortho*-Methoxyphenylderivat **8e** erhalten. Die isolierten Ausbeuten der entsprechend substituierten Derivate der *anti-anti-N-para*-substituierten-Phenyl-BBTT (**3**) liegen im Vergleich bei 53-59 %. Für das BBTT **8c** konnte die Ausbeute bei der *ortho*-Verknüpfung gegenüber der *para*-Verknüpfung um 14 % erhöht werden, wohingegen die Ausbeuten der chlor- und methoxysubstituierten Derivate **8b** und **8e** um 6 bzw. 33 % abnahmen.[25] Für diesen Trend kann die Sterik der Substituenten als mögliche Erklärung angeführt werden, da der Chlor- und Methoxysubstituent räumlich deutlich anspruchsvoller sind als der Fluorsubstituent. Während bei der *para*-Verknüpfung der unterschiedliche sterische Anspruch der

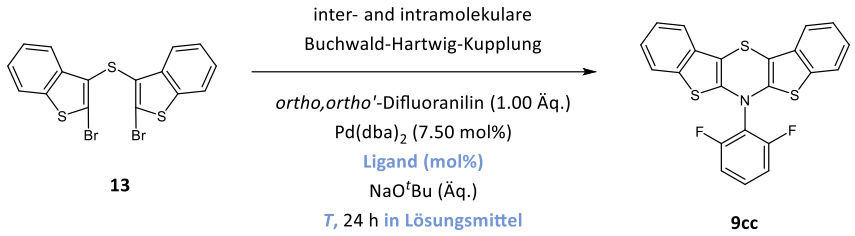
Substituenten die Kupplungseffizienz nicht beeinflussen sollte, da der Substituent räumlich nicht in der Nähe der neu geknüpften Bindungen ist, sollte beim Wechsel der Konstitution zur *ortho*-Verknüpfung auch die Sterik dieser einen Einfluss haben. Hierbei scheinen erwartungsgemäß der räumlich anspruchsvollere Chlor- und Methoxysubstituent durch sterische Repulsion die Kupplungseffizienz beim Konstitutionswechsel zu verringern, wohingegen diese durch den sterisch wenig anspruchsvollen Fluorsubstituenten nicht negativ beeinflusst wird. Zudem konnte die Kupplung mit *ortho*-Methylanilin und *ortho*-Cyanoanilin erfolgreich durchgeführt werden, jedoch war die Ausbeute jeweils so gering, dass eine Isolierung nicht möglich war (nachgewiesen per dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle). Eine Kupplung mit *ortho*-^{iso}Propylanilin, N^1,N^1-Dimethylbenzol-1,2-diamin, *ortho*-^{tert}Butylanilin, *ortho*-Nitroanilin und 1-Naphthylamin schlug hingegen gänzlich fehl (nachgewiesen per dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle). Die dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle konnte deshalb als eindeutiger Indikator verwendet werden, da die *anti-anti*-BBTT durch Anfärbung mit Iod durch die Oxidation zum Radikalkation klar identifiziert werden können. Dabei kommt es zum Farbwechsel von gelb bzw. orange zu einem dunklen Lila. Es kann final geschlussfolgert werden, dass die Buchwald-Hartwig-Kupplung unter den gegeben Reaktionsparametern weniger robust gegenüber einem Substituentenwechsel am Anilinderivat für eine *ortho*- gegenüber einer *para*-Substitution ist. Schneeweis gelang es nämlich vorangehend eine breite Substanzbibliothek von neun Derivaten für die *anti-anti-N-para*-substituierten-Phenyl-BBTT (**3**) zu generieren.

3.4.2.2 Buchwald-Hartwig-Kupplung zu *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT

Weitergehend wurde eine Kupplung von *ortho,ortho'*-substituierten Anilinderivaten verfolgt, wobei erneut die Buchwald-Hartwig-Kupplung ausgehend des dibromierten Sulfans **13** adaptiert wurde. Mittels der in Schema 10 gezeigten Reaktionsparamater wurde das *ortho,ortho'*-Difluoranilin gekuppelt, wodurch das entsprechende BBTT **9cc** in einer isolierten Ausbeute von 31 % gewonnen wurde. Hier sank die isolierte Ausbeute verglichen zum entsprechenden BBTT **8c** signifikant. Die Synthese des *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dichlorphenyl-BBTT **9bb** gelang erfolgreich (nachgewiesen per dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle), wobei bedingt durch die beträchtliche Bildung des bekannten Nebenproduktes Thieno[3,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1]benzo[*b*]thiophen (**14**) der reduktiven Homokupplung von **13** eine Isolierung von **9bb** in Reinform in diesem Fall nicht möglich war. Mit *ortho,ortho'*-Dimethylanilin konnte sogar keine Kupplung zu **9dd** per dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle nachgewiesen werden.

3.4.2.2.1 Optimierungsstudie zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT

Aufgrund der nicht ausreichenden Kupplungseffizienz der Buchwald-Hartwig-Kupplung wurde eine ^{19}F-{^{1}H}-NMR-gestützte Optimierungsstudie mit *ortho,ortho'*-Difluoranilin zur quantifizierbaren Analyse des Reaktionsumsatzes und der -ausbeute anhand der Reaktionslösung durchgeführt. Über Integration der ^{19}F-{^{1}H}-NMR-Spektren der Reaktionslösung kann dabei die Ausbeute direkt unter Ausschluss der Betrachtung der Effizienz der Reinigung bestimmt werden.



Schema 11: Synthese des *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Difluorphenyl-BBTT (**9cc**) unter Variation einzelner Reaktionsparameter (blau).

Dazu wurde *ortho,ortho'*-Difluoranilin als Aminkomponente (δ –133.6) verwendet und *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Difluorphenyl-BBTT (**9cc**, δ –116.4) als Produkt erhalten (Schema 11). Die chemischen Verschiebungen dieser wurden gegen 1,3,5-Trifluorbenzol (δ –107.67 in THF-d_8) als interner Standard bestimmt. Dieses wiederum wurde gegen den literaturbekannten Standard Trichlorfluormethan (δ 0.00) referenziert.[84] Das Gesamtintegral der ^{19}F-{^{1}H}-NMR-Spektren wurde jeweils auf 100 gesetzt, da stets 1.00 Äquivalent des *ortho,ortho'*-Difluoranilins eingesetzt wurde. Die Optimierungsstudie wurde von den folgenden Reaktionsparametern ausgehend in einer Ansatzgröße von 0.500 mmol gestartet: Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**13**) (1.00 Äq.), *ortho,ortho'*-Difluoranilin (1.00 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (7.50 mol%), DPPF (15.0 mol%) und Natrium^{tert}butoxid (3.00 Äq.) in Toluol (6.00 L mol^{-1}), 110 °C als Reaktionstemperatur und 24 h als Reaktionszeit. Als Startpunkt der Optimierungsstudie sollte als erstes Ziel die Bildung des reduktiv homogekuppelten Nebenproduktes **14** möglichst effektiv unterdrückt werden. Dazu wurde die Konzentration des nötigen Eduktes **13** durch Verwendung einer Spritzenpumpe möglichst gering gehalten. Im besten Fall sollte das Anilin präkoordiniert am Palladiumkomplex vorliegen, sodass **13** nach dem Hinzutropfen direkt in der gewünschten Buchwald-Hartwig-Kupplung reagieren kann.

Tabelle 11: Ergebnisse der Optimierungsstudie bei Verwendung der Spritzenpumpe für die Zugabe des dibromierten Sulfans (**13**) sowie unter Variation des Reaktionsvolumens. Die Ausbeutebestimmung erfolgte durch Integration von ^{19}F-{^{1}H}-NMR-Spektren der Reaktionslösung (aufgenommen in THF-d_8, 298 K, d_1 = 10 s, referenziert gegen 1,3,5-Trifluorbenzol).

Spritzen-pumpe	**Reaktionsvolumen (vorgelegt / hinzugetropft) / mL**	**Lösungs-mittel**	**Temperatur / °C**	**Ausbeute / %**	
				9cc	*ortho,ortho'*-Difluor-anilin
Nein	3.00 (3.00 / –)	Toluol	110	54	15
Nein	**5.00 (5.00 / –)**	**Toluol**	**110**	**70**	**13**
Ja	5.00 (2.00 / 3.00[a])	Toluol	110	27	59
Nein	3.00 (3.00 / –)	THF	95	54	6
Ja	3.00 (2.00 / 1.00[b])	THF	95	12	26
Ja	5.00 (4.00 / 1.00[b])	Toluol / THF	110	41	17

[a]Aufgrund der niedrigen Löslichkeit von **13** in Toluol bei 22 °C wurden 3.00 mL des Lösungsmittels verwendet. Die Zugabe von **13** (0.167 M) geschah mittels Spritzenpumpe mit einer Geschwindigkeit von 2.77 µL min^{-1}. [b]Aufgrund der guten Löslichkeit von **13** in THF bei 22 °C wurde 1.00 mL des Lösungsmittels verwendet. Die Zugabe von **13** (0.500 M) geschah mittels Spritzenpumpe mit einer Geschwindigkeit von 0.93 µL min^{-1}.

Bei der Verwendung der Spritzenpumpe wurde die Lösung von **13** von Beginn an über 18 h hinzugetropft, bevor zur Vervollständigung der Reaktion für weitere 6 h geheizt wurde. Da das dibromierte Sulfan **13** nicht hinreichend in Toluol löslich war, musste das Reaktionsvolumen auf 5.00 mL vergrößert werden. Zusätzlich wurde Tetrahydrofuran als Reaktionsmedium verwendet, da bedingt durch eine bessere Löslichkeit von **13** das ursprüngliche Reaktionsvolumen von 3.00 mL beibehalten werden konnte. Dabei musste gleichzeitig die Reaktionstemperatur aufgrund des geringeren Siedepunkts von Tetrahydrofuran erniedrigt werden. Zudem wurde eine Kombination beider Lösungsmittel gewählt, wobei einerseits die gute Löslichkeit von **13** in Tetrahydrofuran für das Hinzutropfen und andererseits die hohe Kupplungseffizienz in Toluol bei 110 °C ausgenutzt werden sollten. Festzustellen war, dass die Verwendung der Spritzenpumpe zu schlechteren Ausbeuten führte. Auch die Verwendung von Tetrahydrofuran führte nicht zu einer Erhöhung der Ausbeute. Durch die Verdünnung der Reaktionskomponenten in Toluol hingegen konnte eine signifikante Steigerung der Ausbeute auf 70 % erreicht werden (Tabelle 11).

Unter analogen Bedingungen wurde eine weitere Verringerung der Konzentration der Reaktanden durch Erhöhung des Reaktionsvolumens getestet (Tabelle 12).

Tabelle 12: Ergebnisse der Optimierungsstudie der Variation des Reaktionsvolumens. Die Ausbeutebestimmung erfolgte durch Integration von ^{19}F-{^{1}H}-NMR-Spektren der Reaktionslösung (aufgenommen in THF-d_8, 298 K, d_1 = 10 s, referenziert gegen 1,3,5-Trifluorbenzol).

Lösungsmittel	**Reaktionsvolumen / mL**	**Ausbeute / %**	
		9cc	*ortho,ortho'*-Difluoranilin
Toluol	3.00 (0.167 M)	54	15
Toluol	5.00 (0.100 M)	70	13
Toluol	**9.00** (0.0556 M)	**74**	**15**
Toluol	12.0 (0.0417 M)	71	16

Eine Erhöhung des ursprünglichen Lösungsmittelvolumens um 200 % führte zu einer deutlich verbesserten Ausbeute von 74 %. Ein möglicher Grund ist, dass sowohl das Produkt (**9cc**) als auch Edukt (**13**) eine sehr geringe Löslichkeit in Toluol bei Raumtemperatur (22 °C) aufweisen, welche auch bei 110 °C nicht deutlich gesteigert ist. Durch die Erhöhung des Reaktionsvolumens könnte folglich eine bessere Solvatation und somit eine effizientere Kupplung stattfinden.

Zudem wurde die Auswirkung der Veränderung der Reaktionstemperatur (60, 80, 90, 110, 130 °C) getestet, um bestenfalls durch eine Verringerung der Reaktionstemperatur Nebenreaktionen zu unterdrücken bzw. durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur die Produktbildung zu beschleunigen (Tabelle 13).

Tabelle 13: Ergebnisse der Optimierungsstudie unter Variation der Reaktionstemperatur. Die Ausbeutebestimmung erfolgte durch Integration von ^{19}F-{^{1}H}-NMR-Spektren der Reaktionslösung (aufgenommen in THF-d_8, 298 K, d_1 = 10 s, referenziert gegen 1,3,5-Trifluorbenzol).

Temperatur / °C	**Ausbeute / %**		
	9cc	Nebenprodukt	*ortho,ortho'*-Difluoranilin
130	78	0	5
110	**78**	**1**	**8**
90	43	33	9
80	2	57	33
60	1	17	79

Es zeigte sich, dass eine Verringerung der Reaktionstemperatur zum Einbruch der Kupplungseffizienz der Buchwald-Hartwig-Kupplung führte. Dementsprechend konnte **9cc** nicht in einer zufriedenstellenden Ausbeute erhalten werden. Es wurde die Zunahme eines Nebenproduktes mit einer chemischen Verschiebung von δ −122.6 beobachtet. Dabei handelt es sich nicht um das einfach gekuppelte Intermediat, welches durch einzig die intermolekulare Buchwald-Hartwig-Kupplung

entsteht. Die Identität dieses Nebenproduktes konnte nicht aufgeklärt werden. Dementsprechend erwies sich das Absenken der Reaktionstemperatur als nicht zielführend. Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur erzielte keine Verbesserung der Ausbeute von **9cc**, weshalb diese final bei 110° C belassen wurde.

Zusätzlich wurde der Ligand optimiert (Tabelle 14). Als Liganden wurden DPPF, DCPF, 2-Dicyclohexylphosphano-2',6'-dimethoxybiphenyl (SPhos), 2-Dicyclohexylphosphano-2',4',6'-triisopropylbiphenyl (XPhos), 4,5-Bis-(diphenylphosphano)-9,9-dimethylxanthen (XantPhos) und Bis(diphenylphosphano)-1,1'-binaphthyl (BINAP) eingesetzt. Die Auswahl wurde dabei aus den folgenden Gründen getroffen: Bei der Synthese des *syn-syn-N-para*-Fluorphenyl-BBTT (**1c**) konnte durch die Verwendung von DCPF nicht nur die Regioselektivität gesteigert werden, sondern auch die Gesamtausbeute von 70 % (60 % (*syn-syn-N-para*-Fluorphenyl-BBTT (**1c**)), 10 % (*syn-anti-N-para*-Fluorphenyl-BBTT (**2c**))) auf 84 % (83 % (**1c**), 1 % (**2c**)) erhöht werden.[25] Durch BINAP wurde von Berens bei der Synthese des *anti-anti-N-para*-Fluorphenyl-3,9-dibrom-BBTT (**15c**) sogar eine quantitative Ausbeute realisiert.[48] Literaturgestützt wurden zudem die für Buchwald-Hartwig-Kupplung häufig erfolgreich genutzten Liganden der Klasse der Dialkylbiarylphosphane (SPhos, XPhos) nach Buchwald sowie XantPhos ergänzt.[85]

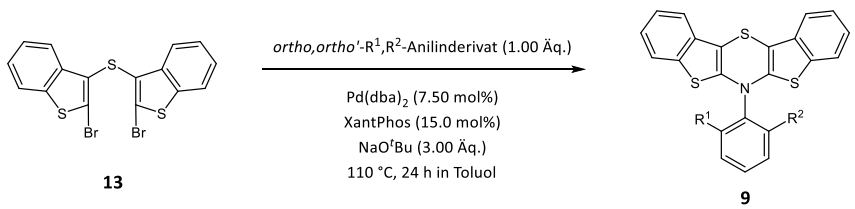
Tabelle 14: Ergebnisse der Optimierungsstudie unter Variation des Liganden. Die Ausbeutebestimmung erfolgte durch Integration von ^{19}F-{^{1}H}-NMR-Spektren der Reaktionslösung (aufgenommen in THF-d_8, 298 K, d_1 = 10 s, referenziert gegen 1,3,5-Trifluorbenzol).

Palladiumquelle (mol%)	**Ligand (mol%)**	**Ausbeute / %**	
		9cc	*ortho,ortho'*-Difluoranilin
$Pd(dba)_2$ (7.50)	DPPF (15.0)	78	8
$Pd(dba)_2$ (7.50)	DCPF (15.0)	4	82
$Pd(dba)_2$ (7.50)	BINAP (15.0)	89	4
$Pd(dba)_2$ (7.50)	SPhos (15.0)	20	76
$Pd(dba)_2$ (7.50)	XPhos (15.0)	13	87
$Pd(dba)_2$ (7.50)	**XantPhos (15.0)**	**98**	**0**
$Pd(dba)_2$ (7.50)	XantPhos (7.50)	62	0
$Pd(dba)_2$ (3.00)	XantPhos (5.00)	23	0

Es wurde festgestellt, dass durch die Verwendung von XantPhos die Ausbeute von **9cc** auf 98 % gesteigert werden konnte. Die zugehörige isolierte Ausbeute lag bei 64 %. Eine Verringerung der Katalysatorbeladung auf jeweils 7.50 mol% bzw. 3.00 mol% und 5.00 mol% von Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) und XantPhos reduzierte die Ausbeute auf deutlich auf 62 bzw. 23 %. Bidentate Phosphanliganden (DPPF, BINAP, XantPhos) wurden Dialkylbiarylphosphanen (SPhos, XPhos)

gegenüber als überlegen ausgemacht. Durch den Einsatz von DCPF im Vergleich zu DPPF erfolgte entgegen Schneeweis‘ Erkenntnissen ein Einbruch der Ausbeute. Eine mögliche Erklärung kann in den Unterschieden der Geometrie der Katalysatorkomplexe gefunden werden. DCPF bringt verglichen zu DPPF einen gesteigerten sterischen Anspruch durch seinen erhöhten *natural bite angle* mit sich.[28,86] Letzterer beschreibt dabei den Winkel zwischen den beiden koordinierenden Atomen des chelatisierenden bidentaten Liganden und dem Zentralatom.[87] Es ist denkbar, dass der erhöhte sterische Anspruch des Liganden DCPF die benötigte Koordination des sterisch anspruchsvollen *ortho,ortho‘*-Difluoranilins behindert und die Kupplungseffizienz somit senkt. Ebenso könnte die gesteigerte Elektronendonorstärke, welche durch den Austausch der Phenylgruppen durch Cyclohexangruppen bei Wechsel von DPPF zu DCPF ebenso gegeben ist, die Kupplungseffizienz durch eine schlechtere Koordination des Amins herabsetzen. Eine Betrachtung des *natural bite angle* für BINAP offenbart einen kleineren Wert als für DPPF, wodurch erneut die Steigerung der Kupplungseffizienz über die sterisch weniger gehinderte Koordination des *ortho,ortho‘*-Difluoranilins erklärbar werden könnte. Eine Betrachtung der hohen Kupplungseffizienz durch XantPhos hingegen kann nicht allein durch den *natural bite angle* erklärt werden. Dieser Ligand bringt sogar den größten *natural bite angle* unter den verwendeten Liganden mit sich.[88] Erneut soll deshalb neben der sterischen Komponente auch die elektronische Betrachtung finden. Diese kann im Sinne der *net donor strength* über den *Tolman electronic parameter* (TEP) bzw. den entsprechenden theoretischen *computational electronic parameter* (CEP), welche allgemein gut miteinander korrelieren, abgeschätzt werden.[89,90] Die Werte der CEP sind für DPPF, BINAP und XantPhos nur wenig unterschiedlich und liefern somit keine direkte Erklärung für die unterschiedliche Kupplungseffizienz (CEP_{Pd} = ∼ 2065).[89] Somit wird auch hiermit die Abweichung vom Trend der steigenden Kupplungseffizienz bei einem fallendem *natural bite angle* für XantPhos nicht erklärbar. Es kann dementsprechend angenommen werden, dass weitere Faktoren als die Sterik und die Donorstärke des Liganden eine signifikante Rolle im Hinblick auf die Kupplungseffizienz spielen müssen. Diese wurden jedoch an dieser Stelle nicht tiefergehend untersucht.

Da mit einer Ausbeute von 98 % zu **9cc** effiziente Kupplungsparameter gefunden wurden, wurden diese Reaktionsparameter final festgehalten. Die optimierten Reaktionsparameter für die Synthese der *anti-anti-N-ortho,ortho‘*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) via Buchwald-Hartwig-Kupplung sind in Schema 12 zusammengefasst.

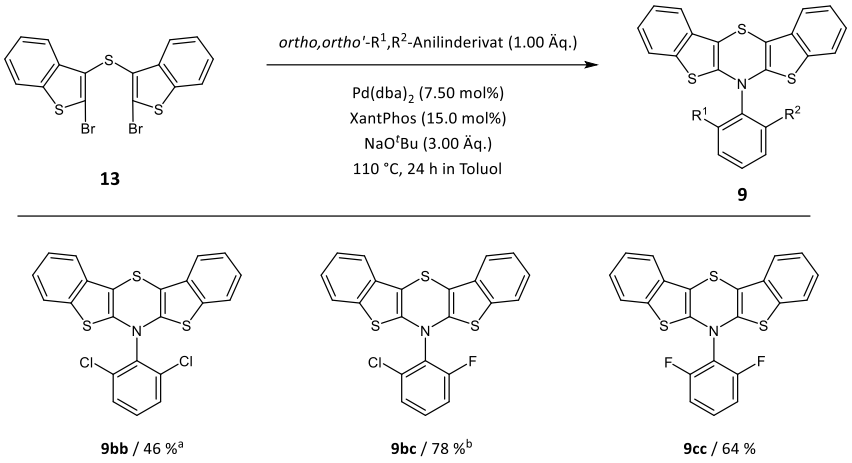


13 **9**

Schema 12: Allgemeine Synthese der *anti-anti-N-ortho,ortho‘*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) nach den optimierten Reaktionsparametern.

3.4.2.2.2 Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT

Zur Synthese weiterer *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) wurden die optimierten Reaktionsparameter angewendet, wodurch *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dichlorphenyl-BBTT (**9bb**, 46 %), *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Chlorfluorphenyl-BBTT (**9bc**, 78 %) und *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Difluorphenyl-BBTT (**9cc**, 64 %) isoliert werden konnten (Schema 13, Tabelle 15). Diese isolierten Ausbeuten sind im Vergleich zu den BBTT **3** deutlich erhöht. Dabei wurde das BBTT **9bb** ebenso von Patrick Kuhn im Rahmen seiner Bachelorarbeit in einer geringeren Ansatzgröße isoliert.

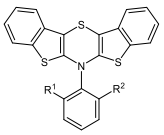


[a]Aufgrund einer erhöhten Ansatzgröße wurde die Reaktionszeit auf 46 h erhöht. [b]Einhergehend mit einer deutlich erhöhten Ansatzgröße wurde die Katalysatorbeladung der Palladiumquelle und des Liganden auf 5.00 mol% und 10.0 mol% in Analogie zu meiner Masterarbeit gesenkt. Zudem wurde die Reaktionszeit auf 56 h erhöht.[36]

Schema 13: Allgemeine Synthese der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**).

Zudem konnten die entstehenden Zwischenprodukte 3-((2-Brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)thio)-*N*-(2,6-dichlorphenyl)benzo[*b*]thiophen-2-amin (**16**) und 3-((2-Brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)thio)-*N*-(2,6-difluorphenyl)benzo[*b*]thiophen-2-amin (**17**) der einfachen intermolekularen Buchwald-Hartwig-Kupplung als Nebenprodukte isoliert werden. Diese resultierten aus Synthesen, die mit einer geringeren Katalysatorbeladung als die optimierten Reaktionsparameter vorgeben geführt wurden.

Tabelle 15: Syntheseangaben und isolierte Ausbeuten der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**).

Anilinderivat	**Ansatzgröße / mmol**	**Katalysator / Ligand / mol%**		**Ausbeute / %**
ortho,ortho'-Dichloranilin	2.50	7.50 ($Pd(dba)_2$) / 15.0 (XantPhos)	**9bb**	46
ortho,ortho'-Chlorfluoranilin	10.0	5.00 ($Pd(dba)_2$) / 10.0 (XantPhos)	**9bc**	78
ortho,ortho'-Difluoranilin	0.500	7.50 ($Pd(dba)_2$) / 15.0 (XantPhos)	**9cc**	64

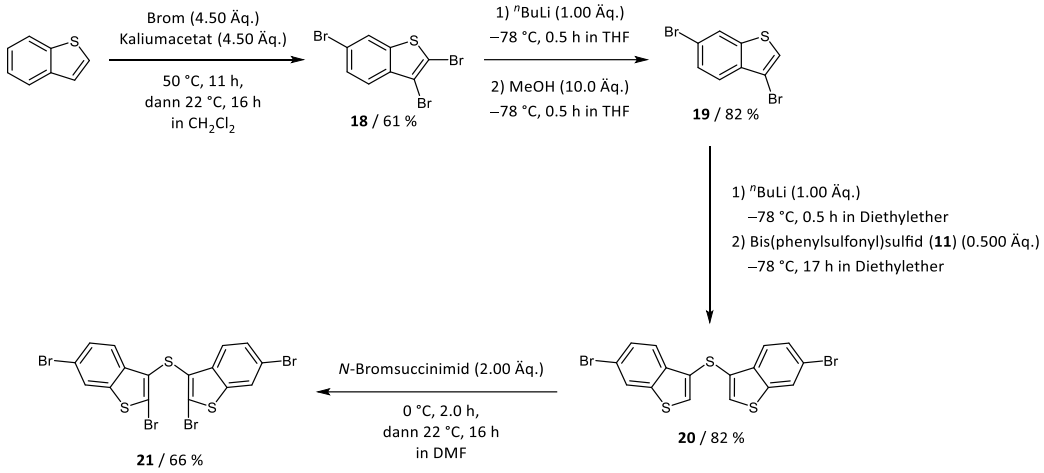
ortho,ortho'-Dichloranilin	10.0	5.00 ($Pd(dba)_2$) / 10.0 (XantPhos)	**16**	16
ortho,ortho'-Difluoranilin	0.500	3.00 ($Pd(dba)_2$) / 5.00 (XantPhos)	**17**	26

Die Verwendung von *ortho,ortho'*-Chlorcyanoanilin, *ortho,ortho'*-Dimethylanilin und *ortho,ortho'*-Dimethoxyanilin blieb erfolglos, da per dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle keine Entstehung der entsprechenden BBTT nachgewiesen werden konnte. Somit konnte auf diesem Weg kein verlässlicher Zugang zu *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) mit variablem Substitutionsmuster von elektronenziehenden bis elektronenschiebenden Substituenten etabliert werden. Da auch für die Synthese der *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**) nur eine geringe Varianz der eingesetzten Aniline möglich war, wurde ein neues Synthesekonzept erarbeitet. Dieses sollte bestenfalls einen effizienten Zugang zu einer Substanzbibliothek von **8** und **9** mit breitgefächerten Substitutionsmustern ermöglichen.

3.4.2.3 Reaktionssequenz von Buchwald-Hartwig-Kupplung und Dehalogenierung über *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierte-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT

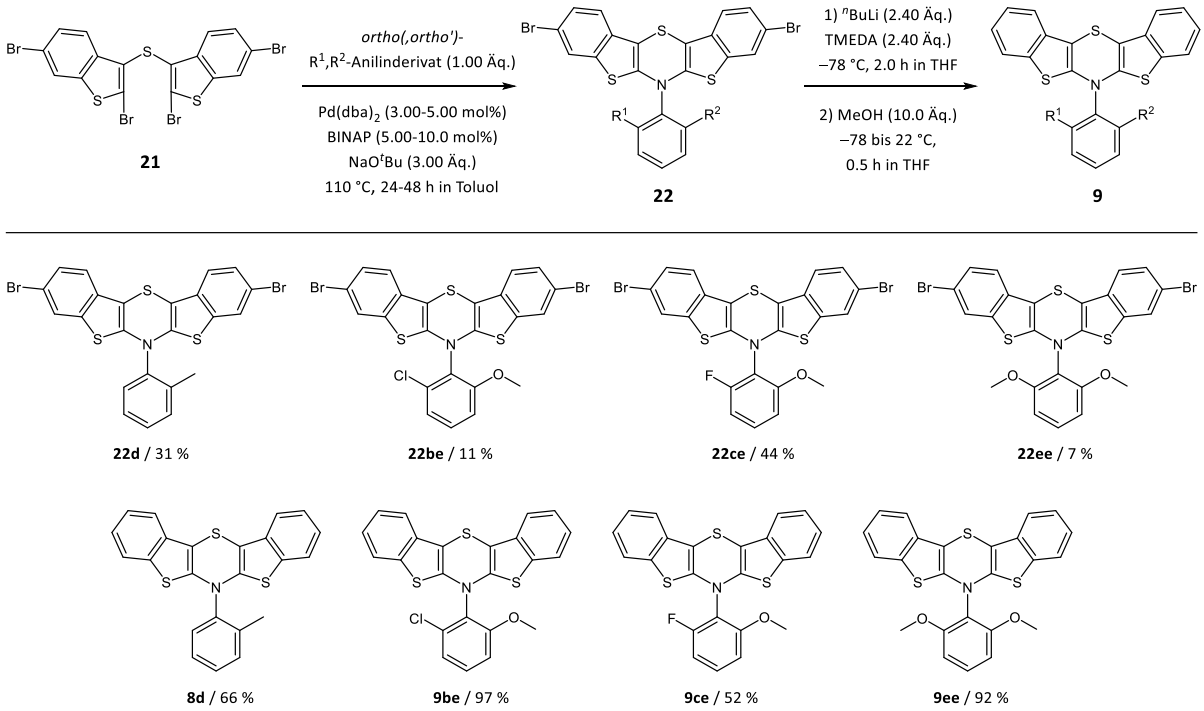
Dieses Synthesekonzept bedient sich der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22**), die neben der *ortho*-Substitution an der *N*-Aryleinheit zudem in der 3- und 9-Position des BBTT-Grundgerüstes mit Bromsubstituenten versehen sind. Dieses kombiniert in der Theorie eine Reaktionsabfolge, die die Buchwald-Hartwig-Kupplung zum Aufbau des BBTT-Grundgerüstes mit einer nachfolgenden Dehalogenierung im Sinne zweier Einzelreaktionen verbindet. Erstere fußt auf der Buchwald-Hartwig-Kupplung zu *anti-anti-N-para*-substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**15**) nach Berens. Da diese eine effiziente Kupplung variabler elektronenreicher und halogenierter *para*-substituierter Aniline zulässt, sollte überprüft werden, ob dies auch auf Anilinderivate mit einem *ortho,ortho'*-Substitutionsmuster anwendbar ist. Zweitere adaptiert die Umsetzung des *anti-anti-N-para*-^{tert}Butylphenyl-3,9-dibrom-BBTT (**15f**) nach Berens, welcher mittels eines durch ^{n}Butyllithium vermittelten Brom-Lithium-Austausches sowie einer nachfolgenden Reaktion mit Trimethylborat bzw. Dimethylformamid eine Funktionalisierung der BBTT einleitete. Diese Reaktionssequenz sollte sich zu Nutze gemacht werden können, indem der erste Schritt des Brom-Lithium-Austausches übernommen wird und anschließend abweichend die dilithierte Spezies durch Zugabe von Methanol abgefangen wird, was final zur Ausbildung des entsprechenden dehalogenierten BBTT führen sollte. Um das tetrabromierte Sulfan (**21**) als entsprechendes Startmolekül der Buchwald-Hartwig-Kupplung zu erhalten, wurde analog zu Berens vorgegangen (Schema 14).[48] 2,3,6-Tribrombenzo[*b*]thiophen (**18**) wurde mittels Kaliumacetat und Brom aus Benzo[*b*]thiophen gewonnen.[91] Anschließend wurde durch die konsekutive Zugabe von ^{n}Butyllithium

und Methanol selektiv die 2-Position unter Erhalt von 3,6-Dibrombenzo[*b*]thiophen (**19**) debromiert. Anschließend konnte durch die erneute Umsetzung mit ^{n}Butyllithium sowie die nachfolgende Zugabe des Dielektrophils Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**11**) der gewünschte Thioether (**20**) gewonnen werden. Nach der abschließenden zweifachen Bromierung durch *N*-Bromsuccinimid wurde das tetrabromierte Sulfan (**21**) als Ausgangsverbindung für die Buchwald-Hartwig-Kupplung in einer isolierten Gesamtausbeute von 27 % über vier Schritte erhalten.



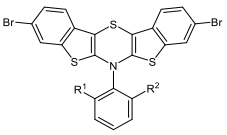
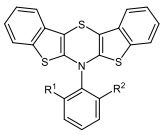
Schema 14: Vierstufige Syntheseroute des Bis(2,6-dibrombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfans (**21**) ausgehend von Benzo[*b*]thiophen.

Die Buchwald-Hartwig-Kupplung wurde mit den von Berens etablierten Reaktionsbedingungen zumeist unverändert bzw. unter Variation der Katalysatorbeladung durchgeführt.[56,92] Die Debromierung erfolgte im ersten Schritt durch einen mittels ^{n}Butyllithium vermittelten Brom-Lithium-Austausch in Analogie zur Umsetzung von **15f** nach Berens. Im zweiten Schritt erfolgte der Abfang der dilithiierten Spezies mit Methanol analog zur Synthese von **19**. In diesem Sinne konnte das Synthesekonzept einer zweistufigen Synthese von weiteren *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-BBTT (**8**/**9**) erfolgreich etabliert werden (Schema 15, Tabelle 16).



Schema 15: Allgemeine zweistufige Syntheseroute der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-BBTT (**8**/**9**) über die entsprechenden in 3- und 9-Position des BBTT-Grundgerüstes bromierten Intermediate **22**.

Tabelle 16: Syntheseangaben und isolierte Ausbeuten der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-BBTT (**8**/**9**) und *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22**).

Anilinderivat	**Katalysator / Ligand / mol%**	 **(Ausbeute / %)**	 **(Ausbeute / %)**	**Gesamtausbeute / %**
ortho-Methylanilin	3.00 ($Pd(dba)_2$) / 5.00 (BINAP)	R^1 = H, R^2 = Me **22d** (31)[a]	R^1 = H, R^2 = Me **8d** (66)	20
ortho,ortho'-Chlormethoxyanilin	5.00 ($Pd(dba)_2$) / 10.0 (BINAP)	R^1 = Cl, R^2 = OMe **22be** (11)[b]	R^1 = Cl, R^2 = OMe **9be** (97)	11
ortho,ortho'-Fluormethoxyanilin	5.00 ($Pd(dba)_2$) / 10.0 (BINAP)	R^1 = F, R^2 = OMe **22ce** (44)[a]	R^1 = F, R^2 = OMe **9ce** (52)	23
ortho,ortho'-Dimethoxyanilin	3.00 ($Pd(dba)_2$) / 5.00 (BINAP)	R^1 = R^2 = OMe **22ee** (7)[c]	R^1 = R^2 = OMe **9ee** (92)	6

[a]Die Ansatzgröße der Buchwald-Hartwig-Kupplung lag bei 1.00 mmol. [b]Die Ansatzgröße der Buchwald-Hartwig-Kupplung lag bei 15.0 mmol. [c]Die Ansatzgröße der Buchwald-Hartwig-Kupplung lag bei 2.00 mmol.

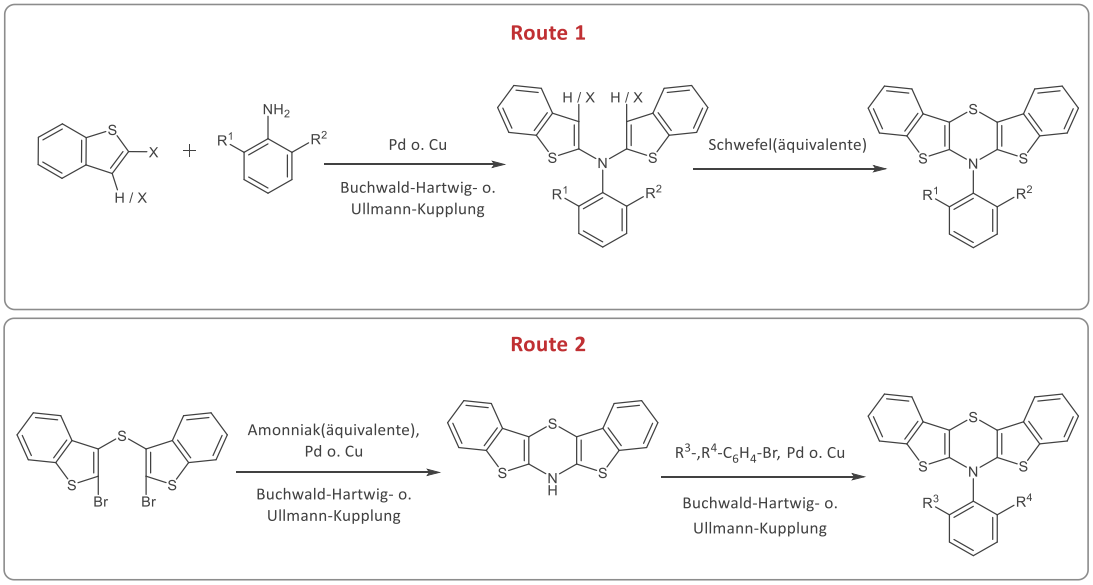
Die Kupplungseffizienz der Buchwald-Hartwig-Kupplung scheint dabei durch den leicht gesteigerten sterischen Anspruch des *ortho*-Methylanilins und *ortho,ortho'*-Fluormethoxyanilins im Vergleich zu den *para*-substituierten Anilinen nicht signifikant verringert zu sein, wohingegen die sterisch

anspruchsvolleren Anilinderivate als das *ortho,ortho'*-Chlormethoxyanilin und *ortho,ortho'*-Dimethoxyanilin im Vergleich eine um ca. 30 % reduzierte isolierte Ausbeute aufweisen. Eine Veränderung des Liganden hätte hier vermutlich die entscheidende Stellschraube darstellen können, um eine effiziente Kupplung auch mit sterisch anspruchsvollen Anilinen zu ermöglichen und so eine Steigerung der Ausbeute zu erzielen. Eine entsprechende Optimierung der Reaktionsparameter hätte in Analogie zu **9cc** erfolgen können. Dabei musste jedoch bedacht werden, dass, anders als für das dibromierte Sulfan **13**, eine Änderung des Liganden vermutlich auch die in Konkurrenz stehende Buchwald-Hartwig-Kupplung an den beiden anderen mit Bromatomen dekorierten Positionen des tetrabromierten Sulfans **21** ermöglichen hätte können. Diese Konkurrenzreaktion hätte die Ausbeute des gewünschten Produktes reduzieren, sowie zu einem vermutlich komplexen schwer trennbaren Produktgemisch verschiedener BBTT führen können. Zudem könnte in Analogie der Buchwald-Hartwig-Kupplung zu den BBTT **9** eine Optimierung der Reaktionsparameter über *ortho,ortho'*-Difluoranilin zu Kupplungsbedingungen führen, die erneut keine effiziente Kupplung abseits von halogenierten Anilinen erlaubt. Deshalb wurde auf eine Optimierung der Reaktionsparameter verzichtet. Mit donorsubstituierten Anilinen wurde dennoch eine ausreichende Kupplungseffizienz der Buchwald-Hartwig-Kupplung mit isolierten Ausbeuten von bis zu 44 % für **22ce** erhalten. Die anderen BBTT **22** wurden in isolierten Ausbeuten von 31 % (**22d**), 11 % (**22be**) und 7 % (**22ee**) dargestellt. Die Grenzen der etablierten Methode konnten durch eine unzureichende Ausbeute in der Buchwald-Hartwig-Kupplung von *ortho,ortho'*-Dimethylanilin und *ortho,ortho'*-Difluoranilin durch dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle aufgezeigt werden. Die nachfolgende Dehalogenierung hingegen erfolgte zuverlässig mit isolierten Ausbeuten von 66 % (**22d**), 97 % (**22be**), 52 % (**22ce**) und 92 % (**22ee**).

3.4.2.4 Synthesestrategien über die Buchwald-Hartwig-Kupplung hinaus

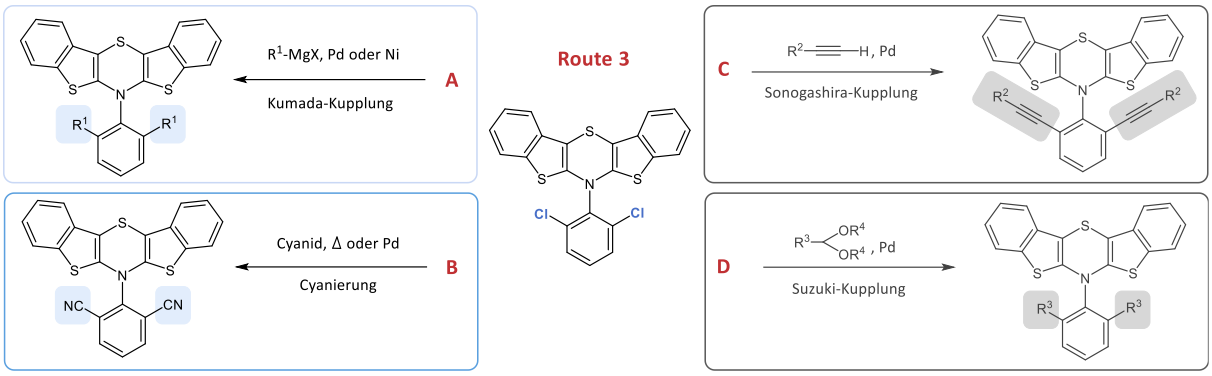
Die vorangehend für Anilinderivate mit einem variablen *para*-Substitutionsmuster eingesetzte Buchwald-Hartwig-Kupplung zu *anti-anti*-BBTT, sowohl ausgehend des dibromierten als auch tetrabromierten Sulfans (**13**/**21**),[25,48] konnte nicht effizient für *ortho(,ortho')*-substituierte Aniline adaptiert werden. Hier zeigt sich mit den sterisch anspruchsvolleren Anilinderivaten mit einem *ortho,ortho'*-Substitutionsmuster zumeist eine deutlich verminderte Kupplungseffizienz besonders im Hinblick auf eine geringere Toleranz gegenüber der Variation der funktionellen Gruppen. Resultierend sollte erneut ein neues Synthesekonzept zur Erweiterung der möglichen Funktionalisierungsmuster etabliert werden. Dafür wurde ein neuartiger Aufbau des BBTT-Grundgerüstes über die Synthese von tertiären Bis(benzo[*b*]thiophen-3-yl)aminen mit einem anschließenden finalen 1,4-Thiazinschluss durch Schwefel(äquivalente) in Analogie zum Phenothiazin nach Bernthsen in Betracht gezogen (Schema 16, Route 1). Ebenso wurde eine Syntheseroute über das freie *anti-anti*-6*H*-BBTT (**23**) verfolgt, bei welchem die Einführung der *N*-Aryleinheit als letzter Schritt erfolgen sollte (Schema 16,

Route 2). Weiterhin sollte sich den, im Rahmen dieser Arbeit bereits in zufriedenstellenden Ausbeuten dargestellten, halogenierten Derivaten von **8**, **9** und **22** bedient werden, bei welchen der Aufbau des BBTT-Grundgerüstes bereits erfolgt ist. Für die Chlor-dekorierten BBTT sollte eine nachfolgende Funktionalisierung an der *N*-Aryleinheit unter (Übergangs)metallkatalyse konzeptioniert werden (Route 3, Schema 17). Dabei bestechen Route 2 und 3 potentiell damit, dass die finale Funktionalisierung erst im letzten Reaktionsschritt eingebracht werden müsste, wodurch eine Synthese der vorangehenden Reaktionsschritte im großen Maßstab (zeit)effizient möglich wäre. Bei Route 1 müsste das entsprechende Funktionalisierungsmuster auf einer frühen Stufe über das Anilinderivat eingebracht werden, wodurch viele Einzelreaktionen im kleinen Maßstab nötig wären. Weiterhin darf die Möglichkeit, dass elektronische und sterische Effekte der Substituenten nachfolgende Kupplungen beeinträchtigen bzw. verhindern, nicht vernachlässigt werden. Die experimentelle Umsetzung offenbarte, dass die Synthesestrategien nach Route 1 und 2 im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich etabliert werden konnten (vgl. Kapitel 7.1).



Schema 16: Konzeption des neuartigen Aufbaus des Grundgerüstes von *anti-anti*-BBTT über zwei Routen (Route 1: Synthese über ein tertiäres Bis(benzo[*b*]thiophen-3-yl)amin mit abschließendem Einbringen der Schwefelbrücke, Route 2: Synthese über das freie *anti-anti*-6*H*-BBTT.)

Hingegen konnte Route 3 im Sinne einer palladiumgestützten Kumada-Kupplung,[93] und einer palladiumgestützten Cyanierung umgesetzt werden.[94] Für die Sonogashira- und Suzuki-Kupplung hingegen konnten keine Reaktionsparameter gefunden werden, die eine effiziente Kupplung zu den gewünschten Produkten ermöglichten (vgl. Kapitel 7.1).[95]

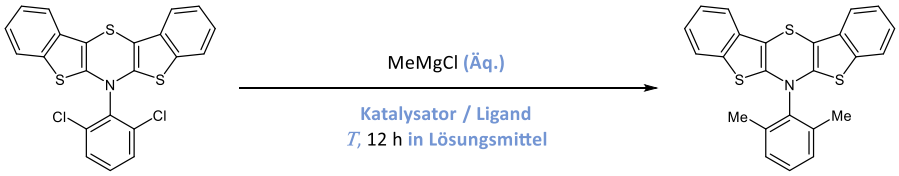


Schema 17: Konzeption übergangsmetallkatalysierter Funktionalisierungsreaktionen am *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dichlorphenyl-BBTT (**9bb**) zu möglichen neuen Substitutionsmustern (blau) (Route 3: A) Kumada-Kupplung, B) Cyanierung, C) Sonogashira-Kupplung und D) Suzuki-Kupplung).

3.4.2.5 Kumada-Kupplung zu *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)alkylierten-Phenyl-BBTT

3.4.2.5.1 Optimierungsstudie zur Synthese von *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)alkylierten-Phenyl-BBTT

Um eine Alkylsubstitution durch eine Kumada-Kupplung mittels Grignardreagenzien möglich zu machen, wurde zuerst ein Katalysator zur verlässlichen Aktivierung der Chlor-Kohlenstoffbindungen in der *ortho*-Position der *N*-Aryleinheit gesucht. Gleichzeitig wurde Methylmagnesiumchlorid als sterisch wenig anspruchsvolles Alkylierungsreagenz eingesetzt (Schema 18).

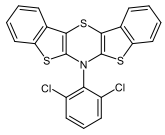


9bb **9dd**

Schema 18: Synthese des *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dimethylphenyl-BBTT (**9dd**) unter Variation der Reaktionsparameter (blau).

Die Reaktionsoptimierung erfolgte in einer Ansatzgröße von jeweils 0.100 mmol bezogen auf **9bb**, wobei eine dünnschichtchromatographische Verfolgung der direkten Ausbeuten und Massenspektrometrie als Reaktionskontrolle verwendet wurde. Einzelne erfolgsversprechende Reaktionen wurden ebenso in einer Ansatzgröße von jeweils 0.500 mmol wiederholt, um die zugehörigen isolierten Ausbeuten zu bestimmen. Dabei wurden variable literaturbekannte Synthesemethoden adaptiert (Tabelle 17).[93,96]

Tabelle 17: Ergebnisse der Optimierungsstudie der Kumada-Kupplung zu *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dimethylphenyl-BBTT (**9dd**).

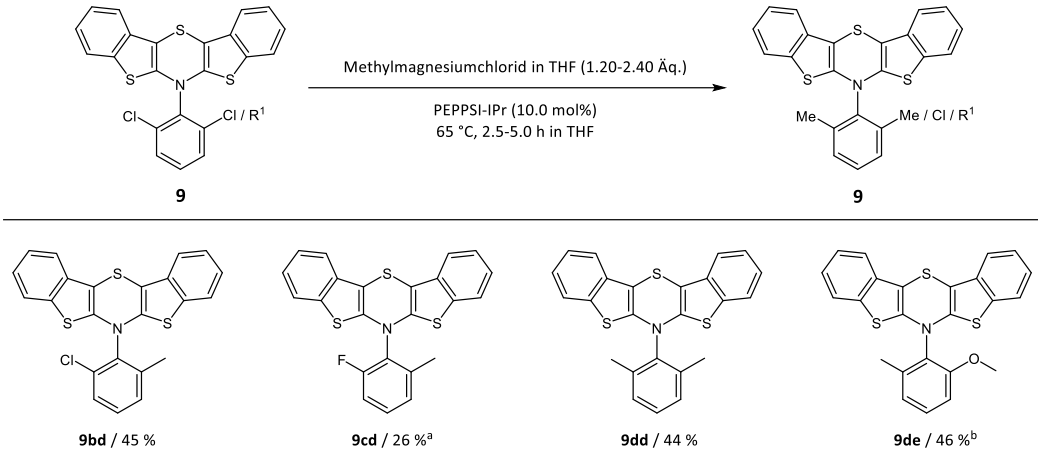
	**Lösungs-mittel**	**Temperatur / °C**	**Katalysatorbeladung / mol%**	**MeMgCl / Äq.**	**Ausbeute / %**	
					9bd	**9dd**
9bb	THF	50	Je 5.00 ($Ni(acac)_2$ / IPr · HCl)	5.00	Kein Umsatz (nachgewiesen per DC)[a]	
9bb	THF	50	Je 5.00 (Ni(COD) / DPPP)	5.00	Kein Umsatz (nachgewiesen per DC)[a]	
9bb	THF	50	Je 5.00 ($Pd(dba)_2$ / DPPP)	5.00	Kein Umsatz (nachgewiesen per DC)[a]	
9bb	THF	50	5.00 (PEPPSI-IPr)	5.00	11[a,b]	8[a,b] und Nebenproduktbildung
9bb	Diethyl-ether	50	5.00 (PEPPSI-IPr)	5.00	Zersetzung von **9bb** (nachgewiesen per DC)	
9bb	1,4-Dioxan	50	5.00 (PEPPSI-IPr)	5.00	Zersetzung von **9bb** (nachgewiesen per DC)	
9bb	THF	50	5.00 (PEPPSI-IPr)	5.00	Entstehung von **9bd** und **9dd**, sowie Nebenproduktbildung (nachgewiesen per DC)	
9bb	THF	50	10.0 (PEPPSI-IPr)	5.00	Entstehung von **9bd** und **9dd**, bei gleichzeitigem Anstieg der Nebenproduktbildung (nachgewiesen per DC)	
9bb	THF	80	5.00 (PEPPSI-IPr)	5.00		
9bb	THF	50	5.00 (PEPPSI-IPr)	2.85[c]	Entstehung von **9bd** und **9dd**, bei Unterdrückung der Nebenproduktbildung (nachgewiesen per DC)	
9bb	THF	50	10.0 (PEPPSI-IPr)	2.85[c]	27[b,d]	8[b,d]
9bb	**THF**	**65**	**10.0 (PEPPSI-IPr)**	**2.40[e]**	**23[b,f]**	**44[b,f]**

[a]Die Synthese wurde durchgeführt von Bachelorstudent Patrick Kuhn. [b]Isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung. [c]Die Zugabe des Grignardreagenzes (Methylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran (3.00 M)) geschah mittels Spritzenpumpe mit einer Geschwindigkeit von 2.00 µL min^{-1}. [d]Nach der Zugabe des Grignardreagenz wurde zur Vervollständigung der Reaktion für weitere 2 h gerührt. [e]Die Zugabe des Grignardreagenzes (Methylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran (3.00 M)) geschah mittels Spritzenpumpe mit einer Geschwindigkeit von 4.00 µL min^{-1}. [f]Die Ansatzgröße lag bei 1.00 mmol. Nach der Zugabe des Grignardreagenz wurde zur Vervollständigung der Reaktion für weitere 2 h gerührt.

Die erfolgreiche Aktivierung der Chlor-Kohlenstoffbindungen in der oxidativen Addition erfolgte einzig unter Katalyse mit PEPPSI-IPr, einem Palladiumkatalysator mit einem Liganden der Klasse der *N*-heterocyclischen Carbene (NHC). Dies entspricht den literaturgestützten Erwartungen, da diese NHC-Katalysatorsysteme häufig als überlegen für die Umsetzung von Aryl- und Alkylchloriden in variablen Kreuzkupplungen beschreiben.[97] Unter Katalyse mit Nickelquellen und mit Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) wird kein Umsatz von **9bb** erreicht, wobei das Ausbleiben der oxidativen Addition von **9bb** als Grund angenommen wird. Dies kann aufgrund der gänzlichen Zurückgewinnung von **9bb** und dem Ausbleiben von Nebenprodukten der reduktiven Dechlorierung angenommen werden. Als geeignetes Lösungsmittel konnte Tetrahydrofuran ausgemacht werden. Auffallend war hier die Entstehung zweier nicht thiazinhaltiger Nebenprodukte, die in einer dünnschichtchromatographischen Reaktionskontrolle jeweils gleichmäßig leicht versetzt zu den beiden Produkten **9bd** und **9dd** liefen. Durch eine zeitliche Überprüfung des Reaktionsfortschrittes in zweistündigen Intervallen wurde festgestellt, dass diese Nebenprodukte vermutlich durch eine Folgereaktion aus den alkylierten BBTT **9bd** und **9dd** entstehen. Zeitlich versetzt konnte beobachtet werden, dass sich diese Nebenprodukte erst bildeten, wenn bereits die alkylierten BBTT **9bd** und **9dd** entstanden waren. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur (80 °C) oder Verdopplung der Katalysatorbeladung (10.0 mol%) wurde die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts festgestellt, wodurch diese Nebenprodukte als Hauptprodukte auftreten. Es kann vermutet werden, dass analog zu Schneeweis‘ Beobachtungen für die *syn-syn*-BBTT (**1**) der Palladiumkatalysator in die Kohlenstoff-Schwefelbindung insertiert und eine Desulfurierung oder Öffnung des 1,4-Thiazinrings einleitet.[53] Weiterhin kann der große Überschuss des reaktiven Grignardreagenzes als förderlich für die Folgereaktion angenommen werden, weshalb die eingesetzte Menge reduziert wurde. Um die Nebenproduktbildung weiter zu unterdrücken, wurde die Konzentration des Grignardreagenzes via Spritzenpumpe gesteuert und dabei möglichst gering gehalten. Gleichzeitig konnte die Katalysatorbeladung erneut erhöht werden, ohne die Nebenproduktbildung zu begünstigen. Hierbei konnte eine deutlich gesteigerte Ausbeute bei gänzlicher Unterdrückung der Nebenproduktbildung beobachtet werden. Zudem konnte die Reaktionstemperatur angehoben werden, um durch eine Beschleunigung der Kupplung die Reaktionszeit, gerade für gesteigerte Ansatzgrößen, möglichst gering halten zu können.

3.4.2.5.2 Synthese von *anti-anti-N-ortho(,ortho‘)*-(di)alkylierten-Phenyl-BBTT

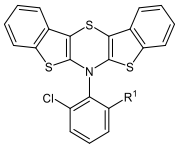
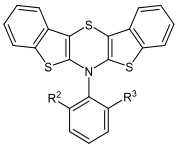
Die finalen Reaktionsparameter der Kumada-Kupplung sind nachfolgend zusammengefasst (Schema 19). Entsprechend eines einfachen oder zweifachen Chlorsubstitutionsmusters wurden die verwendeten Äquivalente des Grignardreagenzes jeweils angepasst.



[a]Im Anschluss an das Rühren bei 65 °C wurde für weitere 1.5 h lang bei 80 °C gerührt. [b]Die Katalysatorbeladung wurde abweichend mit 15.0 mol% gewählt.

Schema 19: Allgemeines Syntheseschema zur Darstellung der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)alkylierten-Phenyl-BBTT **9**.

Tabelle 18: Syntheseangaben und isolierte Ausbeuten der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)alkylierten-Phenyl-BBTT **9**.

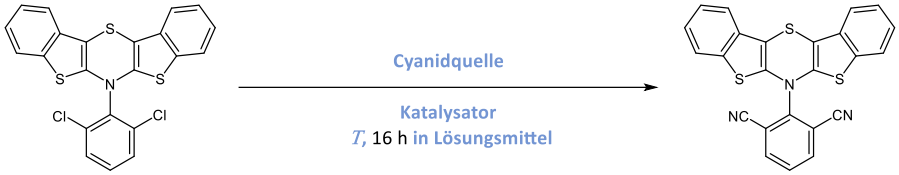
	**Ansatzgröße / mmol**	**Katalysatorbeladung / mol%**	**MeMgCl (3.00 M) / Äq.**		**Ausbeute / %**
R^1 = Cl (**9bb**)	1.00	10.0 (PEPPSI-IPr)	2.40	R^2 = Cl, R^3 = Me (**9bd**)	44
R^1 = F (**9bc**)	1.00	10.0 (PEPPSI-IPr)	1.50	R^2 = F, R^3 = Me (**9cd**)	26
R^1 = Cl (**9bb**)	0.500	10.0 (PEPPSI-IPr)	2.20	R^2 = R^3 = Me (**9dd**)	45
R^1 = OMe (**9be**)	0.609	15.0 (PEPPSI-IPr)	1.20	R^2 = Me, R^3 = OMe (**9de**)	46

Die Methylierung via Kumada-Kupplung gelang erfolgreich bei elektronenschiebenden bis -ziehenden Substitutionsmustern der eingesetzten Edukte in isolierten Ausbeuten von 26-46 % (Tabelle 18). Die Synthese von **9bd** und **9dd** konnte nicht dahingehend gesteuert werden, jeweils nur eine der Zielverbindungen zu erhalten. Um jedoch die jeweilige Ausbeute zu maximieren, wurde für die Synthese von **9bd** die Reaktionszeit nach der Zugabe des Grignardreagenzes signifikant auf 0.5 h verkürzt, während diese für die Synthese von **9dd** bei 2.0 h gehalten wurde.

3.4.2.6 Cyanierung zu *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)cyanierten-Phenyl-BBTT

3.4.2.6.1 Optimierungsstudie zur Synthese von *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)cyanierten-Phenyl-BBTT

Um die Substanzbibliothek um den elektronenziehenden Cyanosubstituenten zu erweitern, wurden verschiedene in der Literatur etablierte Cyanierungsmethoden adaptiert.[94]

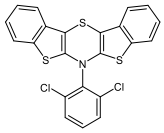


9bb **9aa**

Schema 20: Synthese des *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dicyanophenyl-BBTT (**9aa**) unter Variation der Reaktionsparameter (blau).

Die Reaktionsoptimierung erfolgte jeweils mit Ansatzgrößen von 0.109 mmol bezogen auf **9bb**, wobei die Reaktionskontrolle zur Überprüfung der direkten Ausbeute durch dünnschichtchromatographische Verfolgung und Massenspektrometrie erfolgte. Eine einzelne erfolgsversprechende Reaktion wurde ebenso in einer Ansatzgröße von 1.00 mmol wiederholt, um die entsprechende isolierte Ausbeute zu bestimmen (Schema 20, Tabelle 19).

Tabelle 19: Ergebnisse der Optimierungsstudie der Cyanierung zu *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dicyanophenyl-BBTT (**9aa**).

	**Lösungs-mittel**	**Temperatur / °C**	**Katalysatorbeladung Base / mol%**	**Cyanidquelle (Äq.)**	**Ausbeute / %**
					9ab **9aa**
9bb	DMF	160	–	Cu(I)CN (4.00)	Kein Umsatz (nachgewiesen per DC)
9bb	Toluol	120	5.00 (PEPPSI-IPr) 20.0 (TMEDA)	KCN (4.00)	Kein Umsatz (nachgewiesen per DC)
9bb	DMF	160	5.00 (PEPPSI-IPr)	$Zn(CN)_2$ (1.00)	Kein Umsatz (nachgewiesen per DC)
9bb	Toluol	120	5.00 (PEPPSI-IPr) 10.0 (TMEDA)	TMSCN (2.20)	Kein Umsatz (nachgewiesen per DC)
9bb	DMF	160	5.00 (PEPPSI-IPr) 500 (Na_2CO_3)	$K_3[Fe(CN)_6]$ (5.00)	Mittlere Ausbeute von **9aa** und **9ab**, bei hoher Ausbeute des dehalogenierten Nebenprodukt **8b** (nachgewiesen per DC)

9bb	NMP	160	5.00 (PEPPSI-IPr) 500 (Na_2CO_3)	$K_3[Fe(CN)_6]$ (5.00)	Kein Umsatz (nachgewiesen per DC)
9bb	DMF	160	5.00 (PEPPSI-IPr) 500 (Na_2CO_3)	$K_4[Fe(CN)_6]$ · $3H_2O$ (5.00)	Gute Ausbeute von **9aa** und **9ab**, bei geringer Ausbeute des dehalogenierten Nebenprodukt **8b** (nachgewiesen per DC)
9bb	DMF	160	5.00 (PEPPSI-IPr) 500 (K_2CO_3)	$K_4[Fe(CN)_6]$ · $3H_2O$ (5.00)	Geringe Ausbeute von **9aa** und **9ab**, bei geringer Ausbeute des dehalogenierten Nebenprodukt **8b** (nachgewiesen per DC)
9bb	**DMF**	**160**	**10.0 (PEPPSI-IPr)[a]** **500 (Na_2CO_3)**	**$K_4[Fe(CN)_6]$** **· $3H_2O$** **(0.500)**	**0[b] 46[b]** **bei Unterdrückung des dehalogenierten Nebenproduktes 8b**

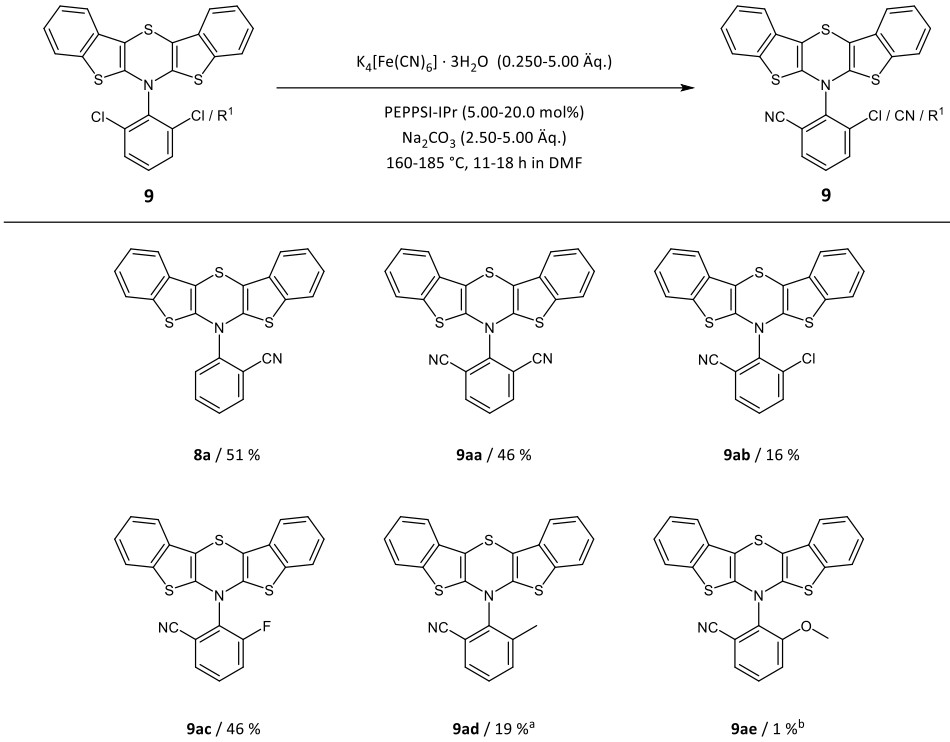
[a]Ein Viertel des Katalysators wurde direkt hinzugegeben, während der Rest mittels einer Spritzenpumpe mit einer Geschwindigkeit von 100 µL h^{-1} (Katalysatorstammlösung von PEPPSI-IPr in Dimethylformamid (0.1 M)) hinzugetropft wurde. Zur Vervollständigung wurde die Reaktion für weitere 8 h gerührt.
[b]Es handelt sich um die isolierte Ausbeute nach einer säulenchromatographischen Reinigung.

Eine klassische Cyanierung nach Rosenmund-von-Braun mit Kupfer(I)cyanid ohne Katalysator bei hohen Temperaturen blieb erfolglos. Deshalb wurde nachfolgend auf eine palladiumkatalysierte Cyanierung gesetzt, die das bereits zur Aktivierung der Chlor-Kohlenstoffbindungen verwendete PEPPSI-IPr katalytisch nutzte. Durch eine Variation der Reaktionsparameter und -reagenzien wurde ein guter Startpunkt gefunden, um eine spezifischere Optimierung durchzuführen. Dabei wurde die beste Ausbeute unter Verwendung von Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat mit Natriumcarbonat als Base in Dimethylformamid erreicht. Zusätzlich wurde die Spritzenpumpe zur stetigen Zugabe einer Lösung von PEPPSI-IPr in Dimethylformamid genutzt. Erneut wurde dabei die Katalysatorbeladung in Analogie zur Synthese von **9dd** auf 10.0 mol% angehoben. Dabei wurden 2.50 mol% des Katalysators in der Reaktionslösung vorgelegt, bevor die restlichen 7.50 mol% als Lösung in Dimethylformamid (0.1 M) mit einer Tropfgeschwindigkeit von 100 µL h^{-1} hinzugetropft wurden. Abschließend wurde zur Vervollständigung des Umsatzes weitere 8 h lang gerührt. So konnte die Bildung der Zielverbindung **9aa** unter einem gänzlichen Umsatz des Eduktes **9bb** beobachtet werden. Dabei konnte die Konkurrenzreaktion der Dehalogenierung von **9bb** zu **8b** unterdrückt werden. Die Verwendung von Kaliumhexacyanoferrat(III) führte ebenso zur Bildung der gewünschten Produkte **9ac** und **9aa**, wobei auch das Produkt der einfachen reduktiven Dehalogenierung **8b** in nennenswerten Mengen entstand. In

Kombination mit den Cyanidquellen Kaliumcyanid, Zinkcyanid und Trimethylsilylcyanid (TMSCN) konnte kein Umsatz von **9bb** erzielt werden, wodurch weder die Entstehung des Zwischenproduktes **9ab** der einfachen Cyanierung noch die von **9aa** als Produkt der zweifachen Cyanierung beobachtet wurde. Zur Gewinnung des Zwischenproduktes **9ab** musste die Methode angepasst werden. Die Katalysatorbeladung wurde auf insgesamt 20.0 mol% angehoben, während gleichzeitig die Tropfgeschwindigkeit auf 250 µL h^{-1} gesteigert, die Menge des Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat auf 5.00 Äq. erhöht und die Reaktionszeit auf 8 h verkürzt wurde. Dabei konnte **9ab** in einer isolierten Ausbeute von 16 % gewonnen werden, wobei die isolierte Ausbeute von **9aa** auf 37 % sank.

3.4.2.6.2 Synthese von *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)cyanierten-Phenyl-BBTT

Die finalen Reaktionsparameter zur palladiumkatalysierten Cyanierung sind nachfolgend zusammengefasst (Schema 21).



9 | **9**

8a / 51 % | **9aa** / 46 % | **9ab** / 16 %

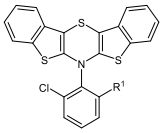
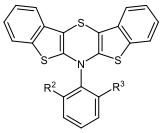
9ac / 46 % | **9ad** / 19 %[a] | **9ae** / 1 %[b]

[a]Im Anschluss an das Rühren bei 160 °C wurde die Reaktion für weitere 5 h bei 185 °C geführt. [b]Die Verbindung **9ae** konnte aufgrund einer schlechten direkten Ausbeute und dem hohen Ausmaß an Nebenprodukten erheblich erschwert in Reinform isoliert werden, wodurch enorme Einbußen der isolierten Ausbeute auftraten.

Schema 21: Allgemeines Syntheseschema zur Darstellung der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)cyanierten-Phenyl-BBTT (**8**/**9**).

Es konnten erfolgreich fünf *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)cyanierte-Phenyl-BBTT (**9**) in isolierten Ausbeuten von 1-46 % gewonnen werden (Tabelle 20). Zudem wurde das *anti-anti-N-ortho*-Cyanophenyl-BBTT (**8a**) mit einer isolierten Ausbeute von 51 % dargestellt. Dieses wurde vorangehend erfolgreich bereits von Schneeweis über die Buchwald-Hartwig-Kupplung von **13** mit *ortho*-Cyanoanilin in einer isolierten Ausbeute von 5 % realisiert.[53] Somit stellt die hier dargestellte neue Methode mit einer gesteigerten Gesamtausbeute von 27 % über zwei Schritte ausgehend von **13** bei einer gleichzeitigen Vergrößerung der Ansatzgröße eine verbesserte Syntheseroute dar.

Tabelle 20: Syntheseangaben und isolierte Ausbeuten der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)cyanierten-Phenyl-BBTT (**8**/**9**).

	**Ansatzgröße / mmol**	**Katalysatorbeladung / mol%**	**$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ / mmol**		**Ausbeute / %**
R^1 = H (**8b**)	1.00	2.50 + 2.50 (PEPPSI-IPr)	0.250	R^2 = H, R^3 = CN (**8a**)	51
R^1 = Cl (**9bb**)	1.00	2.50 + 7.50 (PEPPSI-IPr)	0.500	R^2 = R^3 = CN (**9aa**)	46
R^1 = Cl (**9bb**)	1.00	2.50 + 17.5 (PEPPSI-IPr)	5.00	R^2 = CN, R^3 = Cl (**9ab**)	16
R^1 = F (**9bc**)	1.00	2.50 + 2.50 (PEPPSI-IPr)	0.250	R^2 = CN, R^3 = F (**9ac**)	46
R^1 = Me (**9bd**)	1.38	2.50 + 2.50 (PEPPSI-IPr)	0.344 + 0.344	R^2 = CN, R^3 = Me (**9ad**)	19
R^1 = OMe (**9be**)	0.500	5.00 + 10.0 (PEPPSI-IPr)	1.25	R^2 = CN, R^3 = OMe (**9ae**)	1

3.4.3 Strukturaufklärung der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-(3,9-dibrom)-BBTT

3.4.3.1 NMR-Spektroskopie des *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dichlorphenyl-BBTT

Zur strukturellen Aufklärung wurden erhaltene Verbindungen durch Kombination aus ^{1}H-, (^{19}F-{^{1}H}-) und ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Summenformeln und Reinheit wurden durch Kombination von Massenspektrometrie und Elementaranalyse sowie in Ausnahmefällen durch HPLC-Analytik bestätigt. Weiterhin gelang es zumeist, die molekulare Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse einwandfrei aufzuklären und die räumliche Orientierung zu diskutieren (vgl. Kapitel 3.4.3.2). In Abbildung 42 ist das ^{1}H-NMR-Spektrum von 6-(2,6-Chlorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo-[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (**9bb**) exemplarisch gezeigt. Der erwartete Signalsatz halbiert sich durch eine interne Spiegelebene. Das ^{1}H-NMR-Spektrum weist sechs Signale auf, die anhand ihrer chemischen Verschiebungen Wasserstoffkernen an einem aromatischen System zugeschrieben werden können. Dabei überlagern die Signale bei δ 7.59 und 7.61 anteilig. Diese Signale können anhand ihrer relativen Integralgröße sowie Multiplizität den Protonen am *N*-Arylsubstituenten zugeordnet werden. Dabei entfällt das Dublett mit einer vicinalen Kopplungskonstante von $^3J_{HH}$ = 7.98 Hz bei δ 7.61 auf den Wasserstoffkern $H_{Ar}{}^1$. Wasserstoffkern $H_{Ar}{}^2$ resultiert in einem Triplett der Kopplungskonstante von $^3J_{HH}$ = 8.10 Hz mit einer chemischen Verschiebung von δ 7.59. Die Zuordnung am BBTT-Grundgerüst erfolgte gestützt durch Inkrementrechnung sowie die quantenchemische Berechnung der chemischen Verschiebungen. Dazu wurden die *NMR shielding*

tensors mittels Gaussian 09 nach der GIAO-Methode (PBE1PBE/SVP)[42,98] unter SMD-Variation des PCM mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel erhalten und gegen entsprechende Rechnungen für Tetramethylsilan (TMS) referenziert.[99] Das Multiplett mit der stärksten Tieffeldverschiebung von δ 7.67-7.72 entfällt auf den Arylwasserstoffkern H^4. Die zunehmend im Hochfeld angesiedelten Signale der chemischen Verschiebungen von δ 7.36-7.41, 7.31-7.36 und 7.19-7.25 entfallen in entsprechender Reihenfolge auf die Wasserstoffkerne H^2, H^1 und H^3.

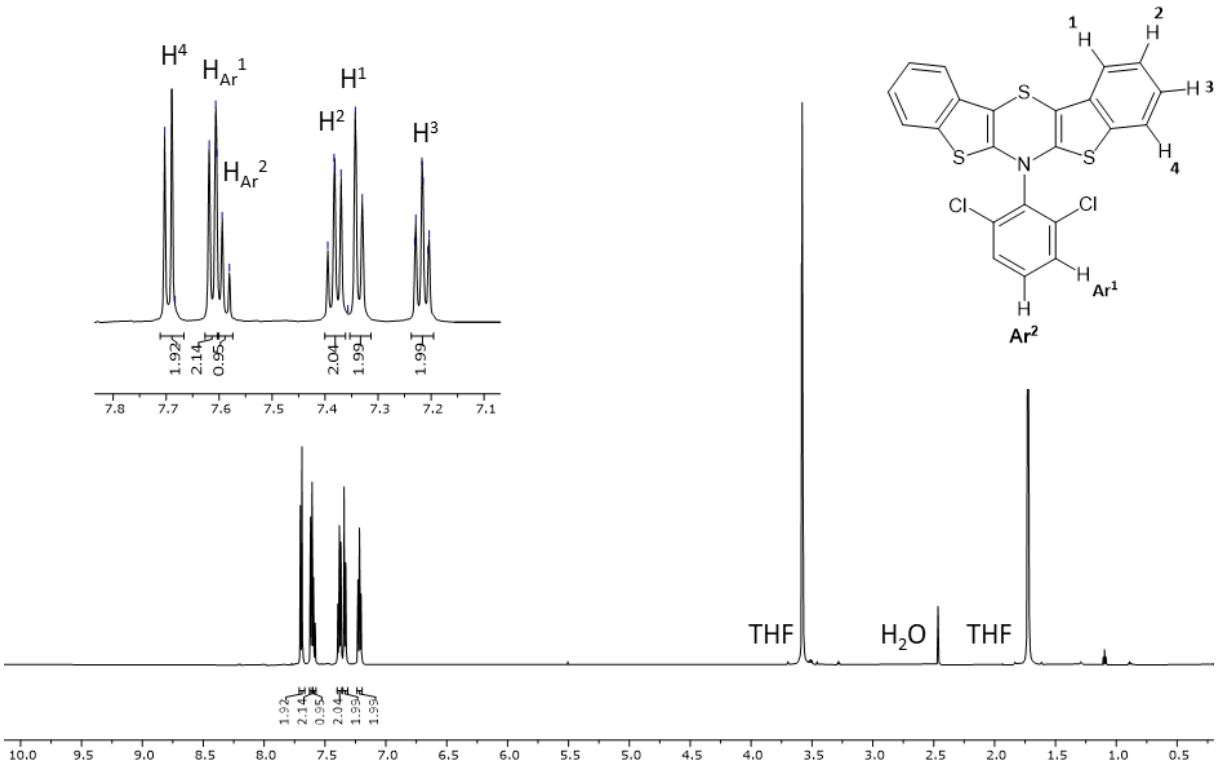


Abbildung 42: ^{1}H-NMR-Spektrum des BBTT **9bb** (aufgenommen in THF-d_8, 300 MHz, 298 K).

Das ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von 6-(2,6-Chlorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno-[2,3-*e*][1,4]thiazin (**9bb**) ist in Abbildung 43 gezeigt. Die Einordnung der Kohlenstoffkerne erfolgte mittels des zugehörigen DEPT-135-NMR-Spektrums in Methin- und quartäre Kerne. Eine Zuordnung der einzelnen Kerne erfolgte darüber hinaus mit den vorangehend genutzten Methoden. Erneut ist der Signalsatz durch die interne Spiegelebene halbiert. Das ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum weist zwölf Signale auf. Diese entfallen jeweils hälftig auf Methinkerne und quartäre Kohlenstoffkerne. Das am meisten tieffeldverschobene Signal bei δ 139.3 kann dem quartären Kohlenstoffkern 10 nächstgelegen zum Chloratom zugeordnet werden. Indikativ kann die starke Elektronegativität des Chloratoms für die starke Entschirmung herangezogen werden. Dem quartären Kohlenstoffkern 9 kann das Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 137.3 durch die direkte Verknüpfung zum elektronegativen Thiazin-Stickstoffatom zugeordnet werden, wobei der quartäre Kohlenstoffkern 8 durch das ebenfalls direkt benachbarte elektronegative Thiazin-Schwefelatom zusätzlich tieffeldverschoben bei δ 138.7 erscheint.[100] Die quartären Kohlenstoffkerne 7 und 2 können jeweils den Signalen bei δ 137.4 und

134.2 zugeordnet werden. Die direkte Nähe des elektronegativen Thiophen-Schwefelatoms resultiert dabei in der stärkeren Entschirmung von Kohlenstoffkern 7. Der letzte quartäre Kohlenstoffkern 1 findet sich deutlich hochfeldverschoben bei δ 99.9. Angeführt werden kann dafür der starke Einfluss des +M-Effektes des β-ständigen Thiazin-Stickstoffatoms im Sinne eines formalen Enamins. Zuletzt folgt die Zuordnung der Methinkerne. Dabei resultierten die Kohlenstoffkerne 12 und 11 der *N*-Aryl-einheit in den im Tieffeld liegenden Signalen bei chemischen Verschiebungen von δ 133.4 und 131.1. Die restlichen Kohlenstoffkerne des Benzoanellanten des BBTT-Grundgerüstes sind in einer Gruppe von Signalen mit einem hohen Wiedererkennungswert zu finden, die sich für alle BBTT **8** und **9** dieser Arbeit vergleichbar präsentiert. Die einzelnen Signale bei δ 126.2, 124.3, 123.0 und 120.4 sind in entsprechender Reihenfolge den Kohlenstoffkernen 4, 5, 6 und 3 zuzuordnen.

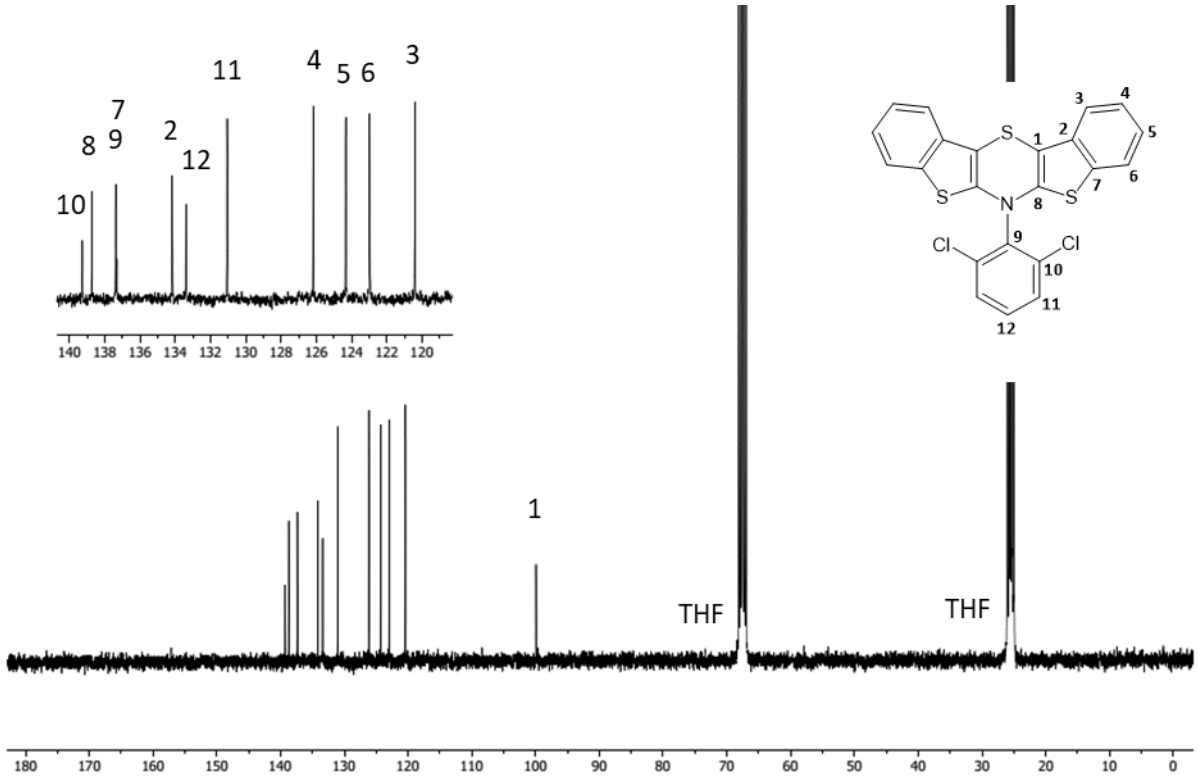
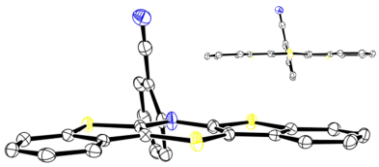


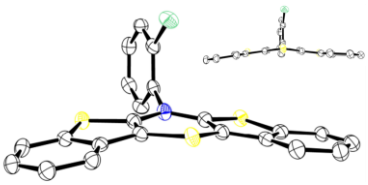
Abbildung 43: ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum des BBTT **9bb** (aufgenommen in THF-d_8, 75 MHz, 298 K).

3.4.3.2 Röntgenstrukturanalyse der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-BBTT

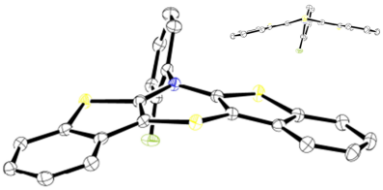
Weiterführend wurden alle BBTT **8** und **9**, von denen Einkristalle erhalten wurden, zur eindeutigen Charakterisierung röntgenkristallographisch untersucht. Die erhaltenen Geometrien der jeweiligen asymmetrischen Einheit sind in Abbildung 44 illustriert.[61] Dabei ist festzuhalten, dass von **9aa** drei polymorphe Kristalle mit verschiedenen asymmetrischen Einheiten gefunden wurden. Zudem wurde die Kristallstruktur von **9bb** im Rahmen der Bachelorarbeit von Patrick Kuhn gewonnen.



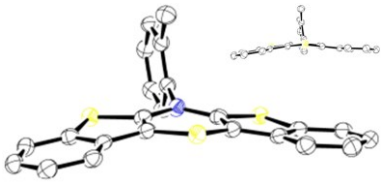
R^1 = CN (**8a**)



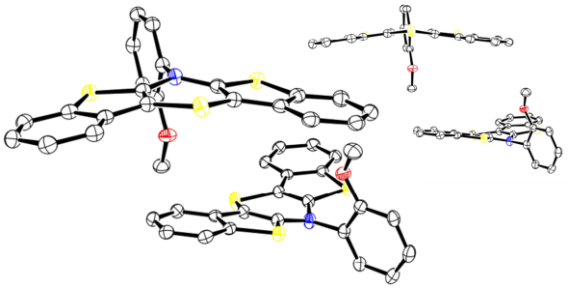
R^1 = Cl (**8b**)



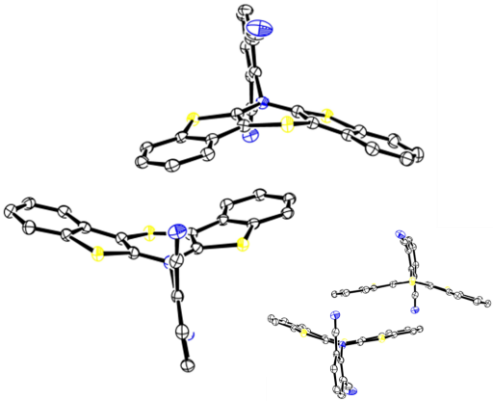
R^1 = F (**8c**)



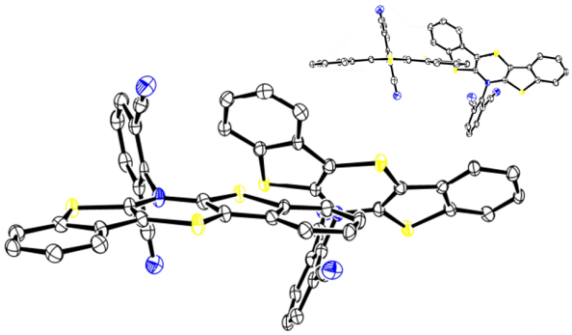
R^1 = Me (**8d**)



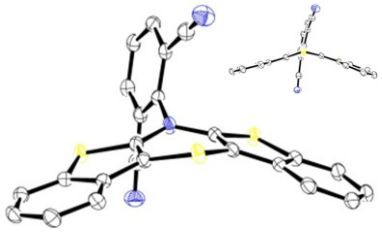
R^1 = OMe (**8e**)[a]



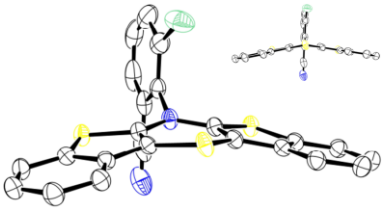
$R^1 = R^2$ = CN (**9aa**)[a] (Polymorph I)



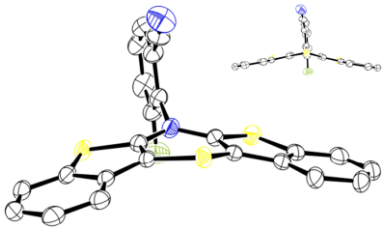
$R^1 = R^2$ = CN (**9aa**)[a] (Polymorph II)



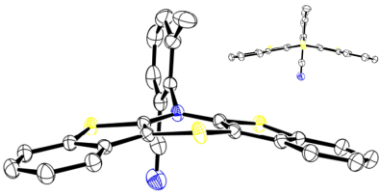
$R^1 = R^2$ = CN (**9aa**) (Polymorph III)



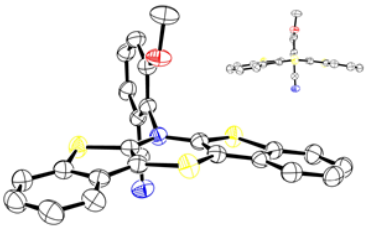
R^1 = CN, R^2 = Cl (**9ab**)



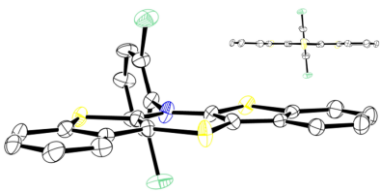
R^1 = CN, R^2 = F (**9ac**)



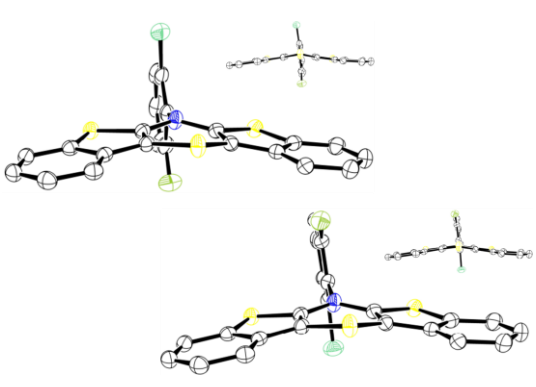
R^1 = CN, R^2 = Me (**9ad**)



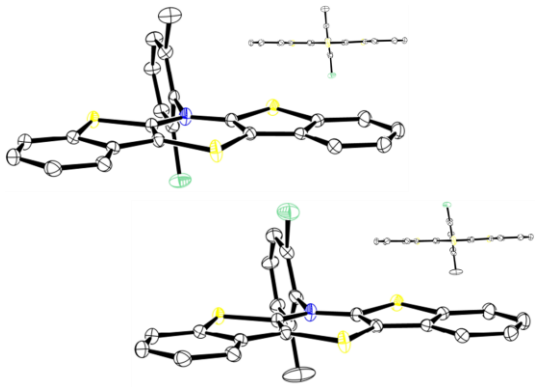
R^1 = CN, R^2 = OMe (**9ae**)



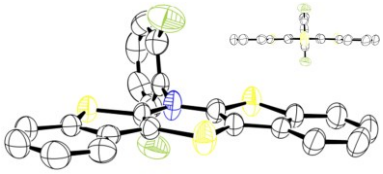
$R^1 = R^2$ = Cl (**9bb**)



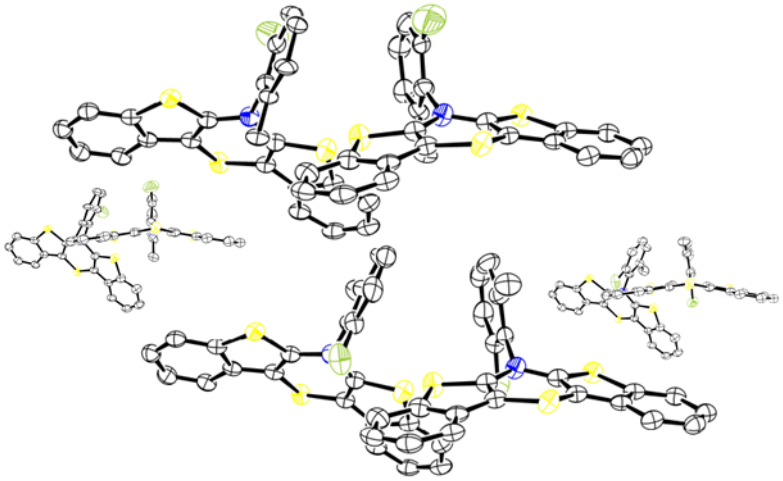
R^1 = Cl, R^2 = F (**9bc**)[b]



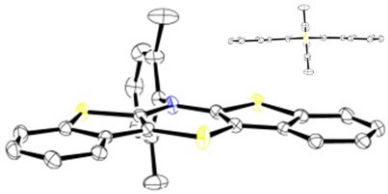
R^1 = Cl, R^2 = Me (**9bd**)[b]



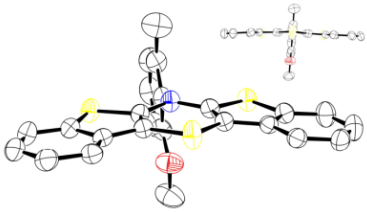
R^1 = R^2 = F (**9cc**)



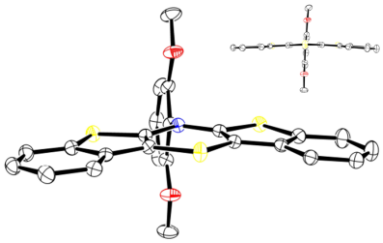
R^1 = F, R^2 = Me (**9cd**)[a,b]



R^1 = R^2 = Me (**9dd**)



R^1 = Me, R^2 = OMe (**9de**)



R^1 = R^2 = OMe (**9ee**)

[a]Die asymmetrische Einheit umfasst jeweils zwei BBTT-Moleküle, die sich in ihrer Anordnung des BBTT-Grundgerüstes und der *N*-Aryleinheit unterscheiden.

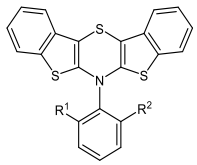
[b]Die asymmetrische Einheit umfasst jeweils zwei Konformere eines BBTT-Moleküls im Sinne einer Fehlordnung. Dabei unterscheiden sich diese Konformere nicht in der Anordnung des BBTT-Grundgerüstes, sondern einzig durch die Ausrichtung der *N*-Aryleinheit, welche um ~ 180 °auftritt.

Abbildung 44: Kristallstrukturen ausgewählter Derivate der BBTT **8** und **9** mit jeweils einem bzw. zwei *ortho*-Substituenten an der *N*-Aryleinheit jeweils in der frontalen (oben rechts, klein) sowie seitlichen Ansicht (mittig) in ihrer respektiven asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt, wobei alle Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet sind.[61]

Erwartungsgemäß liegen alle BBTT als *N-intra*-Konformere vor. Dies ist neben der quantenchemischen Indikation, welche das *N-extra*-Konformer von **9dd** als kein lokales Minimum, sondern als Übergangszustand auf der Potentialhyperfläche prognostiziert, schon für ihre *para*-substituierten-Analoga (**3**) im Kristall beobachtet worden.[25] Dabei reicht die vorliegende *N-intra*-Konformation von einer klassisch pyramidalen Geometrie des NR_3-Fragmentes bis hin zu einer modifizierten *N-intra*-Konformation mit

einem eher trigonal planaren Aufbau des NR_3-Fragmentes. Zur Quantifizierung der Orientierung wird auf die von Schneeweis eingeführten Winkel als Strukturparameter verwiesen.[25] Dabei zeigen neben dem Faltungswinkel φ besonders der *S-N-*C_{Aryl}-Winkel β das Arrangement des NR_3-Fragments auf (Tabelle 21). Je stärker sich der Faltungswinkel φ und besonders der *S-N-*C_{Aryl}-Winkel β einem Wert von 180° annähern, desto ausgeprägter wird eine trigonal planare Orientierung des NR_3-Fragmentes erreicht. Hinsichtlich des Substitutionsmusters zeigen homogen-substituierte Derivate grundlegend größere Faltungswinkel φ, die bis hin zu einer fast gänzlichen Planarisierung mit 178.9° für **9bb** reichen. Heterogen-substituierte BBTT präsentieren häufig signifikant gefaltetere Geometrien, was am naheliegendsten mit dem inhärent unterschiedlichen sterischen Anspruch der beiden unterschiedlichen *ortho*-Substituenten erklärt werden kann. Ausnahmen bilden die BBTT **9bd** und **9de**, die trotz ihres heterogenen Substitutionsmusters eine fast gänzliche Planarisierung mit Faltungswinkeln φ von über 170° erreichen. Auffällig ist, dass die BBTT **8** mit nur einem *ortho*-Substituenten an der *N*-Aryleinheit, trotz des räumlich deutlich verschieden anspruchsvollen Substitutionsmusters mit dem sterisch anspruchslosen Wasserstoffsubstituenten in der anderen *ortho*-Position, nicht stärker gefaltet sind als die restlichen BBTT. Hingegen ist das BBTT **8a** sogar eines der am stärksten planarisierten BBTT mit einem Faltungswinkel φ von 177.7°. Um zu beleuchten, wie diese Planarisierung möglicherweise erklärt werden kann, wurden die BBTT-Geometrien der Kristallstrukturen mit den quantenchemischen Minimumgeometrien verglichen (B3LYP/6-311++G**) (Tabelle 21). Im Kristall können neben intramolekularen Effekten durch die sterisch anspruchsvollen *N*-Aryleinheiten auch intermolekulare Packungseffekte auf die BBTT-Geometrien Einfluss nehmen. Um die Effekte im Kristall zu isolieren, wurden die Minimumgeometrien in der Gasphase zum Vergleich herangezogen, welche nur die intrinsische intramolekulare Fixierung der *N*-Aryleinheiten repräsentieren sollten. Es ergibt sich, dass die experimentell beobachtete *N-intra*-Konformation auch quantenchemisch für alle Derivate postuliert wird. Zur tiefergehenden Analyse wurden die extrahierten Winkel (Faltungswinkel φ, Torsionswinkel α und *S-N-*C_{Aryl}-Winkel β) verglichen. Dabei präsentieren sich die *S-N-*C_{Aryl}-Winkel β der Kristallgeometrien mit $\sim$ 160-192° um 10-37° vergrößert gegenüber den berechneten *S-N-*C_{Aryl}-Winkeln β. Dies indiziert, dass die Planarisierung der BBTT-Grundgerüste aus der Kristallpackung resultiert. Dies offenbaren auch die Faltungswinkel φ. Auch hier zeigt sich eine ausgeprägt gesteigerte Auffaltung aller BBTT-Grundgerüste im Kristallverband. Es treten Faltungswinkel φ zwischen 160-180° im Kristall auf, wohingegen die quantenchemisch vorhergesagten Geometrien eine stärkere Faltung mit Winkeln von 148-160° präsentieren. Dabei kommt es zu Unterschieden von bis zu 30°. Einzig ein Polymorph von **9aa** zeigt einen absolut gesehen kleinen Faltungswinkel φ von 146.3°, der zudem geringer ist als quantenchemisch postuliert. Schlussfolgernd können intermolekulare Packungseffekte als eine erste mögliche Erklärung dieser Planarisierung angeführt werden. Das am stärksten planarisierte BBTT ist dabei **9bb** mit einem Faltungswinkel φ von 178.9° und *S-N-*C_{Aryl}-Winkel β von 182.6°.

Tabelle 21: Kristallstrukturanalytisch sowie berechnete Winkel ausgewählter Derivate der BBTT **8** und **9** mit jeweils einem bzw. zwei *ortho*-Substituenten an der *N*-Aryleinheit (B3LYP/6-311++G**).



	Faltungswinkel / °	**Torsionswinkel / °**	***S-N-C*$_{Aryl}$-Winkel / °**	**Dichte / g cm^{-3}**
	φ	α	β	
R^1 = CN, R^2 = H (**8a**) (exp.)	177.7	13.7	186.5	1.48
R^1 = CN, R^2 = H (**8a**) (ber.)	148.4	6.8	162.1	–
R^1 = Cl, R^2 = H (**8b**) (exp.)	166.9	1.5	174.0	1.52
R^1 = Cl, R^2 = H (**8b**) (ber.)	150.8	0.0	156.7	–
R^1 = F, R^2 = H (**8c**) (exp.)	155.6	15.3	182.5	1.52
R^1 = F, R^2 = H (**8c**) (ber.)	148.6	0.0	145.1	–
R^1 = Me, R^2 = H (**8d**) (exp.)	166.6	6.8	174.9	1.46
R^1 = Me, R^2 = H (**8d**) (ber.)	149.3	0.0	160.3	–
R^1 = OMe, R^2 = H (**8e**) (exp.)	164.0 165.5	10.7 4.4	179.6 (Molekül I) 175.5 (Molekül II)	1.48
R^1 = OMe, R^2 = H (**8e**) (ber.)	155.7	0.0	175.0	–
R^1 = R^2 = CN (**9aa**, Polymorph I) (exp.)	151.1 154.0	9.2 11.3	140.5 (Molekül I) 142.9 (Molekül II)	1.46
R^1 = R^2 = CN (**9aa**, Polymorph II) (exp.)	163.7 172.1	11.4 11.6	153.7 (Molekül I) 163.4 (Molekül II)	1.49

$R^1 = R^2$ = CN (**9aa**, Polymorph III) (exp.)	146.3	15.5	169.8	1.49
$R^1 = R^2$ = CN (**9aa**) (ber.)	154.5	0.04	141.5	–
R^1 = CN, R^2 = Cl (**9ab**) (exp.)	159.9	2.4	154.1	1.52
R^1 = CN, R^2 = Cl (**9ab**) (ber.)	154.2	0.0	142.7	–
R^1 = CN, R^2 = F (**9ac**) (exp.)	157.4	6.5	156.9	1.51
R^1 = CN, R^2 = F (**9ac**) (ber.)	149.7	0.15	156.0	–
R^1 = CN, R^2 = Me (**9ad**) (exp.)	158.9	2.93	159.9	1.44
R^1 = CN, R^2 = Me (**9ad**) (ber.)	154.2	0.0	167.3	–
R^1 = CN, R^2 = OMe (**9ae**) (exp.)	164.9	0.5	153.7	1.45
R^1 = CN, R^2 = OMe (**9ae**) (ber.)	155.1	0.0	140.6	–
$R^1 = R^2$ = Cl (**9bb**) (exp.)	178.9	7.0	182.6	1.58
$R^1 = R^2$ = Cl (**9bb**) (ber.)	154.1	0.0	146.4	–
R^1 = Cl, R^2 = F (**9bc**) (exp.)	165.0 165.0	8.5 5.6	171.3 (Konformer I) 186.7 (Konformer II)	1.59
R^1 = Cl, R^2 = F (**9bc**) (ber.)	151.1	0.0	139.1 (Konformer I)	–
R^1 = Cl, R^2 = F (**9bc**) (ber.)	150.9	0.2	150.9 (Konformer II)	–

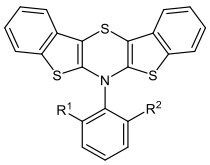
R^1 = Cl, R^2 = Me (**9bd**) (exp.)	177.8 177.8	6.6 5.8	183.8 (Konformer I) 183.8 (Konformer II)	1.50
R^1 = Cl, R^2 = Me (**9bd**) (ber.)	154.6	0.0	151.0 (Konformer I)	–
R^1 = Cl, R^2 = Me (**9bd**) (ber.)	169.6	0.0	172.8 (Konformer II)	–
R^1 = R^2 = F (**9cc**) (exp.)	178.2	1.3	170.8	1.51
R^1 = R^2 = F (**9cc**) (ber.)	149.7	0.0	143.7	–
R^1 = F, R^2 = Me (**9cd**) (exp.)	161.4 161.4 161.7 161.7	8.6 0.9 6.3 0.2	153.5 (Molekül I, Konformer I) 162.0 (Molekül I, Konformer II) 157.6 (Molekül II, Konformer I) 160.5 (Molekül II, Konformer II)	1.47
R^1 = F, R^2 = Me (**9cd**) (ber.)	150.8	0.1	159.0 (Konformer I)	–
R^1 = F, R^2 = Me (**9cd**) (ber.)	169.3	0.1	168.0 (Konformer II)	–
R^1 = R^2 = Me (**9dd**) (exp.)	176.8	2.5	185.5	1.41
R^1 = R^2 = Me (**9dd**) (ber.)	166.1	0.0	171.4	–
R^1 = Me, R^2 = OMe (**9de**) (exp.)	174.5	1.9	189.2	1.42
R^1 = Me, R^2 = OMe (**9de**) (ber.)	156.2	0.0	173.0	–
R^1 = R^2 = OMe (**9ee**) (exp.)	173.7	4.2	192.0	1.48
R^1 = R^2 = OMe (**9ee**) (ber.)	158.2	0.1	166.7	–

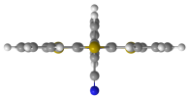
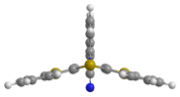
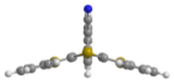
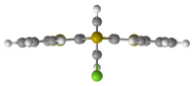
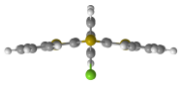
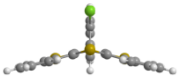
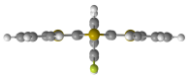
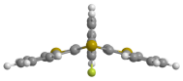
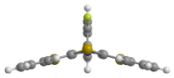
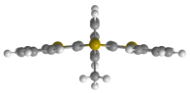
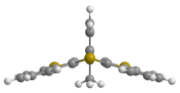
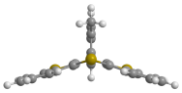
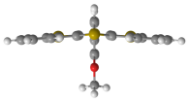
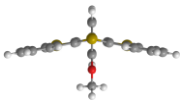
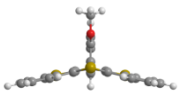
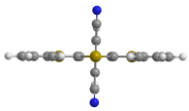
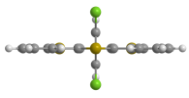
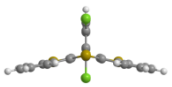
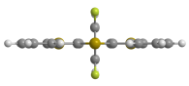
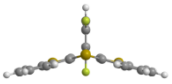
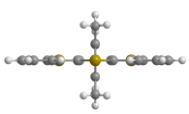
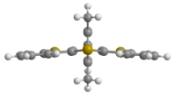
$R^1 = R^2 = H$ (**7**) (exp.)[26]	179.6	35.8	167.0	1.48
anti-anti-N-para-Fluor phenyl-BBTT (**3c**) (exp.)[26]	159.2 155.6	3.3 20.0	168.5 167.1	1.48

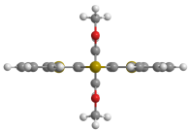
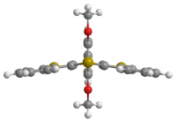
Weiterhin soll die Orientierung der *N*-Aryleinheit tiefergehend beleuchtet werden, da für alle BBTT **8** und ebenso die heterogen-substituierten Derivate von **9** zwei *N-intra*-Konformere denkbar sind. Dazu sollte zuerst durch Simulation der quantenchemischen Minimumgeometrien unter Simulation der Solvatationshülle mittels der IEFPCM-Variation des PCM mit Dichlormethan die Vorzugskonformationen hinsichtlich der Ausrichtung der *N*-Aryleinheit ermittelt werden (B3LYP/6-311++G**) (vgl. Kapitel 3.4.4.1, Tabelle 33). Diese Vorgehensweise erfolgte, da die Kristalle aus den Lösungen der BBTT gewachsen sind. Dabei zeigen *anti-anti-N-ortho*-substituierte-Phenyl-BBTT (**8**) eine klare Bevorzugung der *N-intra*-Konformation, bei welcher der räumlich anspruchsvollere Substituent über dem BBTT-Grundgerüst steht, wohingegen sich der Wasserstoffsubstituent unter dem BBTT-Grundgerüst einfindet. Dies ist hinsichtlich des sterischen Anspruches erwartbar. Für *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) sind ebenfalls die *N-intra*-Konformere bevorzugt, bei welchen der räumlich forderndere Substituent über dem BBTT-Grundgerüst orientiert ist. Das prozentuale Verhältnis der beiden *N-intra*-Konformere konnte dabei jeweils über die Gleichgewichtskonstante $K_{intra \rightarrow intra}$ unter Annahme der Boltzmann-Verteilung erhalten werden (vgl. Kapitel 3.4.1 und 3.4.4.1). Diese wurde nach Gleichung 11 über die freie Enthalpie der Umwandlung $\Delta G_{intra \rightarrow intra}$ für den *N-intra-intra*-Konformerenwechsel erhalten. Dabei eröffnet sich, dass diese Verhältnisse nicht einzig durch den sterischen Anspruch des Substituenten bestimmt werden. Hier kann beispielsweise das Gleichgewichtsverhältnis der beiden *N-intra*-Konformere von **8c** herangezogen werden. Obwohl **8c** mit seinen vergleichsweise kleinen, fast isosterischen Fluor- und Wasserstoffsubstituenten den ausgeglichensten sterischen Anspruch der beiden *ortho*-Substituenten aufweist,[101] liegt das Konformerenverhältnis bei 82:18. Es liegt damit deutlich einseitiger als für alle anderen Derivate von **8**, obwohl der sterische Anspruch der beiden *ortho*-Substituenten für letztere deutlich unterschiedlicher ist. Ein elektronischer Einfluss scheint dementsprechend ebenso beteiligt. Verglichen zu den kristallographisch erhaltenen Geometrien zeigt sich keine grundlegende Reproduktion der quantenchemisch postulierten Vorzugsgeometrien hinsichtlich der Ausrichtung der *N*-Aryleinheit. Einerseits zeigen die *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**), dass auch die quantenchemisch nicht als Vorzugskonformere postulierten *N-intra*-Konformere im Kristall eingenommen werden, da für **8c** und **8e** wider Erwarten der Wasserstoffsubstituent über dem BBTT-Grundgerüst ausgerichtet ist. Dies ist für fluorierte BBTT **8c** am wenigsten erwartbar, da hier die quantenchemische Betrachtung die stärkste Bevorzugung des *N-intra*-Konformers mit dem Wasserstoffsubstituenten unter dem BBTT-Grundgerüst postuliert. Dasselbe wird für die BBTT **9ad** und **9de** beobachtet, die im Kristall

jeweils nicht das quantenchemisch postulierte Vorzugskonformer einnehmen. Auffallend ist weiterhin, dass die BBTT **9bc**, **9bd** und **9cd** als Co-Kristall beider *N-intra*-Konformere im Sinne einer Fehlordnung auftreten. Dabei sind die Faltungswinkel φ der BBTT-Grundgerüste für beide Konformere erstaunlicherweise gleich, wohingegen sich durch eine verschiedene Ausrichtung der *N*-Arylsubstituenten für die beiden *N-intra*-Konformere geänderte Torsions- und *S-N-C*$_{Aryl}$-Winkel α und β präsentieren. Dabei stimmen die experimentellen Verhältnisse der *N-intra*-Konformere erneut nicht mit den berechneten für die Lösung postulierten Konformerenverhältnissen überein. Es scheint zwar, dass das Auftreten der *N-intra*-Konformation quantenchemisch richtig postuliert wird, jedoch die Ausprägung im Sinne der Orientierung der *N*-Aryleinheit im Kristall nicht über die Simulation in Lösung vorhersagbar ist. Dass experimentell fehlgeordnete Co-Kristalle beider *N-intra*-Konformere sowie Kristalle der quantenchemisch energetisch nicht begünstigten *N-intra*-Konformere auftreten, kann als Beweis dafür genommen werden, dass beide *N-intra*-Konformere nicht nur rechnerisch, sondern auch experimentell einen merklichen Teil des Gleichgewichts in Lösung ausmachen. Dies kann auch den NMR-Spektren entnommen werden, die jeweils nur einen Signalsatz aufweisen. Damit kann die Vorhersage des *N-intra-intra*-Konformerenwechsels durch eine schnelle Ringinversion über eine planare BBTT-Geometrie als Übergangszustand durch den relaxierten Potentialscan experimentell untermauert werden (vgl. Kapitel 3.4.1). Um dies tiefergehend zu untersuchen, wurde der entsprechende planare Übergangszustand für weitere ausgewählte BBTT in Lösung postuliert (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2),[102] um erneut die freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G_A^{\neq}$ und die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten k aufzudecken (Tabelle 22). Dabei wurden alle Derivate von **8** und die homogensubstituierten Derivate von **9** exemplarisch untersucht. Es treten bei den BBTT **8** mit nur einem *ortho*-Substituenten jeweils zwei mögliche Minimumstrukturen der gefalteten Orientierung auf, und somit jeweils zwei Datensätze der berechneten Größen. Die erhaltenen freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G_A^{\neq}$ reichen von 0.45-2.21 kcal mol^{-1}. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k liegen im Bereich von 10^{11}-10^{12} s^{-1}. Beide zeigen anhand ihrer Größenordnungen deutlich auf, dass die vorangehend diskutierte Ringinversion bei Raumtemperatur für alle untersuchten BBTT auftreten sollte. Somit sollten die beiden *N-intra*-Konformere schnell ineinander überführt werden.

Tabelle 22: Berechnete Minimumstrukturen ausgewählter *N-intra*-Konformere der BBTT **8** und **9** und die dazugehörigen Geometrien der Übergangszustände über Ringinversion sowie die freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G_A^{\neq}$ und Geschwindigkeitskonstanten k in Lösung (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).



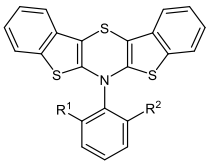
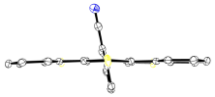
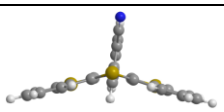
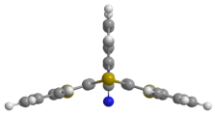
	Konformation des Übergangszustandes	**$\Delta G^{\neq}_{A,\,I\text{-}II}$ / kcal mol^{-1} ($k_{I\text{-}II}$ / s^{-1})**	**$\Delta G^{\neq}_{A,\,II\text{-}I}$ / kcal mol^{-1} ($k_{II\text{-}I}$ / s^{-1})**	**Konformer I ($\Delta E_{I\text{-}\ddot{U}Z}$ / kcal mol^{-1})**	**Konformer II ($\Delta E_{II\text{-}\ddot{U}Z}$ / kcal mol^{-1})**
R^1 = CN, R^2 = H (**8a**)		1.62 ($3.96 \cdot 10^{11}$)	1.96 ($2.27 \cdot 10^{11}$)	 (0.478)	 (0.996)
R^1 = Cl, R^2 = H (**8b**)		1.60 ($4.18 \cdot 10^{11}$)	2.15 ($1.64 \cdot 10^{11}$)	 (0.008)	 (0.868)
R^1 = F, R^2 = H (**8c**)		1.31 ($6.78 \cdot 10^{11}$)	2.21 ($1.49 \cdot 10^{11}$)	 (0.343)	 (0.785)
R^1 = Me, R^2 = H (**8d**)[a]		0.87 ($1.43 \cdot 10^{12}$)	1.63 ($3.97 \cdot 10^{11}$)	 (0.054)	 (1.26)
R^1 = OMe, R^2 = H (**8e**)		1.90 ($2.52 \cdot 10^{11}$)	2.16 ($1.61 \cdot 10^{11}$)	 (0.051)	 (0.557)
R^1 = R^2 = CN (**9aa**)		0.45 ($2.89 \cdot 10^{12}$)	–	 (0.707)	–
R^1 = R^2 = Cl (**9bb**)		1.21 ($7.99 \cdot 10^{11}$)	–	 (0.174)	–
R^1 = R^2 = F (**9cc**)		1.70 ($3.54 \cdot 10^{11}$)	–	 (0.590)	–
R^1 = R^2 = Me (**9dd**)		1.44 ($5.46 \cdot 10^{11}$)	–	 (0.033)	–

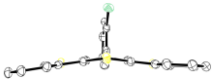
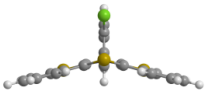
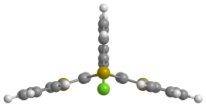
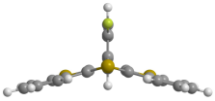
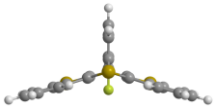
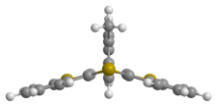
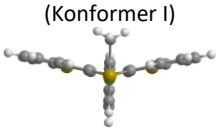
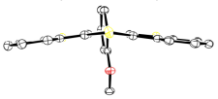
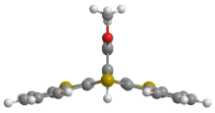
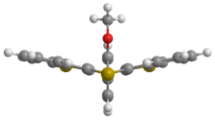
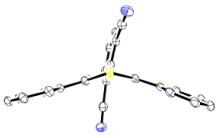
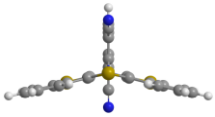
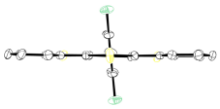
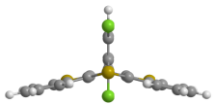
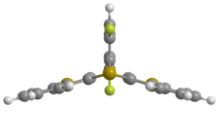
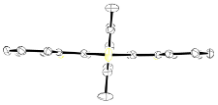
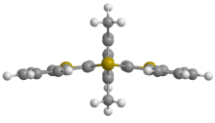
$R^1 = R^2$ = OMe (**9ee**)		1.62 ($4.05 \cdot 10^{11}$)	–	 (0.098)	–

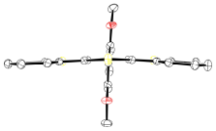
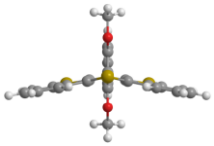
[a](B3LYP/6-311G**, IEFPCM CH_2Cl_2)

Weiterhin soll auf die im Kristallverband induzierte Reduktion der *butterfly*-Struktur eingegangen werden. Dazu werden zuerst ebenfalls quantenchemische Rechnungen zur theoretischen Abschätzung der Änderungen des Systems durch die Kristallisation durchgeführt, wobei erneut alle Derivate von **8** und die homogen-substituierten Derivate von **9** exemplarisch untersucht werden. Zur Abschätzung wurde jeweils eine quantenchemische Berechnung des Einzelmoleküls in der Gasphase durchgeführt. Diese Berechnungen wurden basierend auf den extrahierten Koordinaten der Kristallstrukturen durchgeführt (B3LYP/6-311++G**). Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 gelistet. Damit kann zwar nicht die Gesamtheit des Kristallverbandes rechnerisch erfasst werden, jedoch eine Annäherung über die Betrachtung eines Einzelmoleküls getroffen werden. Dabei sollten neben den intramolekularen Effekten auch die intermolekularen Effekte des Kristallverbandes abschätzbar werden. Die erhaltenen Ergebnisse werden in Relation zu den Minimumstrukturen in der Gasphase gesetzt (B3LYP/6-311++G**), welche als Referenz einzig das Ausmaß der intramolekularen Konformations-planarisierung widerspiegeln. Letztlich sollten auf diesem Weg die durch intermolekulare Effekte des Kristallverbandes resultierenden Änderungen des Systems isoliert angenähert werden können. Über die Differenz der Gesamtenergien beider Systeme $\Delta E_{Kristall-Min}$ kann so eine Abschätzung der für die Planarisierung benötigen Energie getroffen werden. Dabei zeigt sich eindeutig, dass sich die deutlich unterschiedlichen Geometrien zwischen der Minimumstruktur und der Konformation im Kristall auch energetisch widerspiegeln.

Tabelle 23: Berechnete Differenz der Gesamtenergien $\Delta E_{Kristall-Min}$ der den Kristallstrukturen extrahierten Geometrien und der Minimumstrukturen der ausgewählten BBTT von **8** und **9** in der Gasphase (B3LYP/6-311++G**).

	**Molekül I (und II)** **(Kristall)**	**Konformer I (und II)** **(Minimumstruktur)**	$\Delta E_{Kristall\ I-Min\ I}$ **(und** $\Delta E_{Kristall\ II-Min\ I}$**) / kcal mol^{-1}**	$\Delta E_{Kristall\ I-Min\ II}$ **(und** $\Delta E_{Kristall\ II-Min\ II}$**) / kcal mol^{-1}**
R^1 = CN, R^2 = H (**8a**)		 (Konformer I)  (Konformer II)	115.2	115.4

R^1 = Cl, R^2 = H (**8b**)		 (Konformer I)  (Konformer II)	115.1	114.6
R^1 = F, R^2 = H (**8c**)		 (Konformer I)  (Konformer II)	114.8	114.4
R^1 = Me, R^2 = H (**8d**)		 (Konformer I)  (Konformer II)	133.7	132.5
R^1 = OMe, R^2 = H (**8e**)	 (Molekül I)  (Molekül II)	 (Konformer I)  (Konformer II)	133.5 134.8	132.8 134.1
R^1 = R^2 = CN (**9aa**, Polymorph III)			106.5	–
R^1 = R^2 = Cl (**9bb**)			147.7	–
R^1 = R^2 = F (**9cc**)			149.5	–
R^1 = R^2 = Me (**9dd**)			142.2	–

$R^1 = R^2$ = OMe (**9ee**)			195.7	–

Die bestimmten Energieunterschiede $\Delta E_{Kristall-Min}$ liegen zumeist im Bereich von 100-150 kcal mol^{-1}. Sie liegen somit deutlich, um zwei bis vier Größenordnungen, über den geringen Energieunterschieden $\Delta E_{I/II\text{-}ÜZ}$, die zwischen den planaren Übergangszuständen der Ringinversion und den gefalteten Minimumstrukturen in Lösung bestimmt wurden. Sie indizieren damit, dass im Kristallverband signifikante Packungseffekte wie beispielsweise attraktive intermolekulare Wechselwirkungen vorherrschen sollten, die das Überwinden dieser Energiebarriere $\Delta E_{Kristall-Min}$ möglich machen.

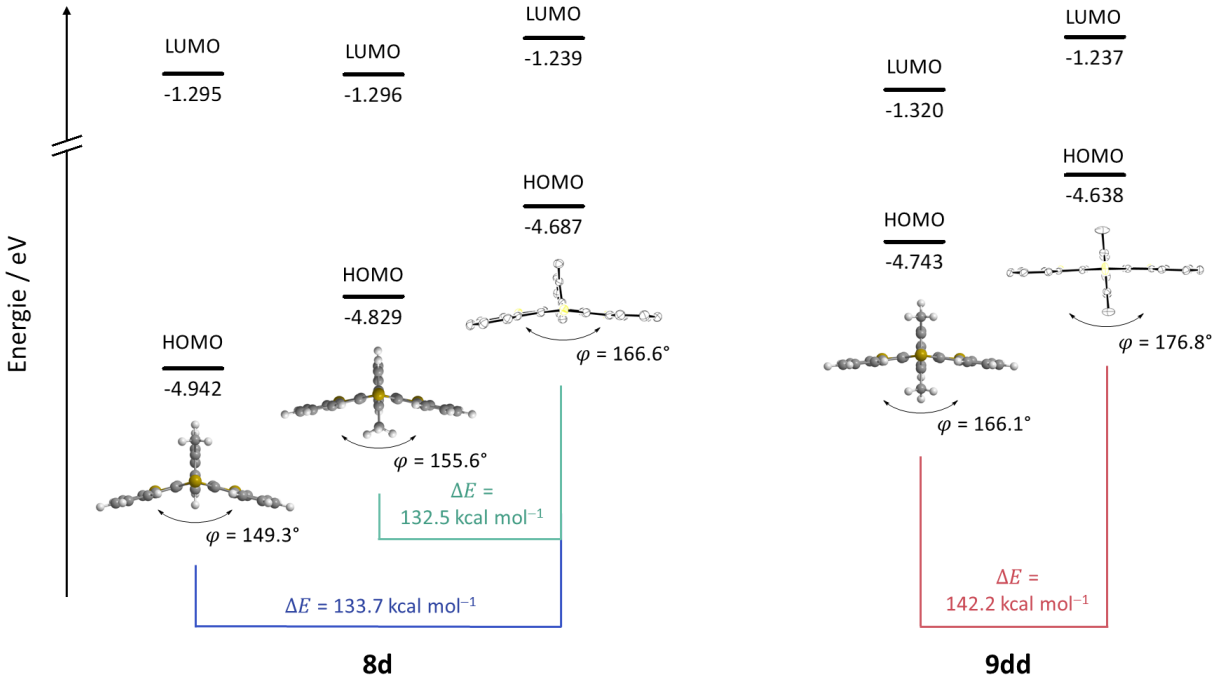


Abbildung 45: Vergleichende Darstellung der Grenzorbital- und Gesamtenergien angenähert für die Geometrie im Kristall und die Minimumstrukturen in der Gasphase anhand der methylsubstituierten Derivate **8d** und **9dd** (B3LYP/6-311++G**).

Weiterhin offenbart die Lage der Grenzorbitale, dass besonders das HOMO einhergehend mit der Reduktion der *butterfly*-Struktur Im Kristallverband energetisch angehoben wird (Abbildung 45). Dies ist besonders vor dem Aspekt der organoelektronischen Anwendung interessant. Die Abstraktion eines Elektrons sollte dementsprechend im Molekülverband in (teil-)kristallinen Schichten noch einfacher sein als für das gefaltetere Einzelmolekül.

Um nun auch ein experimentelles Verständnis der induzierten Planarisierung im Kristallverband zu ermöglichen, werden als nächstes die Packungseffekte durch Analyse der zugrundeliegenden Packungsdichten und -muster der Kristalle untersucht. Dabei konnte zuerst festgestellt werden, dass für alle Derivate von **8** und **9** ähnliche Kristallpackungsdichten von $\sim$ 1.5 g cm^{-3} auftreten. Es kann als Trend herausgearbeitet werden, dass Kristallpackungen von methoxy-, methyl- und cyanosubstitu-

ierten Derivaten geringfügig loser gepackt sind als die von halogenierten Derivaten. Dabei kann jedoch keine direkte Begründung in den Einzelmolekülgeometrien gefunden werden, da die Packungsdichten nicht direkt mit den Faltungswinkeln φ und *S*-*N*-C_{Aryl}-Winkeln β als Indikatoren des Planarisierungsgrades der Einzelmoleküle korrelieren. Hingegen zeigt sich eher, dass der sterische Anspruch der *ortho*-Substituenten der *N*-Aryleinheiten einen Einfluss hat. Eine weniger dichte Packung korreliert dabei mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten. Ein tieferer Blick in die Kristallpackungen offenbart weiterhin, dass durchaus verschiedene supramolekulare Packungsmuster für die unterschiedlichen Derivate von **8** und **9** vorliegen. Die größten Unterschiede dieser konnten bedingt durch die Anzahl der Einzelmoleküle in der asymmetrischen Einheit identifiziert werden. Die Kristallpackungen, welchen zwei Moleküle pro asymmetrischer Einheit zugrunde liegen, werden deshalb zuerst außen vor gelassen und später gesondert diskutiert.

Zuerst sollen die BBTT **8** mit nur einem *ortho*-Substituenten genauer untersucht werden. Dazu wird Derivat **8e** aufgrund seiner zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Diskussion entnommen. Neben der generell auftretenden Planarisierung soll besonders die Sonderstellung des *anti-anti-N-ortho*-Cyanophenyl-BBTT (**8a**) mit seiner gänzlichen Planarisierung erklärbar werden. Die BBTT **8b** und **8d** präsentieren jeweils ein zueinander vergleichbares Packungsmuster. Beispielhaft ist in Abbildung 46 die Kristallpackung von **8d** gezeigt.

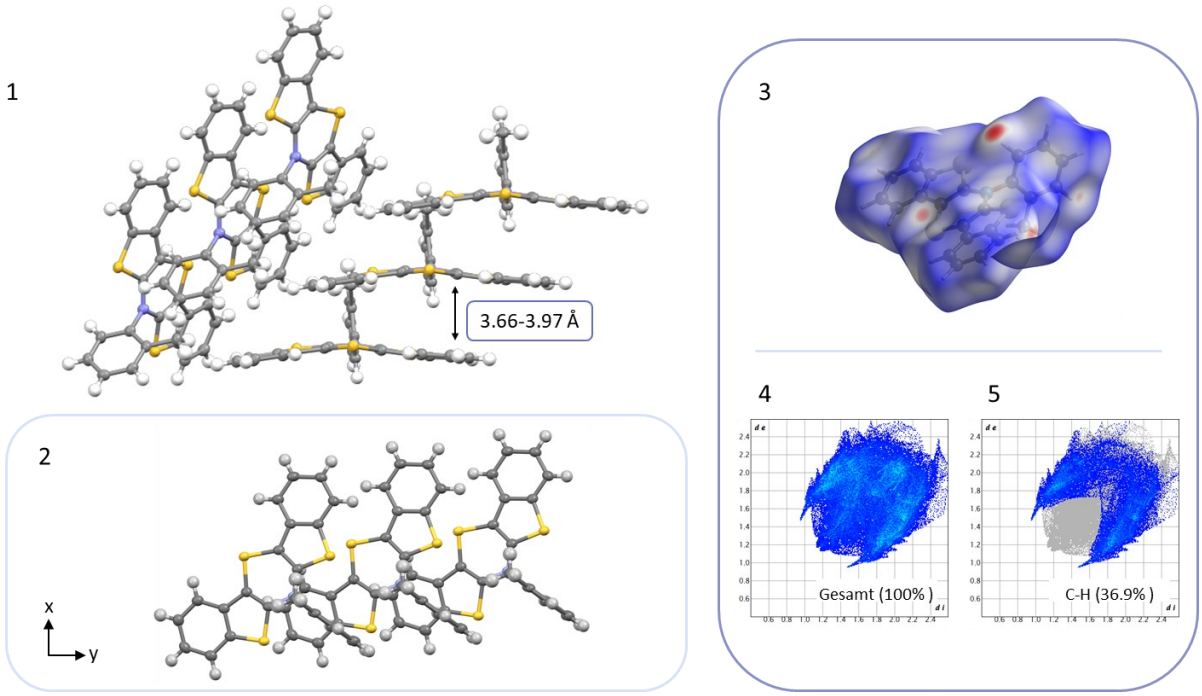


Abbildung 46: 1) Veranschaulichender Ausschnitt der Kristallpackung in der Seitenansicht von *anti-anti-N-ortho*-Methylphenyl-BBTT (**8d**). 2) Veranschaulichender Ausschnitt der Kristallpackung in der Aufsicht von *anti-anti-N-ortho*-Methylphenyl-BBTT (**8d**).[67] 3) Hirshfeld-Oberfläche des *anti-anti-N-ortho*-Methylphenyl-BBTT (**8d**) mit den zugehörigen zweidimensionalen *fingerprint*-Diagrammen aller Gesamtkontakte (4) und der relativen C-H-Kontakte (5).[68]

Die BBTT **8b** und **8d** treten im Kristallverband in einer treppenartigen Anordnung auf, wobei die treppenartigen Untereinheiten dabei derivatspezifisch unterschiedlich zueinander verkippt vorliegen. Während die Einzelmoleküle einer Treppe parallel angeordnet sind, sind die Treppen untereinander

nicht parallel zueinander orientiert. Dabei sind die Einzelmoleküle in einer Treppe gleichseitig orientiert, wodurch die *N*-Aryleinheiten alle in dieselbe Richtung ausgerichtet sind. Es ist in der Aufsicht keine nennenswerte Überlappung der BBTT-Grundgerüste auszumachen, da die Einzelmoleküle in der selbstgewählten x- und y-Achse gegeneinander verschoben sind. Stattdessen resultiert eine Ausrichtung der *N*-Aryleinheit des einen Einzelmoleküls annähernd über dem Benzoanellanten des BBTT-Grundgerüstes des zweiten Einzelmoleküls. Die Faltungswinkel φ liegen bei $\sim 167°$. Die Abstände zweier halbseitig durch die BBTT-Grundgerüste gespannter Ebenen liegen für **8d** bei 3.66-3.97 Å und für **8b** bei 3.89-4.13 Å. Dies spiegelt auch die Betrachtung der Hirshfeld-Oberfläche für **8d** wider,[68] bei welcher die weiße Oberflächenfärbung über und unter dem BBTT-Grundgerüst einen Atomabstand nahe dem Abstand der van-der-Waals-Radien von 3.40 Å für zwei Kohlenstoffatome indiziert.[11,103] Weiterhin präsentieren sich rot markiert als *short contacts* vorwiegend C-H-Kontakte zwischen zwei Einzelmolekülen derselben Treppe, welche zumeist aus der Annäherung eines Kohlenstoffatoms des BBTT-Grundgerüstes der *b*-Seite des Benzo[*b*]thiophenanellanten an das *ortho*-orientierte Wasserstoffatom der *N*-Aryleinheit resultieren. Ihr Abstand wird mit 2.970 Å bestimmt (Abbildung 47).

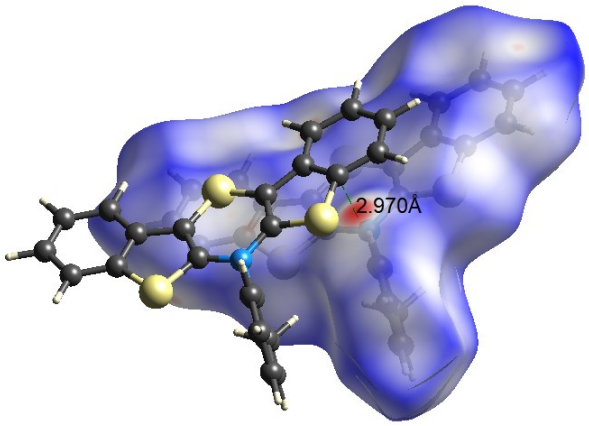


Abbildung 47: Graphische Darstellung des kürzesten C-H-Kontakts zwischen zwei BBTT-Einzelmolekülen einer Treppe in der Kristallpackung von **8d**.[68]

Die *fingerprint*-Diagramme zeigen zudem ein Ausbleiben von signifikanten π-π-Wechselwirkungen durch eine vorwiegend dunkelblaue Einfärbung im Bereich von 1.8-2.0 d_i zu 1.8-2.0 d_e auf.[68] Ebenso spiegeln diese den hohen Anteil der C-H-Kontakte an den Gesamtkontakten gut wider, wobei die vorangehend beschriebenen *short contacts* durch die Spitzen bei 1.0 bzw. 1.4 d_i zu 1.4 bzw. 1.0 d_e im *fingerprint*-Diagramm von **8d** wiedergegeben werden. Da für das BBTT **8b** die Analyse der Hirshfeld-Oberfläche vergleichbare Ergebnisse zu **8d** zeigt, kann für beide Kristallpackungen nach klassisch kristallographischer Definition nicht von substanziellen π-π-Wechselwirkungen gesprochen werden. Hiermit wird die Zunahme des Planarisierungsgrades im Kristallverband nicht durch diese begründbar. Dabei müsste nach einer kristallographischen Definition mindestens eine Annäherung der π-Systeme auf die Summe der van-der-Waals-Radien zweier Kohlenstoffatome erfolgen. In den Materialwissenschaften hingegen wird eine weichere Definition getroffen, da die für eine Ladungsträgerbeweglichkeit μ nötige elektronische Kopplung auch bei größeren intermolekularen Abständen auftreten kann. Dabei

wird häufig von Abständen bis zu 4.0 Å gesprochen.[12] Somit liegen die intermolekularen Abstände der Kristallpackungen von **8b** und **8d** noch in diesem Fenster. Es könnten nach dieser Definition dementsprechend gerade für **8d** aufgrund der geringeren intermolekularen Ebenenabstände signifikante π-π-Wechselwirkungen auftreten. Diese könnten eine Begründung liefern, um die Reduktion der *butterfly*-Struktur im Kristallverband zu erklären. Ob weitere Arten von energetisch günstigen Packungseffekten vorliegen, kann hier jedoch nicht eindeutig bestätigt oder verworfen werden. Ein Vergleich der Orientierung dieser BBTT **8b** und **8d** mit den von Schneeweis erhaltenen Kristallpackungen der *anti-anti-N-para*-substituierten-Phenyl-BBTT (**3**), ebenfalls mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit, offenbart deutlich verschiedene Packungsmuster. Für die planarisierten Derivate von Schneeweis (φ = 179.6° (*anti-anti-N*-Phenyl-BBTT (**7**)), φ = 177.6° (*anti-anti-N-para*-^{tert}Butylphenyl-BBTT (**3f**)) werden jeweils Unterstrukturen von Paaren beschrieben. Dabei treten zwei Einzelmoleküle in einer wechselseitigen Orientierung mit einer fast gänzlichen Überlappung der BBTT-Grundgerüste in der Aufsicht auf. Die *N*-Aryleinheiten sind durch diese wechselseitige Anordnung jeweils um 180° verdreht in gegenseitige Richtungen orientiert.[25] Die Anordnung wird als paarweise bzw. gepaart beschrieben, auch wenn keine kovalente Verknüpfung bzw. substanzielle Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrücken etc. zwischen den beiden Einzelmolekülen bestehen. Dieses Ausbleiben von paarweisen Strukturen in den Kristallpackungen von **8b** und **8d** kann als ein möglicher Grund für den geringeren Planarisierungsgrad dieser Derivate gegenüber den Derivaten **7** und **3f** in Betracht gezogen werden. Dies wurde bereits vorangehend in Kapitel 3.3.2.1 für die Polymorphe des *syn-anti-N-para*-Fluorphenyl-BBTT (**2c**) diskutiert. Hier wurden zwei augenscheinlich und kristallographisch unterschiedliche Kristalle von **2c** gewonnen. Für den einen Polymorphen wurde eine stärker planarisierte Geometrie bei einer solchen paarweisen Anordnung der Einzelmoleküle gefunden. Für den anderen Polymorphen resultiert das Auftreten einer treppenartigen Anordnung mit einer gleichseitigen Orientierung in einer stärker gefalteten Geometrie. Auch wenn es sich hierbei nur um ein verwandtes Regioisomer im Hinblick auf das BBTT-Grundgerüst zu den BBTT **8** handelt, scheint eine mögliche Vergleichbarkeit naheliegend. Die BBTT **8b** und **8d** zeigen sich in ihren Packungsmustern eher vergleichbar zur letzteren Kristallmodifikation von **2c,** was ihre ausgeprägtere Faltung im Vergleich zu den BBTT **7** und **3f** erklärbar machen könnte. Vor diesem Hintergrund weckt die Kristallpackung des BBTT **8a** besonderes Interesse. Dieses weist das am stärksten planarisierte BBTT-Grundgerüst unter den BBTT **8** auf. Es konnte als Erwartung formuliert werden, dass hier eventuell eine eben solche gepaarte wechselseitige Anordnung diese signifikanteste Planarisierung induziert. Wider Erwarten zeigt sich für **8a** eine ausgeprägt strukturverwandte Kristallpackung zu **8b** und **8d** (Abbildung 48).

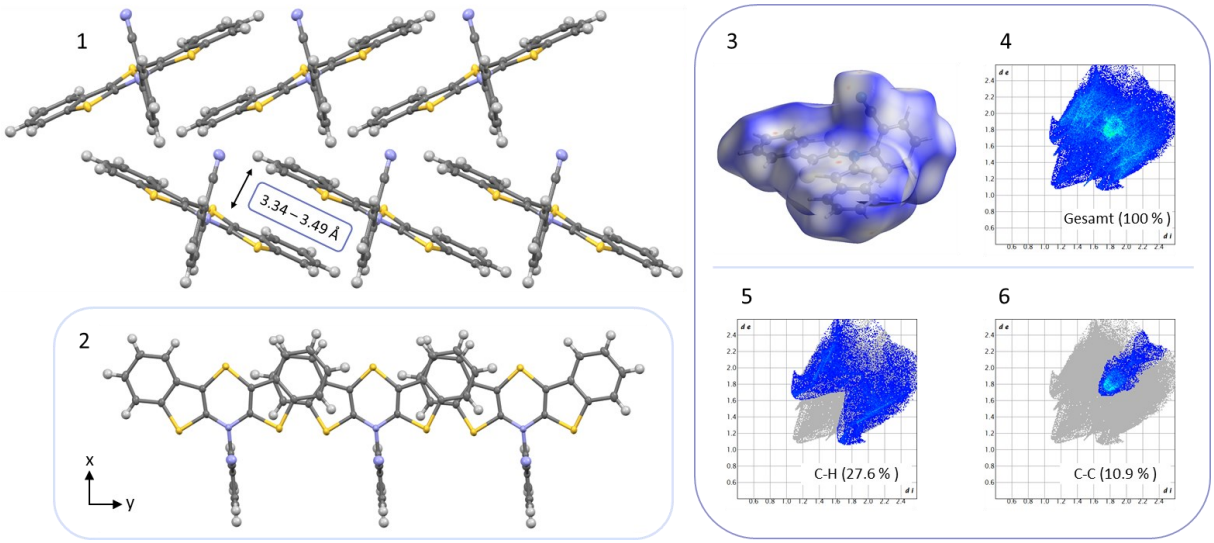


Abbildung 48: 1) Veranschaulichender Ausschnitt der Kristallpackung in der Seitenansicht von *anti-anti-N-ortho*-Cyanophenyl-BBTT (**8a**). 2) Veranschaulichender Ausschnitt der Kristallpackung in der Aufsicht von *anti-anti-N-ortho*-Cyanophenyl-BBTT (**8a**).[67] 3) Hirshfeld-Oberfläche des *anti-anti-N-ortho*-Cyanophenyl-BBTT (**8a**) mit den zugehörigen zweidimensionalen *fingerprint*-Diagrammen aller Gesamtkontakte (4), der relativen C-H- (5) und C-C-Kontakte (6).[68]

In der Seitenansicht ist ebenso eine parallele treppenartige Orientierung der Einzelmoleküle ersichtlich, sowie die gleichseitige Ausrichtung der Einzelmoleküle mit in Reihe stehenden *N*-Aryleinheiten. Erneut sind diese treppenartigen Untereinheiten nicht parallel zueinander angeordnet, sondern treten verkippt zueinander auf. In der Aufsicht resultiert hingegen ein geänderter Anblick verglichen zu **8b** und **8d**, der eine starke Überlappung der BBTT-Grundgerüste der Einzelmoleküle zeigt. Hierbei überlagern jeweils die Benzoeinheiten der BBTT-Grundgerüste benachbarter Einzelmoleküle, da einzig eine Verschiebung entlang der selbstgewählten y-Achse erfolgt. Die dadurch ausbleibenden Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der *N*-Arylsubstituenten und den BBTT-Grundgerüsten zweier benachbarter Einzelmoleküle resultieren möglicherweise in einer stärkeren Annäherung. Dies könnte die geringeren intermolekularen Ebenenabstände von 3.34-3.49 Å zwischen den BBTT-Grundgerüsten zweier Einzelmoleküle erklären. Einhergehend kann vermutlich die größere Auffaltung des BBTT-Grundgerüstes mit einer annähernd planaren Geometrie mit einem Faltungswinkel φ von ~ 178° erklärt werden. Auch die Hirshfeld-Oberflächen sowie extrahierten *fingerprint*-Diagramme geben diese Beobachtungen gut wieder.[68] Der Farbcode indiziert, dass die Flächen über und unter dem BBTT-Grundgerüst einen Atomabstand nahe des Abstandes der van-der-Waals-Radien von zwei Kohlenstoffatomen mit 3.40 Å aufweisen.[11,103] Dabei kann ein auffälliger *short contact* (rote Fläche) zwischen zwei Kohlenstoffatomen der BBTT-Grundgerüste von benachbarten Einzelmolekülen einer Treppe mit einem Abstand von 3.369 Å ausgemacht werden (Abbildung 49).

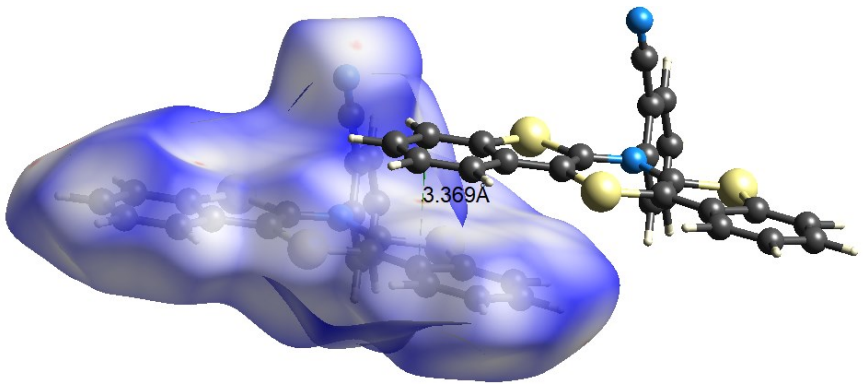


Abbildung 49: Graphische Darstellung des kürzesten C-C-Kontakts zwischen zwei BBTT-Einzelmolekülen einer Treppe in der Kristallpackung von **8a**.[68]

Die *fingerprint*-Diagramme indizieren mit ihren hellblauen Flächen bei 1.8-2.0 d_i zu 1.8-2.0 d_e ebenfalls diese stärkere Annäherung der BBTT-Grundgerüste verglichen zu den vorangehend beleuchteten Derivaten von **8**. Damit stehen die *fingerprint*-Diagramme in guter Übereinstimmung zu den bestimmten Abständen. Das deutlich reduzierte Ausmaß roter Flächen in der Hirshfeld-Oberfläche sowie die deutlich geringer ausgeprägten Spitzen bei 1.0 bzw. 1.6 d_i zu 1.6 bzw. 1.0 d_e im *fingerprint*-Diagramm der C-H-Kontakte unterstreichen zudem die reduzierten *short contacts* zwischen den Wasserstoffatomen der *N*-Aryleinheit und den Kohlenstoffatomen eines BBTT-Grundgerüstes zweier unterschiedlicher Einzelmoleküle. Auf eine Diskussion der C-H-Kontakte wird dementsprechend verzichtet. Bei **8a** kommt es also trotz des Ausbleibens einer Anordnung in Paaren wie bei **7** und **3f** zu einer vergleichbar starken induzierten Planarisierung der BBTT-Grundgerüste.

Ein treppenartiges Packungsmuster kann folglich auch als geeignet für eine Induktion einer reduzierten *butterfly*-Struktur im Kristallverband identifiziert werden. Um eine möglichst starke Planarisierung sowie intermolekulare Annäherung zu erzielen, scheint eine ausgeprägte halbseitige Überlappung der BBTT-Grundgerüste ohne nennenswerte *short contacts* zwischen diesen BBTT-Grundgerüsten und den Aryleinheiten benachbarter Einzelmoleküle nötig. Hinsichtlich der untersuchten π-π-Abstände kann für **8a** aus materialwissenschaftlicher und kristallographischer Sicht definitiv von substantiellen π-π-Wechselwirkungen gesprochen werden. Aus kristallographischer Sicht kommt es dabei zwar nicht über die gesamten Ebenen der BBTT-Grundgerüste zur nötigen Annäherung, als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier Kohlenstoffatome von 3.40 Å,[11,103] es werden jedoch einzelne C-C-Atom- und Ebenenabstände passend zu diesem Kriterium gefunden. Es kann dementsprechend der Einfluss der π-π-Wechselwirkungen für eine induzierte Planarisierung nicht verworfen werden, jedoch auch nicht als alleinige Ursache nachgewiesen werden. Weitere, hier nicht näher definierbare, energetisch günstige Packungseffekte können vermutlich zusätzlich vorliegen.

Weitergehend sollten ebenso die BBTT **9** mit einem *ortho,ortho'*-Substitutionsmuster der *N*-Aryleinheit in ihrer Kristallpackung untersucht werden. Erneut wird das Molekül **9cd** zuerst der Diskussion entnommen, da die asymmetrische Einheit zwei Moleküle aufweist, wodurch hier ein stark geändertes Packungsmuster auftritt. Eine Sonderstellung ist ebenso für **9aa** gegeben, da hier drei Polymorphe in

einer jeweils geänderten Kristallmodifikation auftreten. Dementsprechend wird zuerst einzig das Packungsmuster des Polymorphs III als die orange-roten Kristalle der Diskussion eingeschlossen, da dieses nur ein Molekül in der asymmetrischen Einheit aufweist. Zuerst ist festzuhalten, dass für die homogen-substituierten Derivate **9aa**, **9bb**, **9cc**, **9dd** und **9ee** sowie die beiden heterogen-substituierten Derivate **9bd** und **9de** untereinander eine ähnliche Kristallpackung vorliegt. Ihre Packungsmuster ähneln dabei deutlich dem von Derivat **8a**. Einzig für **9aa** wird ein leicht verändertes Packungsmuster identifiziert, weshalb dieses in Kombination mit den Packungsmustern der Polymorphe I und II gesondert diskutiert wird. Exemplarisch wird nachfolgend die Kristallpackung von **9dd** illustriert (Abbildung 50).

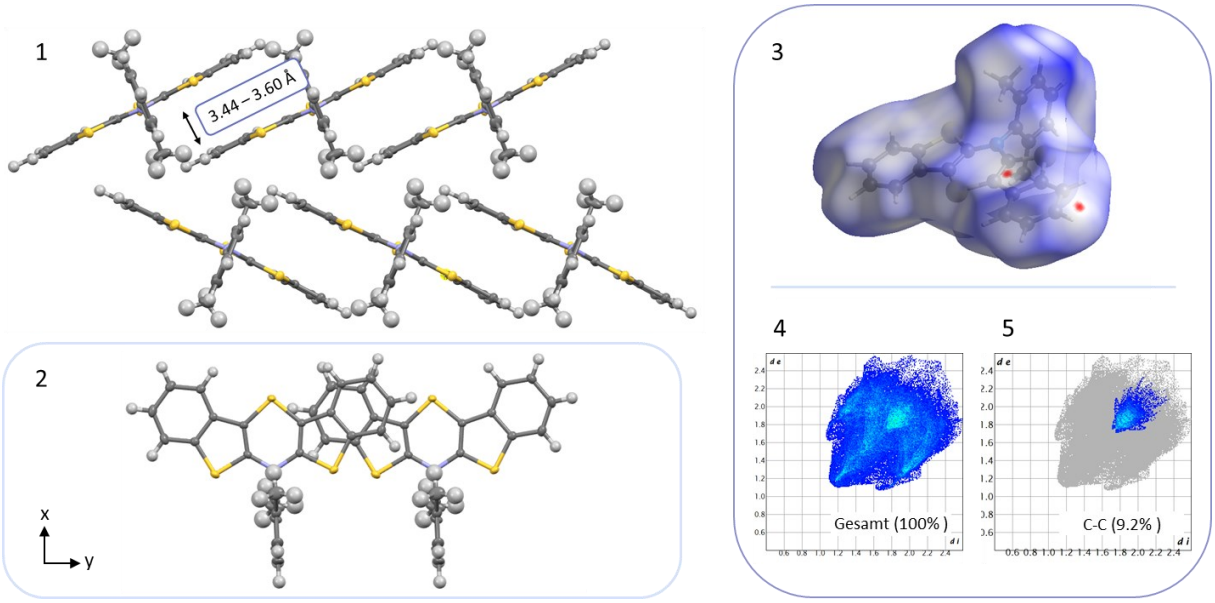


Abbildung 50: 1) Veranschaulichender Ausschnitt der Kristallpackung in der Seitenansicht von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dimethylphenyl-BBTT (**9dd**). 2) Veranschaulichender Ausschnitt der Kristallpackung in der Aufsicht von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dimethylphenyl-BBTT (**9dd**).[67] 3) Hirshfeld-Oberfläche des *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dimethylphenyl-BBTT (**9dd**) mit den zugehörigen zweidimensionalen *fingerprint*-Diagrammen aller Gesamtkontakte (4) und der relativen C-C-Kontakte (5).[68]

Es kommt erneut zu einer gleichseitigen Anordnung der Einzelmoleküle in treppenartigen Strukturen in der Seitenansicht, wobei diese treppenartigen Untereinheiten erneut derivatspezifisch zueinander verkippt vorliegen. Einzig für **9ee** kommt es zu einer parallelen Ausrichtung der treppenartigen Unterstrukturen zueinander. In der Aufsicht ist erneut eine Überlappung zweier BBTT-Grundgerüste benachbarter Einzelmoleküle ersichtlich. Durch die alleinige Verschiebung der Einzelmoleküle in der selbstgewählten y-Achse, resultiert eine starke Überlappung der BBTT-Grundgerüste, die derivatspezifisch jeweils die Benzo- bzw. sogar die gesamten Benzo[*b*]thiopheneinheiten umfasst. Die Faltungswinkel φ sind für alle Derivate dabei mit Werten von ≥ 173.7° stark vergrößert. Es kommt dabei zu einer starken Annäherung der BBTT-Grundgerüste benachbarter Einzelmoleküle innerhalb einer Treppe. Diese resultiert für **9dd** in Ebenenabständen im Bereich von 3.44-3.60 Å. Auch die Hirshfeld-Oberfläche von **9dd** gibt diese intermolekulare Annäherung treffend wieder. Die extrahierten *fingerprint*-Diagramme zeigen dies ebenso auf, indem die hellblauen Flächen der Betrachtung der C-C-Kontakte im Bereich von 1.8-2.0 d_i zu 1.8-2.0 d_e die Annäherung der

BBTT-Grundgerüste repräsentieren.[68] Für **9dd** kann der kürzeste Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand innerhalb einer Treppe mit 3.519 Å bestimmt werden (Abbildung 51).

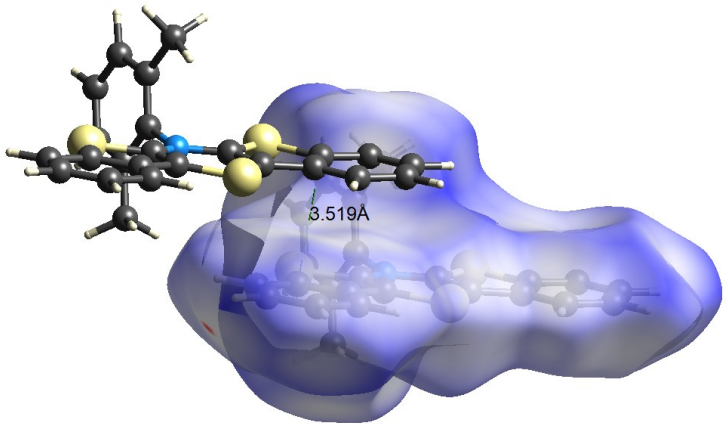


Abbildung 51: Graphische Darstellung des kürzesten C-C-Kontakts zwischen zwei BBTT-Einzelmolekülen in einer Treppe in der Kristallpackung von **9dd**.[68]

In diesen treppenartigen Anordnungen ergeben sich erneut keine merklichen Wechselwirkungen in Form von C-H-Kontakten als *short contacts* der Wasserstoffatome der *N*-Aryleinheiten zu den Kohlenstoffatomen der BBTT-Grundgerüste der darüber und darunterliegenden BBTT-Einzelmoleküle. Die einzigen ausgeprägten C-H-Kontakte treten zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen von BBTT-Einzelmolekülen zweier unterschiedlicher, zueinander verkippter Treppen auf, wie für **9dd** exemplarisch in Abbildung 52 illustriert ist. Die kürzesten Wasserstoff-Kohlenstoff-Abstände werden mit 2.722 und 3.061 Å bestimmt.

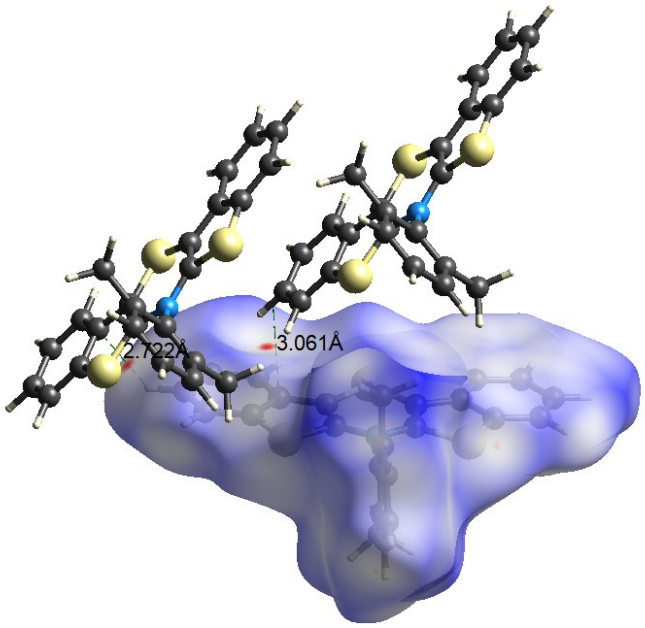


Abbildung 52: Graphische Darstellung der kürzesten C-H-Kontakte zwischen drei BBTT-Einzelmolekülen zweier Treppen in der Kristallpackung von **9dd**.[68]

Auch für die anderen BBTT mit vergleichbaren Packungsmustern liegen die intermolekularen Ebenenabstände in einer vergleichbaren Größenordnung zu **9dd**. Auch die Hirshfeld-Oberflächen mit ihren *fingerprint*-Diagrammen zeichnen ein ähnliches Bild. Damit weisen diese Derivate von **9** ebenso keine

gepaarte Anordnung vergleichbar mit den BBTT **7** und **3f** auf. Trotzdem resultiert erneut eine ausgeprägte Auffaltung der *butterfly*-Struktur. Eine treppenartige gleichseitige Anordnung mit einer ausgeprägten Überlappung der BBTT-Grundgerüste scheint also, wie schon für **8a**, geeignet, eine Erhöhung des Planarisierungsgrades im Kristallverband zu induzieren. Die intermolekulare Annäherung der BBTT-Einzelmoleküle innerhalb der Treppen für die diskutierten Derivate von **9** kann dabei aber nicht die von **8a** überbieten. Die Ebenenabstände liegen mit ∼ 3.5 Å nämlich uniform über dem Abstand der van-der-Waals-Radien von zwei Kohlenstoffatomen. Trotzdem ist die Annäherung ausgeprägter als für **8b** und **8d**. Dementsprechend können zwar aus materialwissenschaftlichem Verständnis π-π-Wechselwirkungen als Grund für die induzierte Planarisierung diskutiert werden, wohingegen aus streng kristallographischer Sicht jedoch keine nennenswerten π-π-Wechselwirkungen attestiert werden können. Final kann nicht verworfen werden, dass π-π-Wechselwirkungen diese Planarisierung begründen, diese jedoch vermutlich auch nicht als alleinige Ursache angenommen werden. Eine Art von energetisch günstigen Packungseffekten muss jedoch vorliegen, wenn die Betrachtung der Kristallgeometrie im Vergleich mit der berechneten Minimumstruktur in der Gasphase eingeschlossen wird.

Innerhalb dieser Derivate wird einzig für die Kristallpackung des homogen-substituierten Derivats **9aa**, mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit, eine leichte Abweichung von dieser Anordnung ersichtlich (Abbildung 54). Weist die Seitenansicht analog eine treppenartige Anordnung auf, so ist in der Aufsicht die Überlappung der BBTT-Grundgerüste zweier benachbarter Einzelmoleküle durch eine Verschiebung nicht nur in der selbstgewählten y-Achse, sondern auch der x-Achse, geringfügig reduziert. Dies geht dabei einher mit einer deutlich ausgeprägteren Faltung der Moleküle mit einem Faltungswinkel φ von 146°. Damit entspricht das Packungsmuster von **9aa** einer Mischform der vorangehend diskutierten treppenartigen Packungsmustern. Die Überlappung der BBTT-Grundgerüste ist geringer als für restlichen bisher diskutierten Derivate von **9** und **8a**, jedoch größer als für **8b** und **8d**. Obwohl für letztere bereits eine Verschiebung in zwei Ordinaten auftrat, ist diese für **8b** und **8d** stärker bzw. für **9aa** geringer ausgeprägt. Neben dem Faltungswinkel φ von **9aa** weichen auch die intermolekularen Abstände zweier benachbarter Einzelmoleküle einer Treppe stark ab. Diese liegen zwischen 3.12-6.53 Å. Dabei werden beide Extrema jeweils zwischen einem Wasserstoffatom des Benzoanellanten und dem Schwefelatom des zentralen 1,4-Thiazins verschiedener Einzelmoleküle gemessen. Weiterhin wurden zwei weitere Kristallmodifikationen von **9aa** gewonnen, die sich sowohl augenscheinlich als auch auf molekularer Ebene deutlich voneinander unterscheiden (Abbildung 53). Dieses Phänomen ist bekannt als Polymorphismus und wurde vorangehend bereits für das verwandte *syn-anti-N-para*-Fluorphenyl-BBTT (**2c**) gefunden.

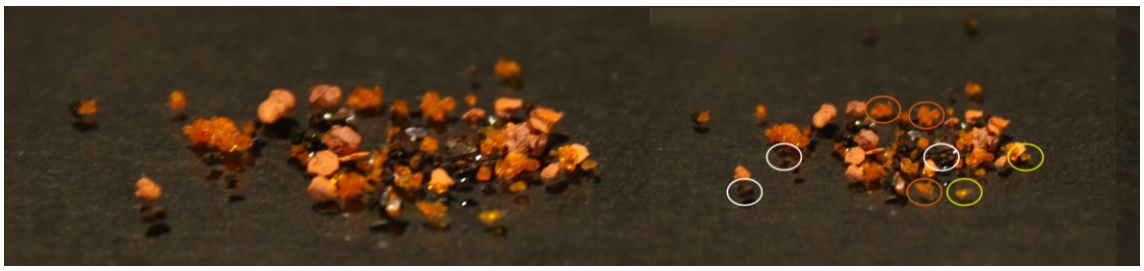


Abbildung 53: Polymorphe Kristalle des *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dicyanophenyl-BBTT (**9aa**): Farblich zu unterscheiden sind gelbe, orange-rote und schwarze Kristalle, die rechts entsprechend farblich umrandet sind (gelbe Kristalle (gelb), orange-rote Kristalle (rot) und schwarze Kristalle (weiß)).

Die Polymorphe treten dabei in drei augenscheinlichen Farben auf, nämlich gelb, orange-rot und schwarz. Die Kristalle, welche ein Molekül in der asymmetrischen Einheit aufweisen, entsprechen den orange-roten Kristallen (Polymorph III). Die gelben Kristalle (Polymorph I) und schwarzen Kristalle (Polymorph II) weisen jeweils zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit auf und sollen im Folgenden gesondert diskutiert werden. Es zeigt sich ein jeweils deutlich geändertes Packungsmuster für diese drei Polymorphe, wie in Abbildung 54 illustriert ist.

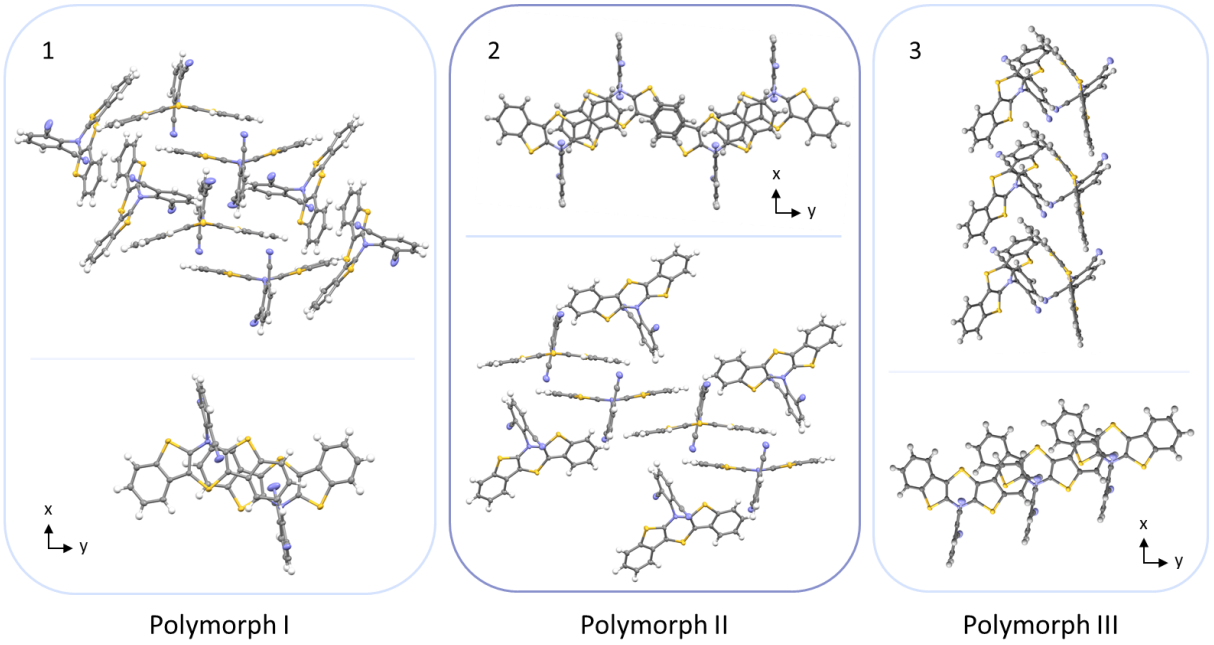


Abbildung 54: Veranschaulichender Ausschnitt der Kristallpackungen in der Seitenansicht und Aufsicht der Polymorphe von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dicyanophenyl-BBTT (**9aa**): Polymorph I (1). Polymorph II (2). Polymorph III (3).[67]

Im Vergleich zum treppenartigen Packungsmuster gleichseitig orientierter Einzelmoleküle des Polymorphes III weisen die beiden anderen Packungsmuster eine geänderte wechselseitige Anordnung der Einzelmoleküle zueinander auf. Die *N*-Aryleinheiten zweier benachbarter Einzelmoleküle stehen in der Aufsicht jeweils um ~ 180° verdreht zueinander, während diese Einzelmoleküle gleichzeitig eine paarweise Anordnung annehmen. Im Vergleich zu den paarweise gepackten Derivaten **7** und **3f** kommt es dabei nicht zu einer gänzlichen Überlappung der BBTT-Grundgerüste in der Aufsicht, da diese, durch Verschiebung der selbstgewählten y-Ordinate, nur halbseitig überlappen. Das Ausbleiben einer gänzlich überlappenden paarweisen Anordnung kann als möglicher Grund für den geringen Planarisierungsgrad aufgegriffen werden. Dabei unterscheiden sich die beiden verbliebenen

Kristallpackungen darüber hinaus vorwiegend in ihrer Anordnung dieser paarweisen Untereinheiten zueinander. Für Polymorph II kommt es anteilig zu einer treppenartigen Anordnung dieser Paare, welche die vergrößerten Faltungswinkel φ von bis zu 172° erklärbar macht. Polymorph I hingegen zeigt keine solche treppenartigen Strukturen, was als möglich Erklärung für die weniger starke Auffaltung der BBTT-Grundgerüste mit einem Faltungswinkel φ von ~ 152° herangezogen werden kann.

Neben den bereits diskutierten Derivaten von **8** und **9** sollen weiterhin die verbleibenden Derivate **8c**, **9ab**, **9ac**, **9ad**, **9ae** und **9bc** Betrachtung finden. Dabei werden zudem auch die Derivate **8e** und **9cd** eingeschlossen, welche zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit aufweisen. Es ist zuerst festzuhalten, dass ihre Faltungswinkel φ mit Werten zwischen 155.6 und 165.5° grundlegend kleiner sind als für die meisten vorangehend diskutierten Derivate. Zudem zeigen ihre Packungsmuster keine treppenartige Anordnung der BBTT-Einzelmoleküle, wodurch keine direkten Gemeinsamkeiten zu den Derivaten **8a**, **8b** und **8d** und den homogen-substituierten Derivaten von **9** sowie **9bd** und **9de** zu finden sind. Ihre Packungsmuster weisen untereinander ebenso wenig klare Gemeinsamkeiten auf. Als mögliche Erklärung der stärkeren Faltung sowie geringeren Einheitlichkeit in der Anordnung, kann das heterogene Substitutionsmuster mit den deutlich verschiedenen sterischen Ansprüchen sowie elektronischen Eigenschaften der beiden *ortho*-Substituenten angeführt werden. Einzig die Packungsmuster der Derivate **8c**, **8e**, **9ae** und **9bc** weisen untereinander geringe Ähnlichkeiten auf. Hier kann jeweils eine gepaarte Anordnung als Unterstruktur identifiziert werden. Die Ausprägung dieser Paare hinsichtlich der Überlappung der BBTT-Grundgerüste, der intermolekularen Annäherung sowie der Orientierung dieser in ihren übergeordneten Packungsmustern präsentiert sich hingegen nicht homogen. Die Kristallpackung von **9bc** ist beispielhaft nachfolgend in Abbildung 55 aufgezeigt.

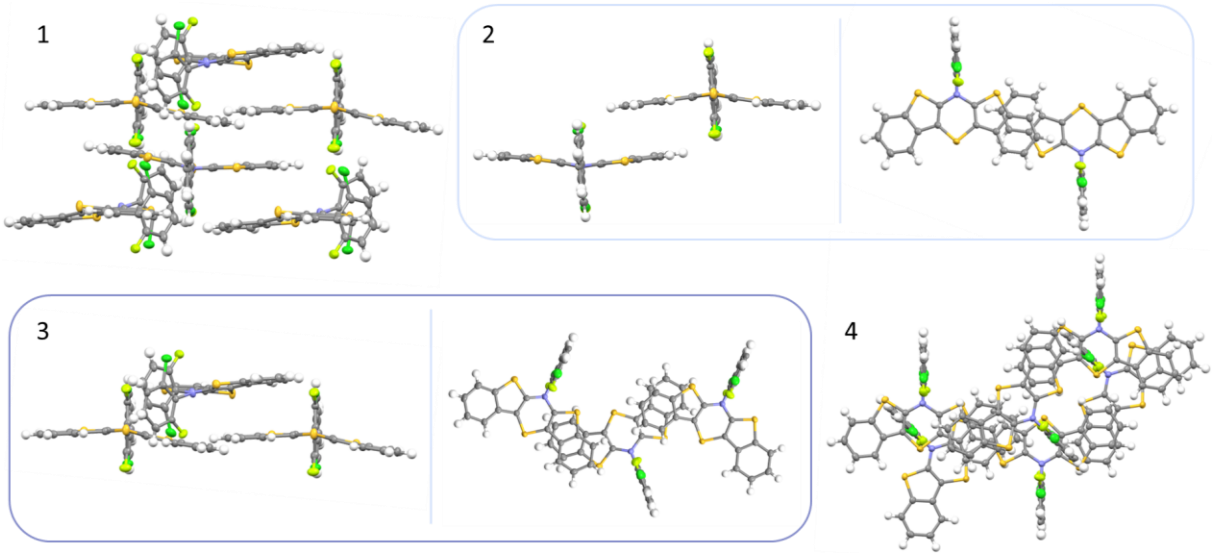


Abbildung 55: 1) Veranschaulichender Ausschnitt der Kristallpackung in der Seitenansicht von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Chlorfluorphenyl-BBTT (**9bc**). 2) Visualisierung der gepaarten Anordnung in der Seitenansicht und Aufsicht von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Chlorfluorphenyl-BBTT (**9bc**). 3) Visualisierung der schichtartigen Anordnung in der Seitenansicht und Aufsicht von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Chlorfluorphenyl-BBTT (**9bc**). 4) Veranschaulichender Ausschnitt der Kristallpackung in der Aufsicht von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Chlorfluorphenyl-BBTT (**9bc**).[67]

Derivat **9bc** zeigt eine gepaarte Anordnung, wobei die beiden Einzelmoleküle in einer wechselseitigen, in der Aufsicht um 180° gedrehten, Orientierung auftreten. Hierbei ist die Überlappung der BBTT-Grundgerüste gegenteilig zu den Derivaten **7** und **3f** nicht gänzlich, da nur die anellierten Benzoeinheiten überlagern. Die Paare ähneln dabei eher dem Polymorph I und II von **9aa**. Die Anordnung der Paare zueinander ist jedoch deutlich verschieden. Es ergibt sich hierbei für **9bc** ein schichtartiger Aufbau der Kristallpackung, wobei es erneut zu einer Überlappung der Benzo[*b*]thiopheneinheiten verschiedener Einzelmoleküle von benachbarten Paaren kommt. Dabei sind die einzelnen BBTT-Grundgerüste um ∼ 130° zueinander verdreht angeordnet. Weiterhin wird ein, im Vergleich zu den übrigen noch nicht genauer diskutierten Derivaten von **9**, großer Faltungswinkel φ von 165.0° erreicht. Auch **8e** und **9ae** weisen einen sehr ähnlichen, eher großen Faltungswinkel φ zwischen 164.0 und 165.5° auf. Auch hier finden sich gepaarte Unterstrukturen mit einer zusätzlichen Überlappung der BBTT-Grundgerüste zwischen benachbarten Paaren ähnlich zu **9bc**. Der Überlappungsgrad der BBTT-Grundgerüste innerhalb der Paare ist dabei übereinstimmend fast halbseitig. Die Anordnung der paarweisen Unterstrukturen zueinander hingegen ist jeweils derivatspezifisch deutlich verschieden. Gemeinsam kann also die gepaarte Anordnung von jeweils zwei Einzelmolekülen bei einer gleichzeitig überlappenden Anordnung zwischen benachbarten Paaren als mögliche Erklärung des stärkeren Planarisierungsgrades für **8e**, **9bc** und **9ae** angeführt werden. Es werden Ebenenabstände im Bereich von 3.26-4.00 Å sowohl innerhalb eines Paares als auch zwischen den benachbarten Paaren bestimmt. Dabei wurden diese jeweils gemessen zwischen der Ebene, die eine der Benzo[*b*]thiopheneinheiten sowie das zentrale Schwefel- und Stickstoffatom des BBTT-Grundgerüstes aufspannen und den Atomen des benachbarten BBTT-Grundgerüstes. Diese Abstände liegen somit erneut nahe dem Abstand der van-der-Waals-Radien von zwei Kohlenstoffatomen von 3.40 Å. Von den gepaart auftretenden Derivaten weist nur **8c** mit einem Wert von 155.6° einen vergleichsweise geringen Faltungswinkel φ auf. Dies wird nicht durch die Ebenenabstände zwischen den beiden Einzelmolekülen eines Paares erklärbar, da diese auch hier eine Größe von ∼ 3.40 Å aufweisen. Stattdessen wird dies durch die deutlich reduzierte, kaum vorhandene Überlappung der BBTT-Grundgerüste für diese gepaarten Unterstrukturen begründbar. Zudem fehlt hier die Überlappung der BBTT-Grundgerüste zwischen benachbarten Paaren gänzlich (vgl. Kapitel 3.4.4.3).

Die restlichen noch nicht diskutieren Derivate, **9ab**, **9ac**, **9ad** und **9cd**, weisen in ihren Packungsmustern keine Gemeinsamkeiten auf, weshalb auch im weitesten Sinne kein allgemeingültiges wiederkehrendes Anordnungsprinzip herausgearbeitet werden kann. Sie zeigen keine nennenswerte Überlappung der BBTT-Grundgerüste von benachbarten Einzelmolekülen in einer der vorangehend diskutierten Strukturen. Somit können auch keine Ebenenabstände bestimmt werden. Dies steht in guter Übereinstimmung zu den bestimmten Faltungswinkeln φ, welche im Bereich von 157.4-161.7° liegen und nur eine geringe Steigerung des Planarisierungsgrades verglichen zu den berechneten Minimumstrukturen in der Gasphase aufzeigen. Sie sind als alleinstehend zu betrachten. Das für diese

trotzdem eine Reduktion der *butterfly*-Struktur von ~ 5° erfolgt, lässt vermuten, dass auch hier eine Art von energetisch günstigen Packungseffekten auftritt. Diese können jedoch nicht genau erfasst werden. Zudem sollten sie deutlich geringer sein als für die stärker planarisierten BBTT mit gepaarten oder treppenartigen Unterstrukturen.

Zusammenfassend scheint eine *ortho*-Substitution bzw. *ortho,ortho'*-Substitution der *N*-Aryleinheit an BBTT ein erfolgreicher Ansatz zu sein, um im Kristall die *butterfly*-Struktur gezielt zu reduzieren bzw. gänzlich zu unterdrücken. Dabei ist eine *ortho,ortho'*-Substitution besonders erfolgreich, da diese generell zu größeren Faltungs- und *S-N-C*$_{Aryl}$-Winkeln φ und β mit zumeist treppenartigen Packungsmustern führt. Dabei überzeugen homogene aber auch heterogene Substitutionsmuster, solange zwei sterisch ähnlich anspruchsvolle Substituenten Verwendung finden. Eine sichere Vorhersage der Konformation der Einzelmoleküle sowie der Kristallpackung kann jedoch mit den Erkenntnissen dieser Arbeit weder für die BBTT **8** noch **9** getroffen werden. Einzig die Adaption der *N-intra*-Konformation kann für alle vergleichbaren BBTT grundlegend angenommen werden. Dies fußt darauf, dass alle kristallographisch untersuchten BBTT von **8** und **9** diese Konformation einnehmen, was zudem für eine grundlegende Bevorzugung dieser gegenüber der *N-extra*-Konformation spricht. Dies kann durch die hohe sterische Repulsion zwischen den beiden Flügeln des BBTT-Grundgerüstes und den *ortho*-Substituenten der *N*-Aryleinheit begründet werden. Das Auftreten von fehlgeordneten Co-Kristallen beider möglichen *N-intra*-Konformere für einzelne BBTT zeigt zudem, dass ein schneller *N-intra-intra*-Konformerenwechsel in Lösung stattfindet. Dieser erfolgt vermutlich über Ringinversion über einen planaren Übergangzustand. Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige BBTT gewonnen, die vor dem Hintergrund einer materialwissenschaftlichen Anwendung in der Organischen Elektronik besonders herausstechen. Dabei sind besonders das BBTT **8a** mit der größten intermolekularen Annäherung, aber auch die BBTT **8b** und **8d** sowie die BBTT **9bb**, **9cc**, **9dd**, **9ee**, **9bd** und **9de** besonders interessant. Das Zusammenspiel der planarisierten BBTT-Einzelmoleküle mit Faltungswinkeln φ von 166.6-178.9° mit der gleichzeitigen Anordnung in planaren treppenartigen Strukturen mit einer starken Annäherung durch Ebenenabstände im Bereich von ~ 3.40-4.00 Å trifft viele der nötigen Anforderungen für gute Halbleiter in der Theorie. Zusammen mit ihren intrinsischen Redoxeigenschaften, die in Kapitel 3.4.4.1 mittels Cyclovoltammetrie in Lösung genauer charakterisiert werden, können diese BBTT als potentiell effiziente organische Halbleiter diskutiert werden. Dabei muss erneut Erwähnung finden, dass quantenchemische Berechnungen eine Erhöhung des HOMO-Energieniveaus für die stärker planarisierten BBTT im Kristallverband vorhersagen. Dies indiziert, dass durch den gesteigerten Planarisierungsgrad im kristallinen Festkörper die Abstraktion des Elektrons verglichen zu den gelösten BBTT sogar erleichtert werden sollte. Zur Erklärung soll erneut auf Teilaspekte der bereits diskutierten Einflüsse auf die Ladungsträgerbeweglichkeit μ eingegangen werden (vgl. Kapitel 2). Für eine effizienten Ladungstransport muss das Transferintegral V maximiert werden. Dies bedarf einer möglichst starken räumlichen Annäherung der π-Systeme zweier Einzelmoleküle über breite Bereiche. Dies sollte

bei den gemessenen Ebenenabständen gegeben sein. Zudem sollte die Reduktion der *butterfly*-Struktur auf molekularer Ebene eine großflächige intermolekulare Interaktion der BBTT-Einzelmoleküle durch effiziente treppenartige Strukturen ermöglichen. Durch die jeweils halbseitige Überlappung der BBTT-Grundgerüste sollte eine effiziente Kommunikation innerhalb einer Treppe gegeben sein. Dabei stellen die für **8a** identifizierten π-π-Wechselwirkungen die besten Ausgangsbedingungen für eine effiziente elektronische Kopplung dar. Materialwissenschaftler bewiesen jedoch, dass eine ausreichende elektronische Kopplung auch bei größeren intermolekularen Abständen von etwa 3.4 bis hin zu maximal 4.0 Å, wenn auch mit einem exponentiellen Abfall, gegeben ist.[12] In diesen Bereich fallen alle zuvor genannten BBTT. Ein Vergleich mit verwandten Halbleitern auf Thiophen-Acen-Basis zeigt, dass diese mit intermolekularen Abständen von etwa 3.52-3.56 Å, welche nicht in den Bereich von π-π-Wechselwirkungen nach kristallographischer Definition fallen, trotzdem Ladungsträgerbeweglichkeiten μ im Bereich von 10^{-1}-10^{1} cm^2 V^{-1} s^{-1} aufweisen.[104] Weiterhin trägt eine Minimalisierung der Reorganisationsenergie λ_{reorg} zu einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit μ bei. Hierbei wird die Energie beschrieben, die beim Wandern des Ladungsträgers aufgrund der geometrischen Änderungen bei den Redoxprozessen aufgebracht werden muss. Dabei sollte sich der stärkere Planarisierungsgrad erneut förderlich zeigen. Ihre bereits im nativen Grundzustand vorherrschende Reduktion der *butterfly*-Struktur sollte eine geringere Reorganisationsenergie λ_{reorg} hervorrufen. Dies wird erklärbar, wenn die gänzlich planare Geometrie des BBTT-Grundgerüstes für das Radikalkation als die Spezies des Ladungstransports bedacht wird. Somit sollte hier eine deutlich geringere geometrische Änderung beim Wandern des Elektronenloches vorliegen als für stärker gefaltete BBTT. Diese Aspekte lassen insgesamt vermuten, dass besonders diese BBTT Anwendung als potente organische Halbleiter finden könnten. Dabei lassen ihre geänderten Packungsmuster in treppenartigen Strukturen gegenüber den Paaren für das BBTT **7** und die *para*-Analoga **3** vermuten, dass ein effizienterer Ladungstransport stattfinden sollte. Dies kann damit begründet werden, dass die halbseitige Überlappung der BBTT-Grundgerüste der Derivate von **8** und **9** eine gleichsame Kommunikation zwischen allen Einzelmolekülen einer Treppe erlauben sollte. Die gepaarte Anordnung mit einer gänzlichen Überlappung der BBTT-Grundgerüste hingegen sollte zwar eine maximale Kommunikation dieser beiden Einzelmoleküle sicherstellen, jedoch nicht zwingend auch eine Kommunikation mit den benachbarten Paaren ermöglichen.

3.4.3.3 NMR-Spektroskopie des *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Chlormethoxyphenyl-3,9-dibrom-BBTT

Analog der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-BBTT (**8**/**9**) wurden die synthetisierten BBTT **22** in ihrer Struktur durch Kombination aus ^{1}H-, (^{19}F-{^{1}H}-) und ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektroskopie aufgeklärt. Die Summenformeln und Reinheit wurden erneut durch Kombination aus Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt. Weiterhin gelang es zumeist, die molekulare

Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse einwandfrei aufzudecken. Beispielhaft für die BBTT **22**, mit zusätzlichen Bromsubstituenten in der 3- und 9-Position des BBTT-Grundgerüstes, ist in Abbildung 56 das ^{1}H-NMR-Spektrum von 3,9-Dibrom-6-(2-chlor-6-methoxyphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (**22be**) gezeigt. Der erwartete Signalsatz reduziert sich durch eine interne Spiegelebene und freie Drehbarkeit der Methoxygruppe.

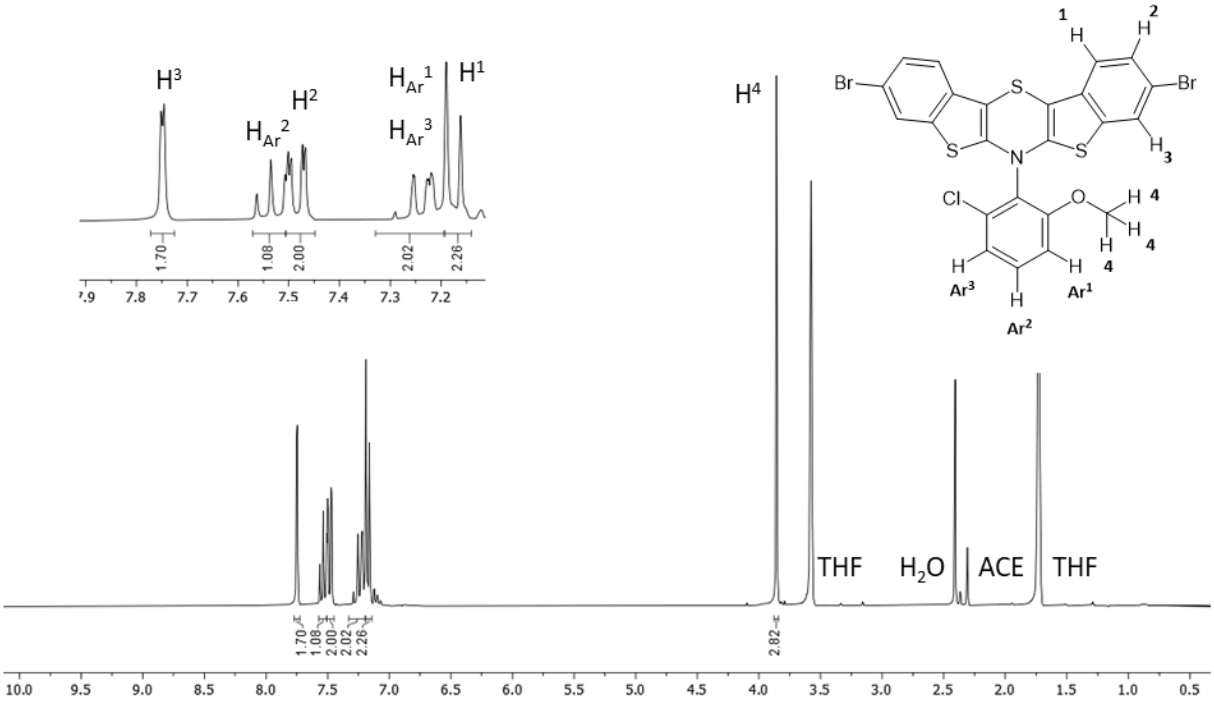


Abbildung 56: ^{1}H-NMR-Spektrum des BBTT **22be** (aufgenommen in THF-d_8, 300 MHz, 298 K).

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des 3,9-dibromierten-BBTT **22be** umfasst sechs Signale, die anhand ihrer relativen Integralgröße sowie Multiplizität identifiziert werden können. Das deutlich im Hochfeld aufzufindende Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 3.86 kann den drei isochronen Wasserstoffkernen 4 der Methoxygruppe zugeordnet werden. Die weiteren Signale können bei chemischen Verschiebungen identifiziert werden, die erwartungsgemäß dem aromatischen Charakter der anellierten Benzo[*b*]thiophene entsprechen. Mithilfe der Multiplizitäten kann eine Zuordnung erfolgen. Das Signal bei δ 7.50 kann anhand seines Dublett-vom-Dublett-Charakters mit einer vicinalen $^{3}J_{HH}$-Kopplungskonstante von 8.48 Hz und einer *longrange*-$^{4}J_{HH}$-Kopplungskonstante von 1.80 Hz eindeutig dem Wasserstoffkern 2 zugeordnet werden. Durch die wiederkehrenden Kopplungskonstanten können die koppelnden Wasserstoffkerne 1 und 3 aufgedeckt werden. Dabei resultiert der Wasserstoffkern 1 in dem Signal einer chemischen Verschiebung von δ 7.20, wohingegen der Wasserstoffkern 3 ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.79 aufzeigt. Diese Wasserstoffkerne 1 und 3 koppeln nicht noch zusätzlich miteinander, sondern jeweils nur mit dem Wasserstoffkern 2. Deshalb ist jeweils nur eine der vorangehenden Kopplungskonstanten wiederzufinden, wodurch beide Signale nur einen Dublett-Charakter aufweisen. Die restlichen Signale können den Wasserstoffkernen der *N*-Aryleinheit zugeordnet werden. Dabei zeigt sich bei δ 7.56 ein Triplett mit einer vicinalen $^{3}J_{HH}$-Kopplungskonstante von 8.36 Hz und einem Integral von 1. Dieses kann dem

Wasserstoffkern Ar^2 zugewiesen werden. Dies geschieht unter der Annahme, dass das erwartete Signal mit einem Dublett-von-Dublett-Charakter sich aufgrund des geringen Unterschieds der beiden vicinalen $^3J_{HH}$-Kopplungskonstanten durch Zusammenfallen der mittelern beiden Signale des Kopplungsmusters unter Verdopplung der Intensität als pseudo-Triplett präsentiert. Das Multiplett bei δ 7.22-7.29 entfällt auf die beiden letzten Wasserstoffkerne Ar^1 und Ar^3.

Das ^{13}C-{^1H}-NMR-Spektrum des BBTT **22be** ist nachfolgend in Abbildung 57 illustriert. Unter Zuhilfenahme des zugehörigen DEPT-135-NMR-Spektrums erfolgte die Einordnung der Kohlenstoffkerne in quartäre Kerne, Methinkerne und Methylkerne. Analog des ^1H-NMR-Spektrums ist der Signalsatz reduziert und weist deshalb nur 15 Signale auf. Dabei entfallen acht Signale auf quartäre Kerne, ein Signal auf einen Kohlenstoffkern einer Methylgruppe und sechs Kohlenstoffkerne auf Methingruppen.

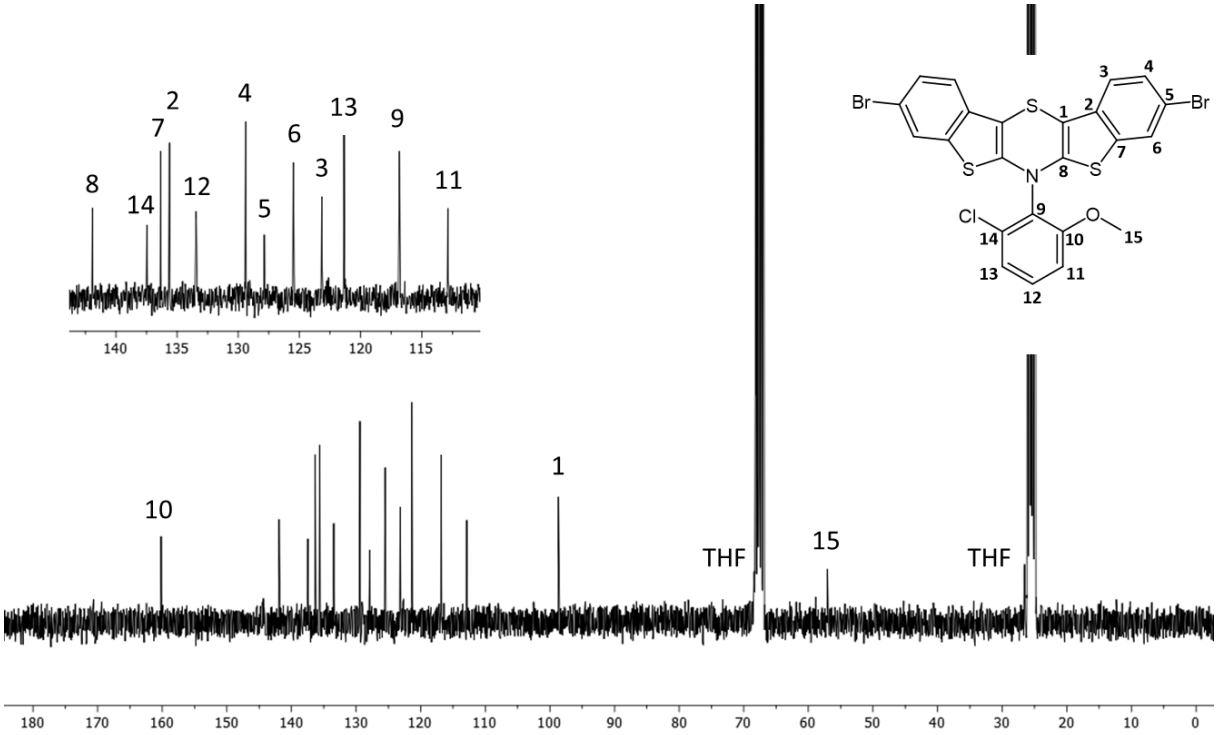


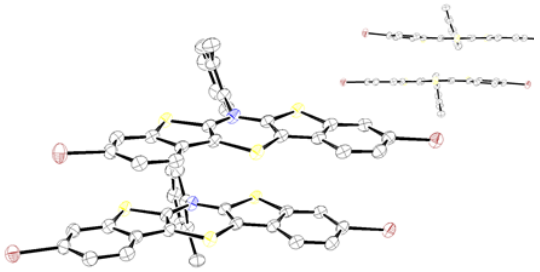
Abbildung 57: ^{13}C-{^1H}-NMR-Spektrum des BBTT **22be** (aufgenommen in THF-d_8, 75 MHz, 298 K).

Das Signal der auffälligen Hochfeldverschiebung bei δ 57.1 entfällt durch seinen aliphatischen Charakter eindeutig auf den Methylkohlenstoffkern 15 der Methoxygruppe. Die restlichen Signale können aufgrund ihrer Verschiebung Kohlenstoffkernen mit aromatischem Charakter zugeordnet werden. Analog der nicht bromierten BBTT **8** und **9** ist das am weitesten hochfeldverschobene aromatische Signal bei δ 98.7 dem quartären Kohlenstoffkern 1 zuzuordnen. Der Charakter als formales Enamin mit dem ausgeprägten +M-Effekt des β-ständigen Thiazin-Stickstoffatoms begründet dies. Die weiterführende Zuordnung der Signale wurde erneut methodisch auf Inkrementrechnung sowie der quantenchemischen Berechnung der chemischen Verschiebungen basiert. Erneut erfolgte die Berechnung der *NMR shielding tensors* mittels Gaussian 09 nach der GIAO-Methode unter SMD-Variation des PCM mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und TMS als Referenz (PBE1PBE/SVP). Dazu musste bedacht werden, dass zwei mögliche *N-intra*-Konformere unterschieden durch die formale

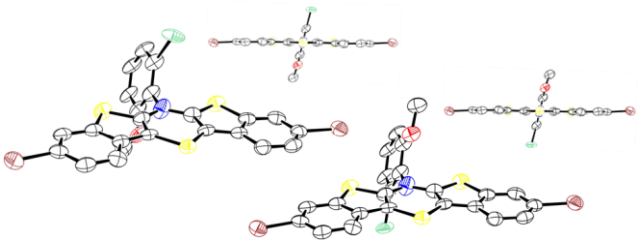
Torsion des *N*-Arylsubstituenten auftreten sollten. Beide sollten einen nennenswerten Anteil am Gleichgewicht in Lösung haben. Eine quantenchemische Betrachtung resultiert in der thermodynamischen Bevorzugung des *N-intra*-Konformers um 0.19 kcal mol^{-1}, bei welchem der Chlorsubstituent über dem BBTT-Grundgerüst ausgerichtet ist (PBE1PBE/SVP, SMD THF). Dementsprechend wurde die Berechnung der *NMR shielding tensors* für dieses *N-intra*-Konformer durchgeführt. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei δ 160.2 kann dem quartären Kohlenstoffkern 10 in direkter Nachbarschaft zur Methoxygruppe zugerechnet werden. Indikativ kann die ausgeprägte Elektronegativität für die starke Entschirmung herangezogen werden.[100] Der quartäre Kohlenstoffkern 14 in direkter Nähe des Chloratoms erzeugt ein Signal, das hochfeldverschoben bei δ 137.5 erscheint. Diese Zuordnung der Signale ist begründet durch die stärkere Elektronegativität von Chlor gegenüber Sauerstoff und der damit eigentlich einhergehenden ausgeprägteren Entschirmung durch den Chlorsubstituenten kontraintuitiv, wird aber quantenchemisch so indiziert. Der quartäre Kohlenstoffkern 9 des *N*-Arylsubstituenten findet sich bei einer Verschiebung von δ 116.8. Dabei erscheint dieses Signal trotz der großen Elektronegativität des benachbarten Thiazin-Stickstoffatoms durch die ausgeprägten +M-Effekte der beiden benachbarten β-ständigen *ortho*-Substituenten hochfeldverschoben im Vergleich zu den meisten restlichen Signalen. Dieser Effekt kann ebenso für die Kohlenstoffkerne 11 und 13 der Methingruppen der *N*-Aryleinheit beobachtet werden. Diese erscheinen ebenfalls ausgeprägt hochfeldverschoben. Deshalb werden die drei Kohlenstoffkerne 11, 12 und 13 der Methingruppen der *N*-Aryleinheit in entsprechender Reihung den Verschiebungen von δ 112.9, 133.4 und 121.4 zugeordnet. Die drei Kohlenstoffkerne 3, 4 und 6 der Methingruppen am BBTT-Grundgerüst erzeugen Signale der chemischen Verschiebung von δ 123.2, 129.4 und 125.5. Das Signal der chemischen Verschiebung von δ 127.9 ist dem quartären Kohlenstoffkern 5 des Benzoanellanten zuzuordnen. Innerhalb dieser vier Signale indizieren die Berechnungen erwartungsgemäß die stärkste Tieffeldverschiebung für den Kohlenstoffkern in direkter Nähe des Bromsubstituenten. Dies wird experimentell jedoch nicht widergespiegelt. Die übrigen Signale entfallen auf die verbleibenden drei quartären Kohlenstoffkerne 2, 7 und 8 der anellierten Thiophene. Die chemischen Verschiebungen liegen bei δ 135.6, 136.3 und 141.9 in entsprechender Reihung. Die stärkste Entschützung des Kohlenstoffkerns 8 kann dabei durch die direkte Nähe zum elektronegativen Thiazin-Stickstoff- und Thiazin-Schwefelatom begründet werden.

3.4.3.4 Röntgenstrukturanalyse der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT

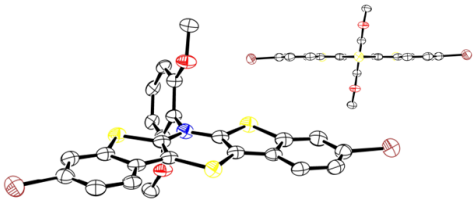
Die 3,9-dibromierten-BBTT **22** konnten ebenfalls, ausgeschlossen von **22ce**, als Einkristalle gewonnen werden. Nachfolgend wurden sie zur eindeutigen Charakterisierung ihrer Identität röntgenkristallographisch untersucht (Abbildung 58). Während für **22d** zwei Moleküle pro asymmetrischer Einheit gefunden wurden, weist die jeweilige asymmetrische Einheit für **22be** und **22ee** jeweils nur ein halbes BBTT-Molekül auf. Zum besseren Verständnis der Struktur sind diese deshalb als einfache Erweiterung der asymmetrischen Einheit durch Spiegelung entlang der *S-N*-Achse illustriert.



R^1 = H, R^2 = Me (**22d**)[a]



R^1 = Cl, R^2 = OMe (**22be**)[b]



R^1 = R^2 = OMe (**22ee**)[c]

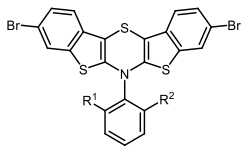
[a]Die asymmetrische Einheit umfasst jeweils zwei BBTT-Moleküle, die sich in ihrer Anordnung des BBTT-Grundgerüstes und der *N*-Aryleinheit unterscheiden. [b]Die asymmetrische Einheit umfasst nur ein halbes BBTT-Molekül, welches als die einfache Erweiterung entlang der *S-N*-Achse illustriert ist. Zudem liegen zwei Konformere des BBTT-Moleküls im Sinne einer Fehlordnung vor. Dabei unterscheiden sich diese Konformere nicht in der Anordnung des BBTT-Grundgerüstes und *N*-Arylsubstituenten, sondern einzig durch die Orientierung der *ortho*-Substituenten. [c]Die asymmetrische Einheit umfasst nur ein halbes BBTT-Molekül, welches als die einfache Erweiterung entlang der *S-N*-Achse illustriert ist.

Abbildung 58: Kristallstrukturen ausgewählter Derivate der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22**) jeweils in der frontalen (oben rechts, klein) sowie seitlichen Ansicht (mittig) in ihrer respektiven asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt, wobei alle Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet sind.[61]

Auch hier kann für die untersuchten BBTT **22** die *N-intra*-Konformation als Vorzugskonformation identifiziert werden. Die resultierende orthogonale Ausrichtung der *N*-Aryleinheit zum BBTT-Grundgerüst spiegelt sich in kleinen Torsionswinkeln α von ~ 10° wider. Die BBTT-Grundgerüste zeigen dabei eine ausgeprägte Planarität auf, wobei für **22be** und **22ee** sogar eine gänzliche Planarisierung auftritt. Mit Faltungswinkeln und *S-N*-C_{Aryl}-Winkeln φ und β von 180.0° wird der Planarisierungsgrad maximiert und die *butterfly*-Struktur gänzlich unterdrückt. Damit übertreffen diese 3,9-dibromierten-BBTT **22** die am BBTT-Grundgerüst nicht substituierten BBTT **8** und **9** in ihrer Planarität deutlich, was vorangehend nur für das strukturverwandte *anti-anti*-3,9-Dibrom-BBTT **15f** mit einem *N-para*-^{tert}Butylphenyl-substituenten beobachtet wurde. Derivat **22d** zeigt hingegen noch eine schwach ausgeprägte *butterfly*-Struktur, wobei auch hier aufgrund des Faltungswinkels φ von ~ 177° und *S-N*-C_{Aryl}-Winkels β

von ∼ 190° ein vergleichsweise hoher Planarisierungsgrad herausgearbeitet werden kann. Damit nimmt **22d** eine Sonderstellung ein. Während für die entsprechenden BBTT **8** und **9** mit zwei Molekülen pro asymmetrischer Einheit stets eine stärkere Faltung sowie eine wechselseitige Anordnung der beiden Einzelmoleküle gefunden wurde, tritt für **22d** eine ausgeprägte Planarität mit einer gleichseitigen Anordnung der beiden Einzelmoleküle auf. Da für die untersuchten BBTT **22** generell eine starke Planarisierung auftritt, kann in erster Näherung angenommen werden, dass das 3,9-Dibromsubstitutionsmuster hierbei eine signifikante Rolle spielen könnte. Durch diese Planarität kann die *N-intra*-Konformation der BBTT **22** zudem erneut eher als eine modifizierte *N-intra*-Konformation durch einen eher trigonal planaren Aufbau des NR_3-Fragmentes beschrieben werden. Erneut soll ein Vergleich der experimentellen Konformation mit der Gasphasengeometrie stattfinden, um herauszuarbeiten, in welchem Ausmaß die Planarität durch energetisch günstige Packungseffekte im Kristall bedingt ist (B3LYP/6-311++G**) (Tabelle 24). Auch hier offenbart sich, dass die quantenchemischen Berechnungen erwartungsgemäß für die BBTT **22d**, **22be** und **22ee** eine *N-intra*-Konformation als Vorzugskonformation finden. Die Faltungswinkel und *S-N-*C_{Aryl}-Winkel φ und β indizieren eine ausgeprägte *butterfly*-Struktur als rechnerische Vorzugskonformation. Die Faltungswinkel φ sind experimentell um bis zu 29° vergrößert. Somit können auch hier energetisch günstige Packungseffekte im Kristallverband als eine erste mögliche Erklärung für diese Planarisierung angeführt werden.

Tabelle 24: Kristallstrukturanalytisch sowie berechnete Winkel ausgewählter Derivate der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-3,9-dibrom-BBTT (**22**) (B3LYP/6-311++G**).



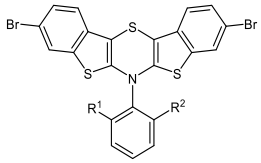
	Faltungswinkel / °	**Torsionswinkel / °**	***S-N-*C_{Aryl}-Winkel / °**	**Dichte / g cm^{-3}**
	φ	α	β	
R^1 = Me, R^2 = H (**22d**) (exp.)	177.3 177.3	4.59 18.8	194.2 (Molekül I) 188.7 (Molekül II)	1.78
R^1 = Me, R^2 = H (**22d**) (ber.)	148.4	0.1188	161.7 (Konformer I)	–
R^1 = Me, R^2 = H (**22d**) (ber.)[a]	–	–	– (Konformer II)	–
R^1 = Cl, R^2 = OMe (**22be**) (exp.)	180.0 180.0	12.5 12.5	180.0 (Konformer I) 180.0 (Konformer II)	1.84

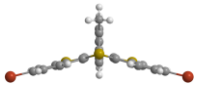
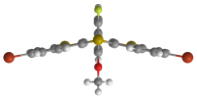
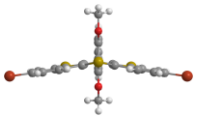
R^1 = Cl, R^2 = OMe (**22be**) (ber.)	158.7	0.0	172.4 (Konformer I)	–
R^1 = Cl, R^2 = OMe (**22be**) (ber.)	166.0	0.0	162.9 (Konformer II)	–
R^1 = R^2 = OMe (**22ee**) (exp.)	180.0	8.3	180.0	1.79
R^1 = R^2 = OMe (**22ee**) (ber.)	158.2	0.0	165.2	–
anti-anti-N-para-^{tert}Butylphenyl-3,9-dibrom-BBTT (**15f**) (exp.)[48,56]	178.9	16.7	178.9[b]	1.66[b]

[a]Für dieses Derivat konnte keine Vorzugskonformation des zweiten *N-intra*-Konformers (Konformer II) gefunden werden, die einem Minimum auf der Potentialhyperfläche entspricht. Dieses sollte in seiner Geometrie ähnlicher zur Geometrie von **22d** im Kristallverband sein, als das des anderen *N-intra*-Konformers (Konformer I). [b]Diese Daten wurden der cif-Datei extrahiert bzw. mithilfe dieser generiert.

Für das heterogen-substituierte BBTT **22be** tritt ein Co-Kristall auf, in welchem beide möglichen *N-intra*-Konformere im Sinne einer Fehlordnung auftreten. Dadurch kann wieder auf eine schnelle Umwandlung der *N-intra*-Konformere ineinander über eine geringe Energiebarriere in Lösung geschlossen werden. Deshalb soll erneut, für **22d** und **22be,** das Konformerenverhältnis beider *N-intra*-Konformere rechnerisch simuliert werden (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2) (Tabelle 25). Wie für die BBTT **8** und **9** ergibt sich eine Bevorzugung des *N-intra*-Konformers, bei welchem der sterisch anspruchsvollere Substituent über dem BBTT-Grundgerüst angeordnet ist. Für **22be** resultiert dementsprechend eine Bevorzugung des *N-intra*-Konformers, bei welchem das Chloratom unter dem BBTT-Grundgerüst und der Methoxysubstituent über dem BBTT-Grundgerüst orientiert ist. Das Konformerenverhältnis liegt bei 68:32. Die Statistik im fehlgeordneten Kristall zeigt mit ungefähr 50 % zu 50 % jedoch ein anderes Bild. Für **22d** hingegen, wird einzig das *N-intra*-Konformer mit dem Methylsubstituenten über dem BBTT-Grundgerüst als ein Minimum auf der Potentialhyperfläche gefunden. Basierend auf der Orientierung im Kristall scheinen beide Einzelmoleküle hingegen eher das *N-intra*-Konformer abzubilden, welches den Methylsubstituenten unter dem BBTT-Grundgerüst aufweist. Dies resultiert, da beide Einzelmoleküle der asymmetrischen Einheit von **22d** BBTT-Grundgerüste aufweisen, die voneinander weg gebogen sind. Zudem sind die Methylsubstituenten jeweils zu der Seite verkippt, auf welcher sie dem anderen Einzelmolekül räumlich entgehen. Die Einnahme dieses rechnerisch nicht postulierten *N-intra*-Konformers im Kristall könnte durch die starke sterische Annäherung der beiden Einzelmoleküle in der asymmetrischen Einheit energetisch bevorzugt werden. Es scheint erneut die quantenchemische Vorhersage der *N-intra*-Konformation generell als Vorzugskonformation möglich, wohingegen das Konformerenverhältnis im Kristall nicht quantenchemisch ausgehend des Konformerenverhältnisses in Lösung simuliert werden kann.

Tabelle 25: DFT-berechnete Vorzugskonformation der *N-intra*-Konformere von **22** (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

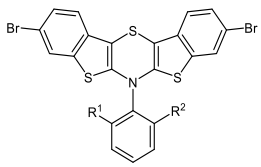


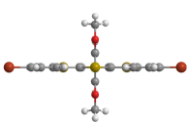
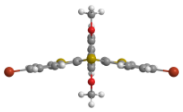
	Vorzugs-konformation	$\Delta G_{I \rightarrow II}$	$K_{I \rightarrow II}$	**Anteil des Konformers I / %**	**Anteil des Konformers II / %**
R^1 = Me, R^2 = H (**22d**)	 Konformer I	–	–	100	–(–)[a]
R^1 = Cl, R^2 = OMe (**9be**)	 Konformer II	0.446	0.471	32.0	68.0
R^1 = F, R^2 = OMe (**9ce**)	 Konformer I	–0.730	3.432	77.4	22.6
R^1 = R^2 = OMe (**9ee**)		–	–	100	–

[a]Für dieses Derivat konnte keine Vorzugskonformation des zweiten *N-intra*-Konformers gefunden werden, die einem Minimum auf der Potentialhyperfläche entspricht.

Es wurde erneut der planare Übergangszustand des *N-intra-intra*-Konformerenwechsels über Ringinversion beispielhaft angenähert (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2) (Tabelle 26). Auch hier wird über die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_A^{\neq}$ von 1.86 kcal mol^{-1} und die zugehörige Geschwindigkeitskonstante k von $\sim 10^{11}$ s^{-1} eine schnelle Umwandlung der *N-intra*-Konformere in Lösung für **22ee** vorhergesagt.

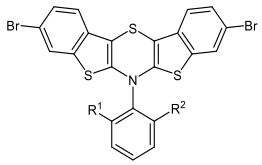
Tabelle 26: Berechnete Minimumstruktur des *N-intra*-Konformers des BBTT **22ee** und die dazugehörige Geometrie des Übergangszustandes über Ringinversion sowie die freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_A^{\neq}$ und Geschwindigkeitskonstante k in Lösung (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

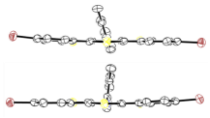
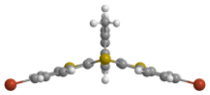
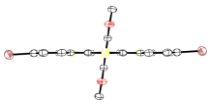
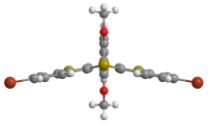


	Konformation des Übergangszustandes	$\Delta G_{A,I\text{-}II}^{\neq}$ / kcal mol^{-1} ($k_{I\text{-}II}$ / s^{-1})	$\Delta G_{A,II\text{-}I}^{\neq}$ / kcal mol^{-1} ($k_{II\text{-}I}$ / s^{-1})	**Konformer I** ($\Delta E_{I\text{-}\ddot{U}Z}$ / kcal mol^{-1})	**Konformer II** ($\Delta E_{II\text{-}\ddot{U}Z}$ / kcal mol^{-1})
R^1 = R^2 = OMe (**9ee**)		1.86 ($2.68 \cdot 10^{11}$)	–	 (0.151)	–

Auch an dieser Stelle soll die induzierte Zunahme des Planarisierungsgrades im Kristallverband genauer untersucht werden. Dazu wurden in Analogie zum Vorgehen bei **8** und **9** zuerst die Änderungen des Systems im Kristallverband theoretisch angenähert. Es wurden beispielhaft die BBTT **22d** und **22ee** untersucht. Dazu wurden die Geometrien der BBTT aus den Kristallstrukturen extrahiert und als Basis für die quantenchemischen Rechnungen verwendet (B3LYP/6-311++G**). Diese wurden den Berechnungen der Minimumstrukturen in der Gasphase gegenübergestellt (B3LYP/6-311++G**). So sollte eine Abschätzung der Veränderung der Elektronenstruktur durch die Packungseffekte im Kristallverband ermöglicht werden. Dazu wurde die Differenz der Gesamtenergien beider Systeme $\Delta E_{Kristall-Min}$ berechnet, um eine Annäherung der für die induzierte Planarisierung benötigten Energie zu erhalten (Tabelle 27). Diese liegen bei ~ 120 kcal mol^{-1}. Sie liegen damit deutlich über dem für **22ee** bestimmten geringen Energieunterschied $\Delta E_{I\text{-}ÜZ}$, welcher für den *N-intra-intra*-Konformerenwechsel über Ringinversion theoretisch in Lösung bestimmt wurde. Durch ihre Größenordnung indizieren sie deutlich, dass im Kristallverband energetisch günstige Packungseffekte vorherrschen sollten, die das Überwinden dieser Energiebarrieren $\Delta E_{Kristall-Min}$ möglich machen.

Tabelle 27: Berechnete Differenz der Gesamtenergien $\Delta E_{Kristall-Min}$ der den Kristallstrukturen extrahierten Geometrien und der Minimumstrukturen der ausgewählten BBTT von **22** in der Gasphase (B3LYP/6-311++G**).



Molekül I (und II) (Kristall)	**Konformer I (und II) (Minimumstruktur)**	**$\Delta E_{Kristall\ I-Min\ I}$ (und $\Delta E_{Kristall\ II-Min\ I}$) / kcal mol^{-1}**	**$\Delta E_{Kristall\ I-Min\ II}$ (und $\Delta E_{Kristall\ II-Min\ II}$) / kcal mol^{-1}**
R^1 = Me, R^2 = H (**22d**)		 (Konformer I) – (Konformer II)[a]	115.8 114.8	–
R^1 = R^2 = OMe (**22ee**)			122.8	–

[a]Für dieses Derivat konnte keine Vorzugskonformation des zweiten *N-intra*-Konformers und Übergangzustandes gefunden werden, die einem Minimum auf der Potentialhyperfläche entspricht.

Die Betrachtung der Grenzorbitalenergien offenbart erneut, dass mit der Auffaltung der *butterfly*-Struktur der Kristallgeometrie eine nennenswerte Anhebung des HOMO-Energieniveaus einhergeht (Abbildung 59). Dies ist besonders vor dem Hintergrund der potentiellen materialwissenschaftlichen Anwendung der BBTT als organische Halbleiter interessant, da es somit in (teil-)kristallinen Schichten zur erleichterten Abstraktion eines Elektrons kommen sollte.

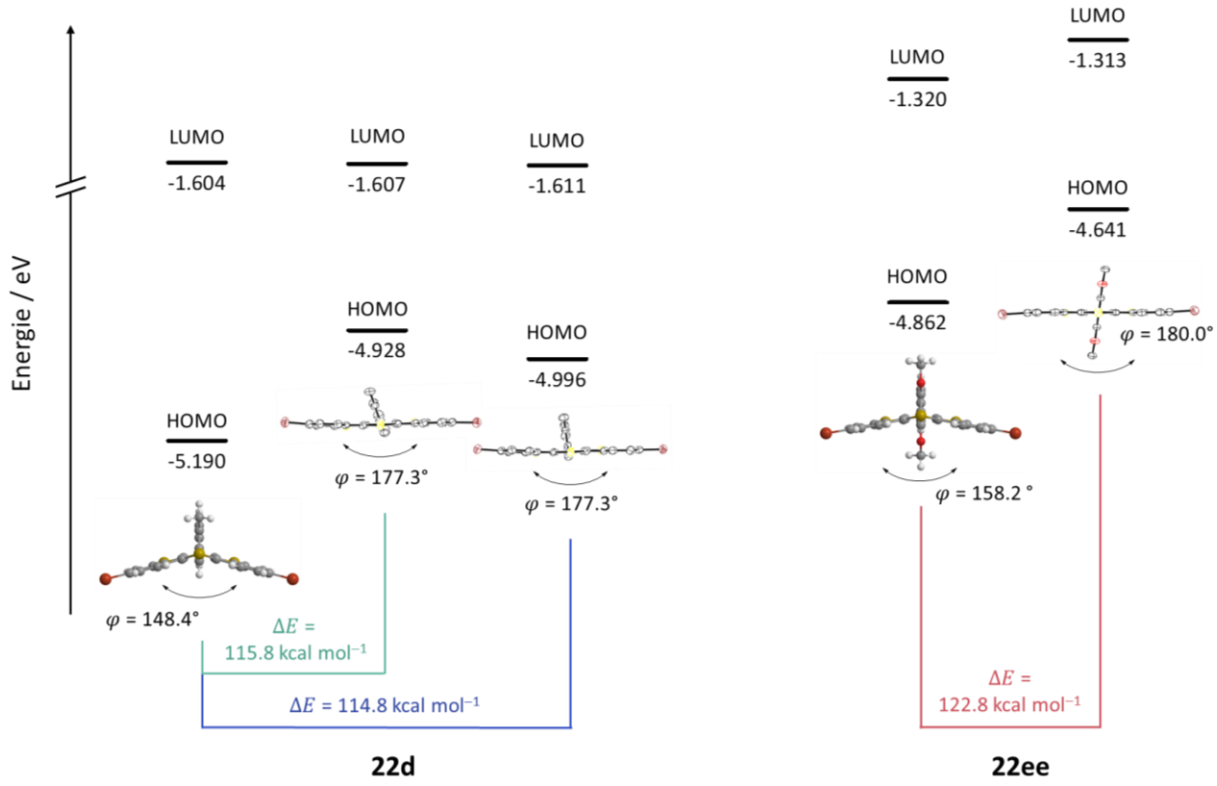


Abbildung 59: Vergleichende Darstellung der Grenzorbital- und Gesamtenergien angenähert für die Geometrie im Kristall und die Minimumstrukturen in der Gasphase anhand der Derivate **22d** und **22ee** (B3LYP/6-311++G**).

Um nun auch ein experimentelles Verständnis der induzierten Planarisierung im Kristallverband zu bekommen, werden erneut die Kristallpackungen von **22d**, **22be** und **22ee** näher betrachtet. Die Packungsmuster eröffnen strukturell ein ähnliches Bild zu den vorangehend diskutierten Kristallpackungen der BBTT **8** und **9** in Treppen, obwohl es zu einer deutlich erhöhten Dichte der Kristallpackungen mit Werten von ~ 1.8 g cm^{-3} kommt. Diese sind somit um ~ 0.3 g cm^{-3} erhöht. Dabei treten die stärksten Ähnlichkeiten der Packungsmuster verglichen zu **9ee** auf. Die Einzelmoleküle sind erneut treppenartig angeordnet. Sie stehen dabei gleichseitig orientiert, wodurch die *N*-Aryleinheiten in dieselbe Richtung zeigen. Es kommt in der Aufsicht zu einer mehr als halbseitigen Überlappung der BBTT-Grundgerüste zweier benachbarter Einzelmoleküle mit einzig einer Verschiebung in der selbstgewählten y-Achse. Die jeweiligen Benzo[*b*]thiophenanellanten überlappen gänzlich, wodurch die angeknüpften Bromatome jeweils über die *S*-*N*-Achse des BBTT-Grundgerüstes des benachbarten Einzelmoleküls hinausragen. In diesem Sinne ist die Überlappung der BBTT-Grundgerüste im Vergleich zu **8** und **9** deutlich vergrößert, was die stärkere Planarisierung in erster Näherung erklären könnte. Weiterhin sollen an dieser Stelle die Ebenenabstände zweier benachbarter BBTT-Grundgerüste von 3.48-3.76 Å Erwähnung finden. Diese liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die ihrer in 3- und 9-Position nicht substituierten-Analoga **8** und **9**. Infolgedessen kann die verstärkte Planarisierung weiterhin nicht nur durch die größere Überlappung der BBTT-Grundgerüste, sondern auch durch den vergleichsweise großen van-der-Waals-Radius der Bromatome von 1.83 Å erklärbar werden.[11,103] Diese in Verlängerung der BBTT-Grundgerüste stehenden Bromatome nehmen räumlich mehr Platz

ein, als die für **8** und **9** vorhandenen Wasserstoffatome (van-der-Waals-Radius: 1.70 Å).[11,103] Dies sollte in einer höheren intermolekularen sterischen Abstoßung resultieren. Dies könnte sich in vergrößerten Ebenenabständen zwischen den BBTT-Grundgerüsten benachbarter Einzelmoleküle präsentieren. Da dies experimentell jedoch nicht auftritt, sollte sich resultierend eine stärkere Planarisierung ergeben. Dies erklärt ebenso die Vergrößerung der Kristallpackungsdichten um ~ 0.3 g cm^{-3}. Die treppenartigen Unterstrukturen sind jeweils annähernd in parallelen Ebenen über den gesamten Kristallverband angeordnet, wobei dies mit einer 90°-Verdrillung ebenso auf die *N*-Aryleinheiten zutrifft. Damit unterscheiden sich diese Kristallpackungen ebenfalls von der des verwandten *anti-anti-N-para-*^{tert}Butylphenyl-3,9-dibrom-BBTT (**15f**). Die relative Anordnung der Moleküle zueinander illustriert sich unterschiedlich. Derivat **15f** präsentiert ebenfalls eher gepaarte Unterstrukturen in einer wechselseitigen Ausrichtung der beiden beteiligten BBTT.[48] Da alle untersuchten Derivate von **22** sehr ähnliche Charakteristika ihrer Kristallpackungen präsentieren, soll beispielhaft alleinig das Packungsmuster des *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Chlormethoxyphenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22be**) illustriert werden (Abbildung 60). Für dieses liegen die intermolekularen Ebenenabstände der BBTT-Grundgerüste zweier Einzelmoleküle bei 3.55-3.61 Å. Da die Bromatome leicht außerhalb der planaren Ebene der BBTT-Grundgerüste liegen, können Abstände von 3.47 und 3.70 Å gemessen werden. Die Ebenenabstände liegen für alle untersuchten BBTT **22** leicht über den van-der-Waals-Radien zweier Kohlenstoffatome von 3.40 Å,[11,103] weshalb aus kristallographischer Sicht nicht von substanziellen π-π-Wechselwirkungen gesprochen werden kann. Aus materialwissenschaftlicher Sicht hingegen könnten π-π-Wechselwirkungen angenommen werden.[12,104]

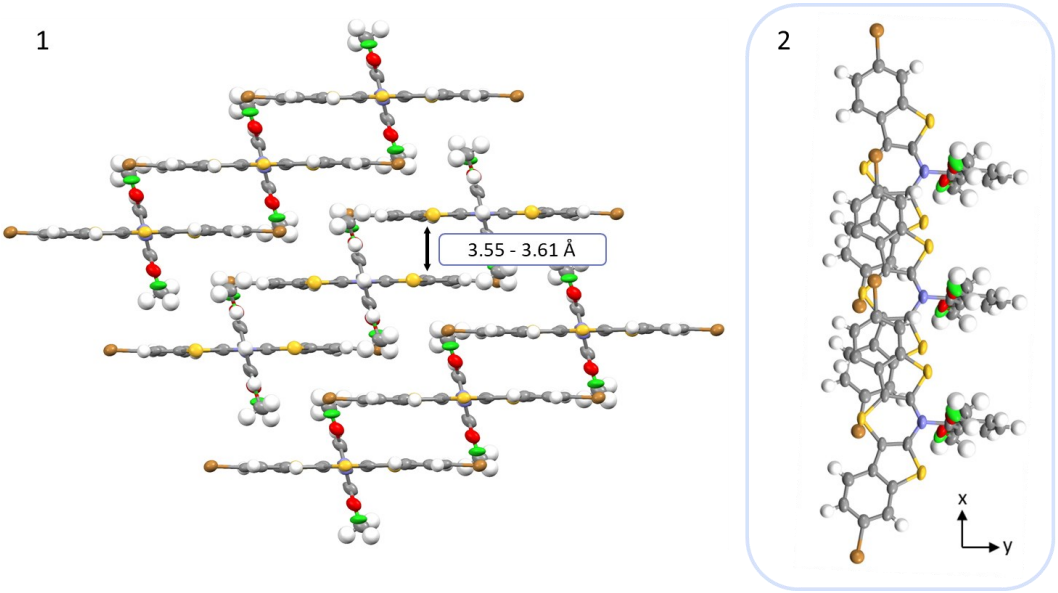


Abbildung 60: 1) Veranschaulichender Ausschnitt der Kristallpackung in der Seitenansicht von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Chlormethoxyphenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22be**). 2) Veranschaulichender Ausschnitt der Kristallpackung in der Aufsicht von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Chlormethoxyphenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22be**).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Kombination des *ortho*- bzw. *ortho,ortho'*-Substitutionsmusters an der *N*-Aryleinheit mit der doppelten Bromsubstitution in der 3- und 9-Position des BBTT-Grundgerüstes als erfolgreiches Konzept für eine ausgeprägte Planarisierung im Kristall

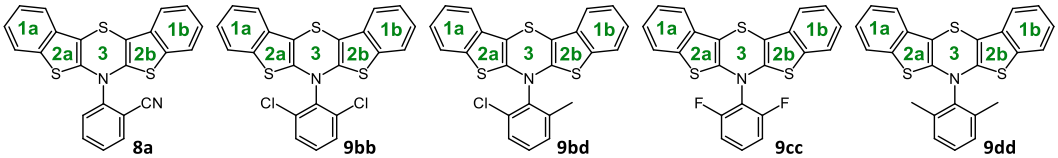
eingesetzt werden kann. Trotz der verschiedenen Substitutionsmuster der untersuchten Derivate von **22** sowie der unterschiedlichen Präsentation der asymmetrischen Einheiten werden für alle drei Derivate sehr stark planarisierte BBTT-Grundgerüste aufgefunden. Dadurch resultieren generell stark vergrößerte Faltungs- und *S-N-C*$_{Aryl}$-Winkel φ und β im Vergleich zu den berechneten Minimumstrukturen. Dies sollte sich vermutlich auch bei anderen Derivaten dieser Substanzklasse in einem vergleichbaren Ausmaß präsentieren, obwohl an dieser Stelle aufgrund der geringen Anzahl der untersuchten Derivate kein eindeutiges Urteil darüber gefällt werden kann. Weiterhin zeigen die drei untersuchten BBTT von **22** erneut gemeinschaftlich die *N-intra*-Konformation auf. Dies liegt erneut in der ausgeprägten sterischen Repulsion zwischen den beiden Flügeln des BBTT-Grundgerüstes und den *ortho(,ortho')*-Substituenten der *N*-Aryleinheit begründet. Zudem offenbart das Auftreten des Co-Kristalls beider möglichen *N-intra*-Konformere für das heterogene *ortho,ortho'*-Substitutionsmuster von **22be** erneut, dass ein schneller *N-intra-intra*-Konformerenwechsel in Lösung gegeben sein sollte. Dabei indizieren quantenchemische Rechnungen erneut eine stattfindende Ringinversion über einen planaren Übergangszustand, da eine geringe freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_A^{\neq}$ und hohe zugehörige Geschwindigkeitskonstante k postuliert wird. Dabei präsentiert sich für die drei untersuchten BBTT von **22** eine starke Annäherung im Kristall in Form von planaren treppenartigen Unterstrukturen. Die Ebenenabstände liegen bei 3.48-3.76 Å. Zudem ist die Überlappung der BBTT-Grundgerüste benachbarter Einzelmoleküle und zumeist auch die Planarität gegenüber den untersuchten Derivaten von **8** und **9** gesteigert. Dies könnte zu noch effizienteren OSC mit gesteigerten Ladungsträgerbeweglichkeiten μ führen. Es sollte erneut eine nennenswerte elektronische Kopplung und damit auch ein ausreichendes Transferintegral V durch die räumliche Annäherung der π-Systeme gegeben sein. Zudem sollte die starke Planarisierung eine Reduktion der Reorganisationsenergie λ_{reorg} erzielen. Dabei soll für eine tiefergehende Erklärung dessen auf die vorangegangene Diskussion in Kapitel 3.4.3.2 verwiesen werden.

3.4.3.5 NICS-Rechnungen zur Antiaromatizität der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-(3,9-dibrom-)BBTT

Hinsichtlich der erhaltenen Kristallstrukturen weist das Maß der Planarisierung für einige Derivate auf eine mögliche, durch den Kristallverband erzwungene, Antiaromatizität hin. Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, resultiert eine Faltung der anellierten 1,4-Thiazine in einer *butterfly*-Struktur durch ihre 4n-π-Elektronenanzahl, um eine energetisch ungünstige Antiaromatizität zu umgehen. Formal wäre dabei wäre das 1,4-Thiazin durch seine 8-π-Elektronen der Ring mit dem antiaromatischen Charakter. Um eine Idee zu bekommen, ob die gewonnenen BBTT in ihrer kristallinen Form möglicherweise als antiaromatisch eingestuft werden können, sollten zur Einschätzung NICS$_{iso}$-Berechnungen (NICS$_{iso}$(0)- und NICS$_{iso}$(1)-Werte) angefertigt werden. Zum Verständnis der zugrundeliegenden Methoden wird auf Kapitel 3.1.4 verwiesen. Es wurden die folgenden Derivate aufgrund ihrer stark vergrößerten

Faltungswinkel φ von über 177° als mögliche Kandidaten bestimmt: **8a**, **9bb**, **9bd**, **9cc**, **9dd**, **22d**, **22be** und **22ee**. Die der Kristallstruktur extrahierten Koordinaten wurden als zugrundeliegende Geometrie genutzt und mittels GIAO-Methode untersucht (B3LYP/6-311+G**). Die Ergebnisse sind für die untersuchten BBTT von **8** und **9** in Tabelle 28 und für die BBTT **22** in Tabelle 29 festgehalten. Die Berechnung indiziert das Auftreten diatroper Ringströme und somit einen aromatischen Charakter für alle anellierten Benzo[*b*]thiophene. Die Geisteratome werden durch die diatropen Ringströme abgeschirmt und weisen dadurch negative $NICS_{iso}$-Werte auf, da das lokale Magnetfeld dem äußeren Magnetfeld entgegengerichtet ist. Für die zentralen 1,4-Thiazinringe wurden mittels positiver $NICS_{iso}$-Werte jedoch für alle untersuchten Derivate paratrope Ringströme und damit antiaromatischer Charakter nachgewiesen. Wie Schneeweis schon feststellte, könnte dieses Phänomen auch auftreten, weil das zentrale Geisteratom 3 im 1,4-Thiazin gleichzeitig im äußeren Ringstrom der anellierten aromatischen Thiophene liegt. Bedingt dadurch würden die entsprechenden positiven $NICS_{iso}$-Werte ebenso erklärbar werden. Um dies auszuschließen, kann eine Betrachtung eines Testsystems erfolgen, in welchem die untersuchte Geometrie der Kristallstruktur und Geisteratome identisch ist, aber das Stickstoff- und Schwefelatom des zentralen 1,4-Thiazinrings entfernt werden. Eine erneute Betrachtung mittels GIAO-Methode ergibt ebenso positive $NICS_{iso}$-Werte für das zentrale Geisteratom. Diese $NICS_{iso}$-Werte sind jedoch signifikant geringer. Dementsprechend können die positiven $NICS_{iso}$-Werte klar auf einen paratropen Ringstrom des 1,4-Thiazins zurückgeführt werden. Es handelt sich also bei diesen BBTT **8a**, **9bb**, **9bd**, **9cc**, **9dd**, **22d**, **22be** und **22ee** im Kristallverband um anellierte 1,4-Thiazine mit antiaromatischem Charakter.

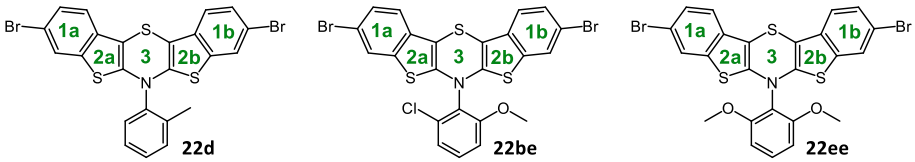
Tabelle 28: Quantenchemisch berechnete NICS-Werte der annähernd planarisierten BBTT **8a**, **9bb**, **9bd**, **9cc** und **9dd** (B3LYP/6-311+G**). Die Geisteratome befinden sich jeweils im Zentrum der zugeordneten Ringe 1-3.



Ring	$NICS_{iso}$(0/+1/−1)						Ringstrom (Aromatizität)
	8a	**9bb**	**9bd**		**9cc**	**9dd**	
1a	−8.41/ −10.23/ −10.22	−8.37/ −10.31/ −10.25	−8.53/−10.28/ −10.27 (Konformer I)	−8.54/−10.29/ −10.34 (Konformer II)	−8.56/ −10.47/ −10.36	−8.59/ −10.29/ −10.38	diatrop (aromatisch)
1b	−8.60/ −10.42/ −10.25	−8.53/ −10.43/ −10.37	−8.64/−10.43/ −10.36 (Konformer I)	−8.63/−10.41/ −10.35 (Konformer II)	−8.34/ −10.20/ −10.32	−8.39/ −10.22/ −10.17	diatrop (aromatisch)

2a	–9.16/ –6.95/ –7.07	–9.74/ –7.64/ –7.63	–9.34/–7.29/ –7.17 (Konformer I)	–9.48/–7.27/ –7.25 (Konformer II)	–9.20/ –6.67/ –7.06	–8.93/ –7.12/ –7.36	diatrop (aromatisch)
2b	–9.18/ –7.03/ –7.47	–9.57/ –7.56/ –7.56	–9.47/–7.62/ –7.41 (Konformer I)	–9.29/–7.53/ –7.29 (Konformer II)	–9.14/ –6.90/ –7.32	–9.20/ –7.06/ –7.02	diatrop (aromatisch)
3	7.05/ 6.42/ 6.37	7.17/ 6.49/ 6.65	7.32/6.70/6.66 (Konformer I)	7.35/6.84/6.56 (Konformer II)	7.00/6.30 /6.64	7.60/6.85 /6.95	paratrop (antiaromatisch)

Tabelle 29: Quantenchemisch berechnete NICS-Werte der annähernd planarisierten BBTT **22d**, **22be** und **22ee** (B3LYP/6-311+G**). Die Geisteratome befinden sich jeweils im Zentrum der zugeordneten Ringe 1-3.



Ring	**NICS$_{iso}$(0/+1/–1)**					**Ringstrom (Aromatizität)**
	22d		**22be**		**22ee**	
1a	–8.87/–9.71/ –9.78 (Konformer I)	–8.91/–10.09/ –9.88 (Konformer II)	–9.63/–7.50/ –7.54 (Konformer I)	–9.39/–7.62/ –7.48 (Konformer II)	–8.91/–9.58/ –9.68	diatrop (aromatisch)
1b	–8.67/–9.39/ –9.93 (Konformer I)	–8.78/–9.83/ –9.73 (Konformer II)	–9.39/–7.48/ –7.62 (Konformer I)	–9.63/–7.53/ –7.49 (Konformer II)	–8.91/–9.68/ –9.59	diatrop (aromatisch)
2a	–9.16/–6.95/ –7.13 (Konformer I)	–9.34/–7.27/ –6.76 (Konformer II)	–8.94/–9.60/ –9.76 (Konformer I)	–8.89/–9.60/ –9.74 (Konformer II)	–9.55/–7.74/ –7.73	diatrop (aromatisch)
2b	–9.66/–6.97/ –7.13 (Konformer I)	–9.47/–7.27/ –6.68 (Konformer II)	–8.89/–9.73/ –9.60 (Konformer I)	–8.94/–9.76/ –9.60 (Konformer II)	–9.54/–7.72/ –7.74	diatrop (aromatisch)
3	6.84/6.27/6.22 (Konformer I)	7.06/6.47/6.21 (Konformer II)	7.94/7.18/ 7.12 (Konformer I)	7.94/7.11/ 7.18 (Konformer II)	7.93/7.10/7.10	paratrop (antiaromatisch)

Wie in Kapitel 3.1.4 angeführt, stellen diese NICS$_{iso}$-Werte die gemittelten verschiedenen Tensorkomponenten der magnetischen Abschirmung als Wert der isotropen Abschirmung da. Für eine

tiefergehende Betrachtung der Antiaromatizität des zentralen 1,4-Thiazins wurde die $NICS_{zz}$-Komponente isoliert sowie eine Auftragung der $NICS_{iso}$-Komponente mit den durch Aufspaltung erhaltenen $NICS_{in\text{-}plane}$- und $NICS_{out\text{-}of\text{-}plane}$-Beiträgen nach Stanger ergänzt. Dabei wurden einzig die zentralen 1,4-Thiazinringe betrachtet. Die berechneten Ergebnisse präsentieren Uniformität für alle untersuchten Derivate von **8**, **9** und **22**, sodass beispielhaft nur **8a** tabellarisch (Tabelle 30) bzw. **8a** und **9dd** graphisch (Abbildung 61) wiedergegeben werden.

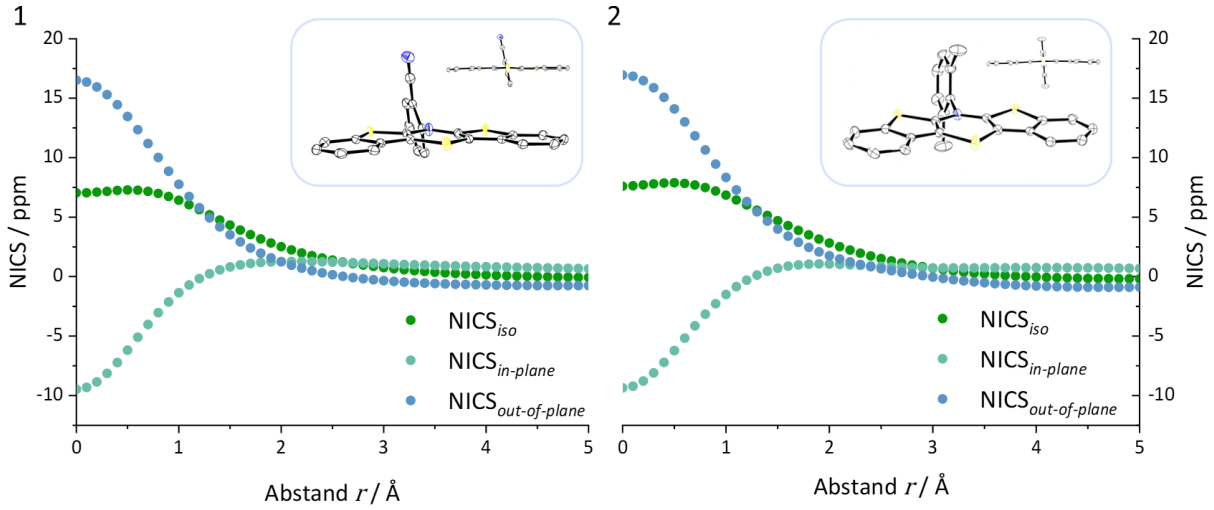
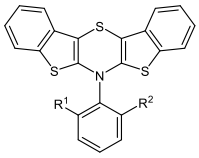


Abbildung 61: Beispielhafte graphische Auftragung der $NICS_{iso}$-Werte, jeweils anteilig aufgespalten in die $NICS_{in\text{-}plane}$- und $NICS_{out\text{-}of\text{-}plane}$-Beiträge, gegen den Abstand r des Geisteratoms vom Zentrum des zentralen 1,4-Thiazinrings sowie die Seiten- und Frontalansicht der zugrundeliegenden Geometrie der Kristallstruktur (blauer Kasten) (B3LYP/6-311+G**): *anti-anti-N-ortho*-Cyanophenyl-BBTT (**8a**) (1), *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dimethylphenyl-BBTT (**9dd**) (2).

Tabelle 30: Berechnete $NICS_{iso}$-, $NICS_{zz}$-, $NICS_{in\text{-}plane}$- und $NICS_{out\text{-}of\text{-}plane}$-Werte mit den zugrundeliegenden Tensorkomponenten (σ) bei verschiedenen Abständen zur Ringebene r exemplarisch gezeigt am *anti-anti-N-ortho*-Cyanophenyl-BBTT (**8a**) (B3LYP/6-311+G**).



	Abstand zur Ringebene r / Å	**$NICS_{zz}$**	**$NICS_{iso}$**	**$NICS_{in\text{-}plane}$ (σ_{xx} / σ_{yy})**	**$NICS_{out\text{-}of\text{-}plane}$ (σ_{zz})**
8a (R^1 = H, R^2 = CN)	0.0	49.6	7.05	–9.47 (10.9/17.5)	16.5 (–49.6)
	1.0	23.3	6.42	–1.35 (–0.08/4.13)	7.76 (–23.3)
	3.0	–1.01	0.75	1.09 (–2.62/–0.64)	–0.34 (1.01)
	5.0	–2.24	–0.07	0.67 (–1.44/–0.58)	–0.75 (2.24)

Erwartungsgemäß zeigen sich positivere $NICS_{zz}$-Werte verglichen zu den $NICS_{iso}$-Werten, was den paratropen Ringstrom im zentralen 1,4-Thiazin zunehmend unterstreicht. Im direkten Ringzentrum sind die $NICS_{zz}$-Werte am größten und fallen mit steigendem Abstand r. Dies liegt an der Lokalisierung der π-Elektronen des paratropen Ringstroms nahe am σ-Gerüst, da die p-Orbitale im Bereich von 0.0-1.0 Å die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons aufweisen. Abbildung 61 illustriert die erfolgreiche Klassifizierung eines paratropen Ringstroms und damit einen antiaromatischen

Charakter für das zentrale 1,4-Thiazin nach Stanger. Es können dabei sowohl ein aromatischer als auch ein nicht-aromatischer Charakter aufgrund des Kurvenverlaufs ausgeschlossen werden. Im Kurvenverlauf bestimmt die $NICS_{out\text{-}of\text{-}plane}$-Komponente hauptteilig die $NICS_{iso}$-Werte, welche zudem signifikant positiv sind. Weiterhin werden die Extrema der $NICS_{iso}$-, $NICS_{in\text{-}plane}$- und $NICS_{out\text{-}of\text{-}plane}$-Werte für die Geisteratome in der Ringebene erhalten, wobei sich die Kurvenverläufe mit steigendem Abstand r null annähern.

3.4.4 (Opto)elektronische Eigenschaften der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-(3,9-dibrom-)BBTT

3.4.4.1 Elektrochemische Eigenschaften der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-(3,9-dibrom-)BBTT

Die elektrochemischen Eigenschaften der BBTT wurden durch Cyclovoltammetrie untersucht. Hierbei wird zum Verständnis der Methodik auf Kapitel 3.1.2 verwiesen. Zuerst werden die BBTT **8** mit nur einem *ortho*-Substituenten an der *N*-Aryleinheit betrachtet, die erwartungsgemäß ein zweifach reversibles Redoxverhalten mit zwei klar getrennten Redoxprozessen von jeweils Ein-Elektronenübergängen zeigen (Abbildung 62, Tabelle 31).

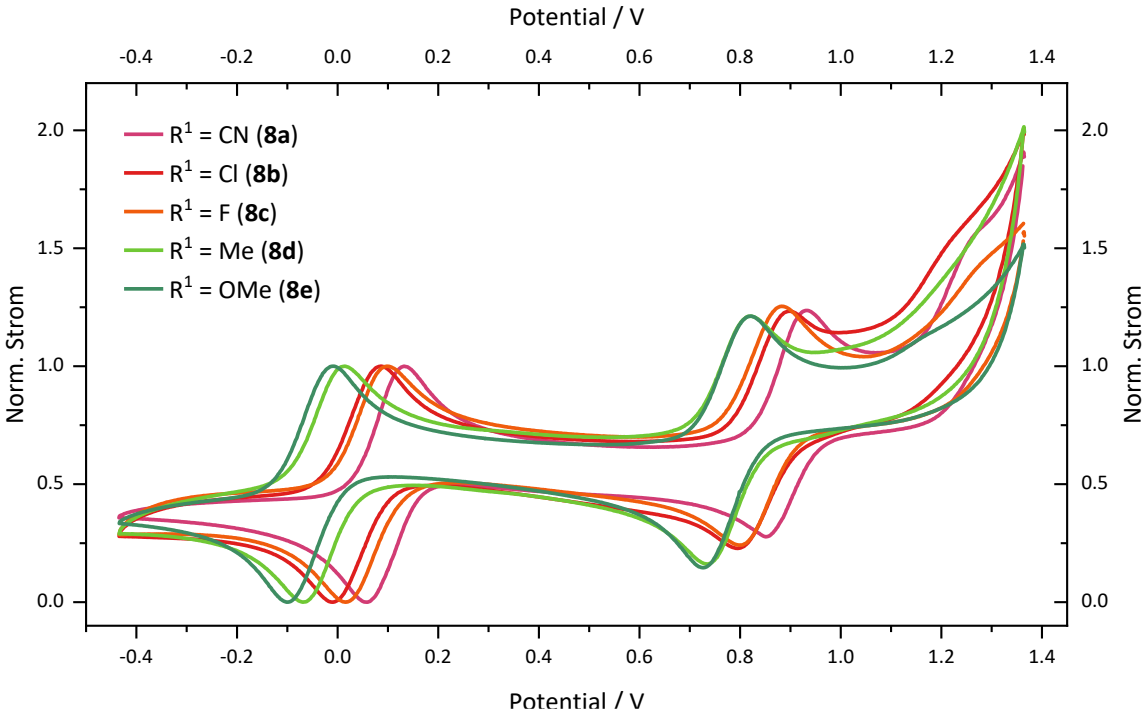
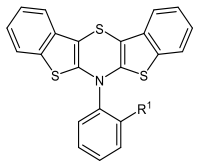


Abbildung 62: Cyclovoltammogramme der *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**) (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF_6], ν = 0.10 V s^{-1}, Pt-Arbeits- und Gegenelektrode, Ag/AgCl (3 M)-Referenzelektrode, referenziert mittels DMFc/DMFc$^{\bullet+}$, Potential vs. Fc/Fc$^{\bullet+}$ = 0.00 V).

Die BBTT **8** können somit analog zu den Phenothiazinen dem mehrstufigen Redoxsystem nach Weitz-Typ zugeordnet werden.[74] Neben einer chemischen Reversibilität weisen sie auch eine elektrochemische Reversibilität auf, was die Korrelationen der Spitzenpotentiale E_{pa} und E_{pk} gegen die Wurzel der

Spannungsvorschubgeschwindigkeiten $v^{1/2}$ belegen. Die Differenzen der Spitzenpotentiale ΔE_p liegen ebenfalls im gleichen Potentialbereich wie für Ferrocen und Decamethylferrocen. Zudem ergibt die Auftragung der Spitzenströme I_{pa} und I_{pk} gegen die Wurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ die geforderte Linearität, wodurch eine freie Diffusion der Redoxspezies anzunehmen ist sowie das elektrochemisch reversible Verhalten der BBTT weiterhin untermauert wird. Die BBTT **8** weisen somit Nernst-Verhalten auf.

Tabelle 31: Elektrochemische Daten der *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**) und von **7** (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, Potential vs. $Fc/Fc^{\bullet+}$ = 0.00 V).



	$E_0^{0/+1a}$ / mV	$E_0^{+1/+2a}$ / mV	$E_0^{0/+1b}$ / mV	$E_0^{+1/+2b}$ / mV	K_{Sem}	E_{HOMO} / eV	E_{SOMO} / eV
R^1 = CN (**8a**)	115	895	119	906	$1.65 \cdot 10^{13}$	−4.92	−5.70
R^1 = Cl (**8b**)	20	828	33	840	$4.42 \cdot 10^{13}$	−4.82	−5.62
R^1 = F (**8c**)	49	848	58	865	$3.44 \cdot 10^{13}$	−4.85	−5.65
R^1 = H (**7**)[53]	−22	734	−18	742	$7.61 \cdot 10^{12}$	−4.78	−5.54
R^1 = Me (**8d**)	−29	766	−23	771	$2.92 \cdot 10^{13}$	−4.77	−5.57
R^1 = OMe (**8e**)	−69	748	−63	761	$6.97 \cdot 10^{13}$	−4.73	−5.55

[a]Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei v = 0.10, 0.25, 0.50, 1.0 V s^{-1} auf v = 0.00 V s^{-1}. [b]Redoxpotential der Messwerte bei v = 0.10 V s^{-1}.

Die experimentell bestimmten ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ liegen zwischen −69 und 115 mV. Sie sind folglich deutlich, um ∼ 200 mV, kathodisch verschoben in Relation zu vergleichbaren Phenothiazinen.[105] Verglichen zu dem als Referenzsubstanz genutzten *anti-anti-N*-Phenyl-BBTT (**7**) resultiert eine Donorsubstitution in einer kathodischen Verschiebung des ersten Redoxpotentials $E_0^{0/+1}$ sowie eine Acceptorsubstitution in einer anodischen Verschiebung. Dies ist erwartungsgemäß, da eine Erhöhung der Elektronendichte die Oxidation durch die Stabilisierung der positiven Ladung des entstehenden Radikalkations erleichtern sollte. Das Gegenteil trifft entsprechend für eine Erniedrigung der Elektronendichte durch Acceptorsubstitution zu. Dies wurde für die entsprechenden *anti-anti-N-para*-substituierten-Phenyl-BBTT (**3**) bereits identifiziert. Im Vergleich zu den *anti-anti-N-para*-substituierten-Phenyl-BBTT (**3**) liegen die ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ der entsprechenden *ortho*-Analoga **8** generell in derselben Größenordnung. Sie zeigen aber bei gleichbleibendem Substituenten eine stärkere Verschiebung des ersten Redoxpotentials $E_0^{0/+1}$ einhergehend mit diesem Konstitutionswechsel von einer *para*- zur *ortho*-Verknüpfung. Dies wird erklärbar, wenn die berechneten

Geometrien der BBTT berücksichtigt werden. Quantenchemische Berechnungen der Minimumstrukturen decken verringerte Bindungslängen zwischen dem Substituenten und dem anbindenden Kohlenstoffatom beim Wechsel vom *para*- zum *ortho*-Verknüpfungsmuster auf (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2). Folglich führt dies zu einer Verstärkung des induktiven sowie mesomeren Effektes des Substituenten in der *ortho*-Position und somit ebenso zu einer stärkeren Stabilisierung bzw. Destabilisierung der positiven Ladung des Radikalkations. Dieses Konzept kann weiterhin herangezogen werden, um den Einfluss der Halogensubstituenten untereinander zu diskutieren. Für die *para*-substituierten Derivate **3** findet eine kathodische Verschiebung des ersten Redoxpotentials $E_0^{0/+1}$ beim Wechsel vom Chlor- zum Fluorsubstituenten statt. Für die *ortho*-substituierten Derivate **8b** und **8c** hingegen ist eine entgegengesetzte Reihung der ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ auffindbar. Um dies zu beleuchten, soll zuerst ein gängiges Konzept zur Analyse des Substituenteneffekts betrachtet werden. Für *para*-dekorierte BBTT **3** tritt eine Korrelation der Redoxpotentiale E_0 mit den sogenannten Hammett-Parametern σ_p auf, woraus eine lineare Korrelation unter Aufdecken der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen entspringt.[25] Dieses Konzept basiert einzig auf dem elektronischen Einfluss des Substituenten, welcher im entsprechenden Hammett-Parameter σ_p eingefasst ist.[106] Eine Korrelation mit *ortho*-substituierten Systemen mit diesen Hammett-Parametern σ_p darf nicht erfolgen, da neben der elektronischen Komponente ebenso eine nennenswerte sterische Komponente zum Tragen kommt. Deshalb etablierten beispielsweise Taft sowie Tomoko und Toshio in Anlehnung an diese Hammett-Parameter σ_p neue Parameter, die diese sterische Komponente berücksichtigen.[107] Für die *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**) ergibt sich jedoch trotzdem keine ausreichend gute Korrelation der ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ mit diesen neuen Parametern. Um trotzdem eine Erklärung für die Substituenteneffekte der Halogene zu finden, wurde sich den Grundlagen des Konzepts von Hammett beholfen. Dort ist der Hammett-Parameter σ_p definiert als die Summe der Anteile einer induktiven σ-Gerüstkomponente (σ_I) und mesomeren Resonanzkomponente durch π-Orbitalüberlappung (σ_R). Dabei überwiegt bei den beiden Halogensubstituenten, dem Chlor- und dem Fluorsubstituenten, jeweils der induktive Anteil gegenüber dem mesomeren Anteil.[106,108] Dieser induktive Effekt entzieht dem System aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz des Chlor- bzw. Fluorsubstituenten zum angeknüpften Kohlenstoffatom Elektronendichte, wohingegen der schwächere mesomere Effekt durch die freien p-Elektronenpaare dieser Halogene Elektronendichte spendet. Die unterschiedliche Reihung der ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ der Chlor- und Fluor-substituierten Derivate **8b** und **8c** durch den Konstitutionswechsel deutet darauf hin, dass durch die Bindungslängenerniedrigung beim Fluorderivat **8c** der dominierende induktive Effekt deutlich mehr verstärkt wird als beim Chlorderivat **8b**. Dies könnte durch eine stärkere Bindungslängenerniedrigung für das Fluorderivat **8c** gegenüber dem Chlorderivat **8b** erklärbar werden. Die absoluten und prozentualen Erniedrigungen der Bindungslängen liegen

jedoch für beide Substituenten in einer ähnlichen Größenordnung. Es ist dementsprechend kein Trend ableitbar, der dies erklärbar macht. Als weitere Begründung, warum der induktive Effekt für den Fluorsubstituenten trotzdem scheinbar mehr verstärkt wird als für den Chlorsubstituenten, können die unterschiedlichen Elektronegativitäten angeben werden. Dies basiert darauf, dass der induktive Effekt einzig auf der Elektronegativität fußt.[41,109] Die starke Elektronegativität des Fluoratoms sollte bei einer gleichsamen Bindungslängenerniedrigung einen stärkeren Einfluss auf den induktiven elektronenziehenden Effekt haben, als beim deutlich weniger elektronegativen Chloratom. Dabei liegt die Elektronegativität von Fluor mit 3.98 nach Pauling und mit 4.19 nach Allen ungefähr 1.5-1.3-mal so hoch wie die von Chlor mit 3.16 nach Pauling und mit 2.87 nach Allen. Die Differenz zum Kohlenstoff mit einer Elektronegativität mit 2.55 nach Pauling und 2.45 nach Allen und damit die Polarität der Bindung ist für die Fluor-Kohlenstoffbindung deutlich erhöht.[100] Hinsichtlich des mesomeren Effekts hingegen hat die Elektronegativität keinen Einfluss, da dieser einzig die Folge der p-Orbitalüberlappung als Resonanz darstellt.[109,110] Trotzdem sollte eine Verstärkung des mesomeren elektronenspendenden Effekts durch stärkere Überlappung der p-Orbitale bei Bindungslängenverkürzung auftreten. Da bei Halogenen jedoch der induktive dem mesomeren Effekt überwiegt, widerspricht dies der gebildeten These nicht. Die stärkere Erhöhung des induktiven elektronenziehenden Effekts für den Fluor- im Vergleich zum Chlorsubstituenten stellt somit eine mögliche Erklärung für die geänderte Reihung der Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ der Derivate **8b** und **8c** dar, welche sich durch den Konstitutionswechsel von der *para*- zur *ortho*-Position ergibt. Weiterhin tritt grundsätzlich eine anodische Verschiebung aller zweiten Redoxpotentiale $E_0^{+1/+2}$ für die BBTT **8** auf, was wiederum mit der Erhöhung der Semichinonbildungskonstanten K_{Sem} um bis zu zwei Größenordnungen verglichen zu ihren *para*-Analoga **3** korreliert. Dabei kommt es zu einer Verschiebung von ~ 70 mV durch den Wechsel des Konstitutionsmusters von der *para*- zur *ortho*-Verknüpfung.[53] Weiterhin verschiebt sich das zweite Redoxpotential $E_0^{+1/+2}$ analog zum ersten Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ mit selbiger Begründung in Abhängigkeit von der Donor- bzw. Acceptoridentität kathodisch bzw. anodisch.

Für die *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) wurde ebenfalls ein zweistufiges Redoxsystem nach Weitz-Typ mit zwei getrennten Ein-Elektronenübergängen cyclovoltammetrisch bestimmt. Eine chemische Reversibilität dieser Redoxprozesse liegt vor. Zudem tritt eine Kategorisierung mit einem elektrochemisch reversiblen Nernst-Verhalten auf. Hinsichtlich der Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$ können die gleichen Trends wie für die *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**) beobachtet werden. Die Donor- bw. Acceptorsubstitution führt entsprechend ihrer elektronischen Natur hierbei ebenso zu einer kathodischen bzw. anodischen Verschiebung der Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$. Das Einbringen eines zweiten Substituenten mittels der *ortho,ortho'*-Difunktionalisierung resultiert erwartungsgemäß in einer stärkeren Verschiebung der Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$ gegenüber der Monosubstitution. Auch tritt erneut eine stärker

anodische Verschiebung der Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$ durch einen Fluor- gegenüber einem Chlorsubstituenten auf. Dies kann wieder über die Änderung der Bindungslängen durch den Konstitutionswechsel und der Elektronegativitätsdifferenzen von Fluor und Chlor erklärt werden. Die ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ liegen erneut in derselben Größenordnung wie die ihrer *para*-Analoga **3**. Für das zweite Redoxpotential $E_0^{+1/+2}$ wird eine generelle anodische Verschiebung von ~ 70 mV gegenüber den *N-ortho*-Analoga **8** bestimmt, wodurch nochmals um bis zu zwei Größenordnungen vergrößerte Semichinonbildungskonstanten K_{sem} resultieren.[53]

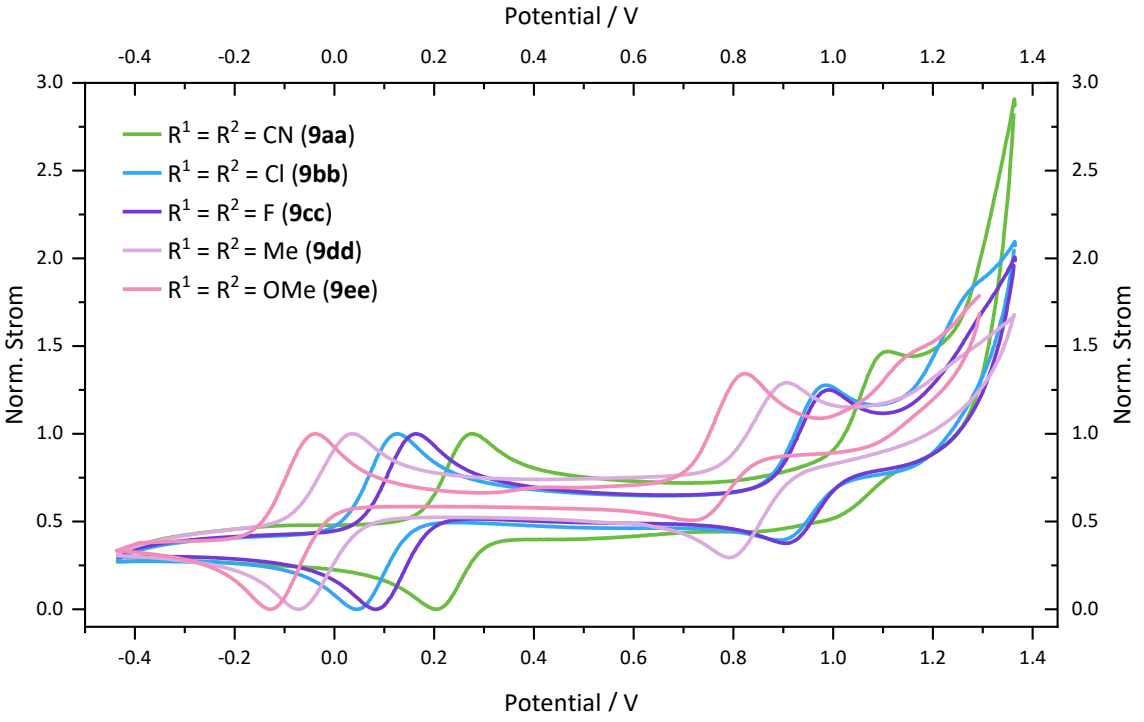
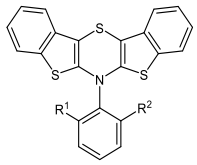


Abbildung 63: Cyclovoltammogramme ausgewählter *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF$_6$], v = 0.10 V s^{-1}, Pt-Arbeits- und Gegenelektrode, Ag/AgCl (3 M)-Referenzelektrode, referenziert mittels DMFc/DMFc$^{\bullet+}$, Potential vs. Fc/Fc$^{\bullet+}$ = 0.00 V).

Tabelle 32: Elektrochemische Daten der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, Potential vs. Fc/Fc$^{\bullet+}$ = 0.00 V).



	$E_0^{0/+1_a}$ / mV	$E_0^{+1/+2_a}$ / mV	$E_0^{0/+1_b}$ / mV	$E_0^{+1/+2_b}$ / mV	K_{Sem}	E_{HOMO} / eV	E_{SOMO} / eV
R^1 = R^2 = CN (**9aa**)	261	1066	256	1073	$4.41 \cdot 10^{13}$	–5.06	–5.87
R^1 = CN, R^2 = Cl (**9ab**)	156	1014	156	1019	$3.47 \cdot 10^{14}$	–4.96	–5.81
R^1 = CN, R^2 = F (**9ac**)	182	1006	185	1014	$9.12 \cdot 10^{13}$	–4.98	–5.81
R^1 = CN, R^2 = Me (**9ad**)	100	952	102	956	$2.72 \cdot 10^{14}$	–4.90	–5.75
R^1 = CN, R^2 = OMe (**9ae**)	66	925	81	948	$3.61 \cdot 10^{14}$	–4.87	–5.72

$R^1 = R^2$ = Cl (**9bb**)	83	926	93	951	$1.92 \cdot 10^{14}$	−4.88	−5.73
R^1 = Cl, R^2 = F (**9bc**)	108	940	111	954	$1.24 \cdot 10^{14}$	−4.91	−5.74
R^1 = Cl, R^2 = Me (**9bd**)	28	882	31	894	$2.90 \cdot 10^{14}$	−4.83	−5.68
R^1 = Cl, R^2 = OMe (**9be**)	7	871	6	874	$4.48 \cdot 10^{14}$	−4.81	−5.67
$R^1 = R^2$ = F (**9cc**)	139	946	143	982	$4.81 \cdot 10^{13}$	−4.94	−5.75
R^1 = F, R^2 = Me (**9cd**)	51	875	56	893	$9.16 \cdot 10^{13}$	−4.85	−5.68
R^1 = F, R^2 = OMe (**9ce**)	12	860	15	873	$2.35 \cdot 10^{14}$	−4.81	−5.66
$R^1 = R^2$ = Me (**9dd**)	−46	819	−35	835	$4.57 \cdot 10^{14}$	−4.75	−5.62
R^1 = Me, R^2 = OMe (**9de**)	−61	804	−56	818	$4.59 \cdot 10^{14}$	−4.74	−5.60
$R^1 = R^2$ = OMe (**9ee**)	−97	789	−89	787	$1.05 \cdot 10^{15}$	−4.70	−5.59

[a]Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei v = 0.10, 0.25, 0.50, 1.0 V s^{-1} auf v = 0.00 V s^{-1}. [b]Redoxpotential der Messwerte bei v = 0.10 V s^{-1}.

Zum tiefergehenden Verständnis des Einflusses der Änderung des Substitutionsmusters im Sinne einer *ortho*- bzw. *ortho,ortho'*- Funktionalisierung sollte überprüft werden, ob der Einfluss auf die Lage der Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$ gleichermaßen additiv ist oder ob die Mono- und Difunktionalisierung hinsichtlich der Stärke ihres Einflusses variieren. Dazu wurden die Redoxpotentiale $E_{0,ber.}^{0/+1}$ oder $E_{0,ber.}^{+1/+2}$ der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) mithilfe der Differenzen der experimentellen Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$ von *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**) und *anti-anti-N*-Phenyl-BBTT (**7**) postuliert. Die Redoxpotentiale $E_{0,ber}^{0/+1}$ und $E_{0,ber}^{+1/+2}$ von **9** ergeben sich aus der Addition des jeweiligen experimentellen Redoxpotentials $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$ von **7** und den beiden Potentialdifferenzen zugehörig zu den jeweiligen Substituenten R^1 und R^2. Letztere ergeben sich als Potentialdifferenz der experimentellen Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$ des BBTT **8** mit den entsprechenden R^1- bzw. R^2-Substituenten an der *N*-Aryleinheit und **7** (Gleichung 12).

$$E_{0,ber} = E_{0,\mathbf{7}(H,H)} + \Delta E_{0,\mathbf{8}\,(R1)-\mathbf{7}(H,H)} + \Delta E_{0,\mathbf{8}\,(R2)-\mathbf{7}(H,H)} \qquad \text{Gleichung 12}$$

Mit $E_{0,\mathbf{7}(H,H)}$ = absolutes experimentell bestimmtes Redoxpotential des *anti-anti-N*-Phenyl-BBTT (**7**), $\Delta E_{0,\mathbf{8}\,(R1)-\mathbf{7}(H,H)}$ = Unterschied der absoluten experimentell bestimmten Redoxpotentiale des jeweiligen *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT **8a-e** mit dem *ortho*-Substituenten R^1 und **7** und $\Delta E_{0,\mathbf{8}\,(R2)-\mathbf{7}(H,H)}$ = Unterschied der absoluten experimentell bestimmten Redoxpotentiale des jeweiligen *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT **8a-e** mit dem *ortho*-Substituenten R^2 und **7**

Die Auftragung der berechneten Redoxpotentiale $E_{0,ber}^{0/+1}$ und $E_{0,ber}^{+1/+2}$ gegen die experimentellen Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$ der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) resultiert in einer guten Korrelation (Abbildung 64, r^2 = 0.992 und 0.973). Der Einfluss der Substituenten bei Mono- und Disubstitution kann somit als gleichermaßen additiv hinsichtlich der Lage

der Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ oder $E_0^{+1/+2}$ betrachtet werden. Der Gesamteinfluss der elektronischen und sterischen Komponenten kann dementsprechend bei Mono- und Disubstitution als gleichbleibend beschrieben werden, wobei die Einzelanteile abweichend verteilt sein könnten.

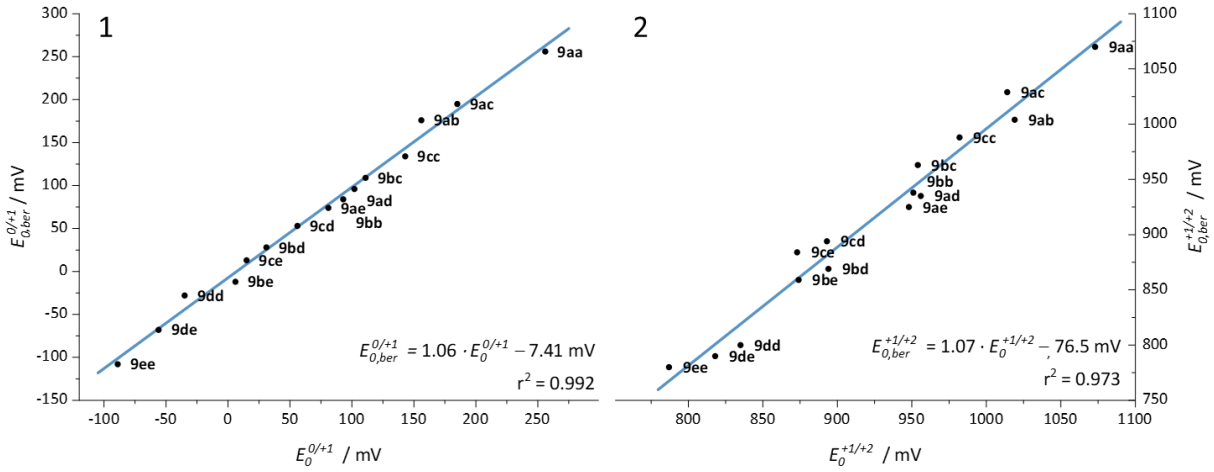
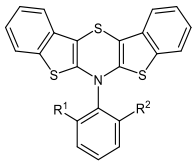
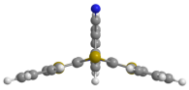
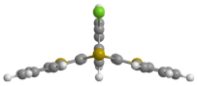
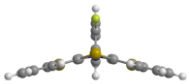
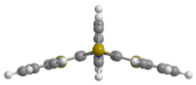
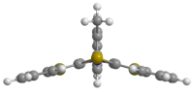
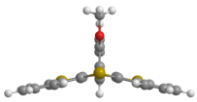
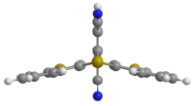
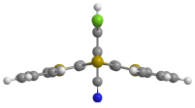


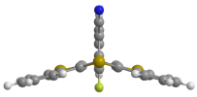
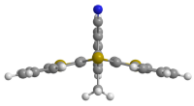
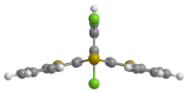
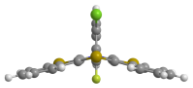
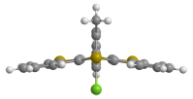
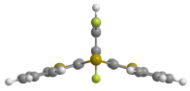
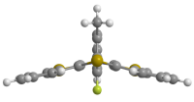
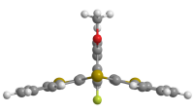
Abbildung 64: Lineare Korrelation zwischen den experimentell bestimmten Redoxpotentialen $E_0^{0/+1}$ (1) und $E_0^{+1/+2}$ (2) von **9** (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF$_6$], v = 0.10 V s^{-1}, Pt-Arbeits- und -Gegenelektrode, Ag/AgCl (3 M)-Referenzelektrode, referenziert mittels DMFc/DMFc$^{\bullet+}$, Potential vs. Fc/Fc$^{\bullet+}$ = 0.00 V) und den berechneten Redoxpotentialen $E_{0,ber}^{0/+1}$ und $E_{0,ber}^{+1/+2}$ von **9** nach Gleichung 12.

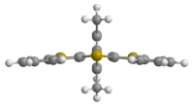
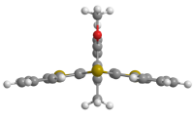
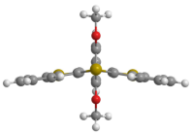
Dies war in erster Näherung nicht zu erwarten, da sich die Mono- und Disubstitution auf die Geometrie der BBTT hinsichtlich des Planarisierungsgrades deutlich verschieden auswirken (vgl. Kapitel 3.4.1). Während sich der Konstitutionswechsel von der *para*- zur *ortho*-Monosubstitution in einer nur geringen Geometrieänderung des BBTT widerspiegelt, führt der Wechsel von der Mono- zur Disubstitution in den *ortho*-Positionen zu einer starken Geometrieänderung. Es war daher einhergehend anzunehmen, dass sich die Elektronenstruktur beim Wechsel von der Mono- zur Disubstitution stärker ändert als beim Konstitutionswechsel. Diese These kann dementsprechend verworfen werden. Stattdessen scheint die Konstitutionsänderung gegenüber der Konformationsänderung die elektronische Struktur zu dominieren. Um die Elektronenstruktur der nativen Spezies mit dem ersten Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ in Bezug zu setzen, wurden die theoretischen HOMO-Energien E_{HOMO} mit den experimentellen Redoxpotentialen $E_0^{0/+1}$ korreliert (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2). Dies konnte vorangehend bereits erfolgreich für die *para*-substituierten Analoga **3** realisiert werden.[25] Die Korrelation erfolgte unter der Annahme, dass die *N-extra*-Konformere einen zu vernachlässigenden Anteil am Konformerengleichgewicht in Lösung einnehmen, weshalb nur die *N-intra*-Konformere berücksichtigt wurden. Die Korrelation höchster Güte resultiert unter der Berücksichtigung beider möglichen *N-intra*-Konformere für alle BBTT **8** und alle heterogen-substituierten BBTT von **9**. Die aufgetragenen HOMO-Energien E_{HOMO} wurden entsprechend des Verhältnisses der beiden *N-intra*Konformere bei T = 298 K berechnet. Dazu wurde unter Annahme der Boltzmann-Verteilung die Gleichgewichtskonstante $\boldsymbol{K}_{I \rightarrow II}$ herangezogen, die durch die freie Enthalpie der Umwandlung $\Delta G_{I \rightarrow II}$ der beiden *N-intra*-Konformere mittels Gleichung 11 erhalten wurde (vgl. Kapitel 3.4.1) (Tabelle 33).

Tabelle 33: DFT-berechnete Vorzugskonformation der *N-intra*-Konformere von **7**, **8** und **9** sowie zugehörige HOMO-Energien E_{HOMO} (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).



	Vorzugs-konformation	$\Delta G_{I \rightarrow II}$	$K_{I \rightarrow II}$	**Konformer I** E_{HOMO} **/ eV (Anteil / %)**	**Konformer II** E_{HOMO} **/ eV (Anteil / %)**	E_{HOMO} **/ eV**
R^1 = CN, R^2 = H (**8a**)	 Konformer II	0.331	0.572	–5.43 (36.4)	–5.20 (63.6)	–5.28
R^1 = Cl, R^2 = H (**8b**)	 Konformer II	0.556	0.391	–4.96 (28.1)	–5.12 (71.9)	–5.08
R^1 = F, R^2 = H (**8c**)	 Konformer II	0.899	0.219	–5.09 (18.0)	–5.15 (82.0)	–5.14
R^1 = R^2 = H (**7**)		–	–	–5.08 (100)	–	–5.08
R^1 = Me, R^2 = H (**8d**)	 Konformer II	0.092	0.857	–4.97 (46.1)	–5.06 (53.9)	–5.02
R^1 = OMe, R^2 = H (**8e**)	 Konformer II	0.267	0.637	–4.94 (38.9)	–5.02 (61.1)	–4.98
R^1 = R^2 = CN (**9aa**)		–	–	–5.34 (100)	–	–5.34
R^1 = CN, R^2 = Cl (**9ab**)	 Konformer II	0.168	0.753	–5.25 (42.9)	–5.30 (57.1)	–5.27

R^1 = CN, R^2 = F (**9ac**)	 Konformer I	–0.237	1.492	–5.24 (59.9)	–5.42 (40.1)	–5.31
R^1 = CN, R^2 = Me (**9ad**)	 Konformer I	–0.130	1.245	–5.09 (55.5)	–5.19 (44.5)	–5.13
R^1 = CN, R^2 = OMe (**9ae**)	 Konformer II	0.192	0.723	–5.06 (42.0)	–5.17 (58.0)	–5.12
R^1 = R^2 = Cl (**9bb**)		–	–	–5.17 (100)	–	–5.17
R^1 = Cl, R^2 = F (**9bc**)	 Konformer II	0.791	0.263	–5.31 (20.8)	–5.17 (79.2)	–5.20
R^1 = Cl, R^2 = Me (**9bd**)	 Konformer I	–0.239	1.496	–4.98 (59.9)	–5.01 (40.1)	–4.99
R^1 = Cl, R^2 = OMe (**9be**)	 Konformer II	0.114	0.824	–4.97 (45.2)	–4.95 (54.8)	–4.96
R^1 = R^2 = F (**9cc**)		–	–	–5.25 (100)	–	–5.25
R^1 = F, R^2 = Me (**9cd**)	 Konformer I	–	–	–5.09 (100)	– (–)[a]	–5.09
R^1 = F, R^2 = OMe (**9ce**)	 Konformer I	–0.242	1.504	–5.06 (60.1)	–5.02 (39.9)	–5.04

$R^1 = R^2$ = Me (**9dd**)		–	–	–4.88 (100)	–	–4.88
R^1 = Me, R^2 = OMe (**9de**)	 Konformer I	–0.532	2.458	–4.92 (71.1)	–4.93 (28.9)	–4.92
$R^1 = R^2$ = OMe (**9ee**)		–	–	–4.86 (100)	–	–4.86

[a]Für dieses Derivat konnte keine Vorzugskonformation des zweiten *N-intra*-Konformers gefunden werden, die einem Minimum auf der Potentialhyperfläche entspricht.

Die resultierende Auftragung der ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ gegen die berechneten HOMO-Energien E_{HOMO} zeigt eine nennenswert geringere Korrelation als für die *para*-substituierten-Derivate **3**. (Abbildung 65 , r^2 = 0.897 vs. 0.999).[25]

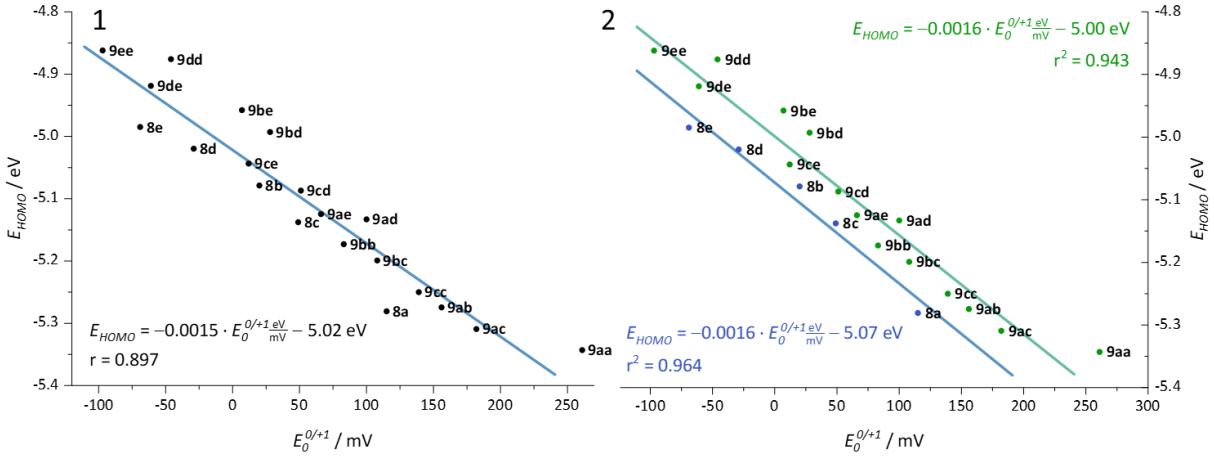
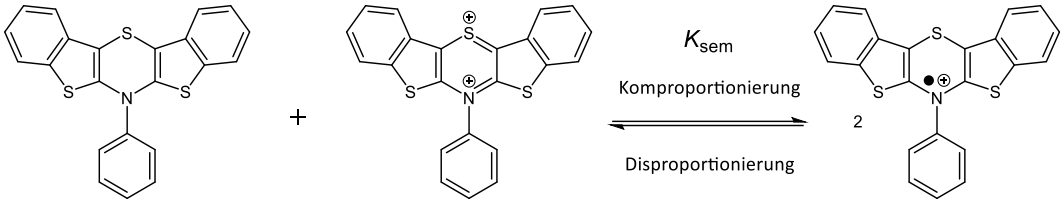


Abbildung 65: Lineare Korrelation zwischen den experimentell bestimmten Redoxpotentialen $E_0^{0/+1}$ von **8** und **9** (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF_6], v = 0.10 V s^{-1}, Pt-Arbeits- und -Gegenelektrode, Ag/AgCl (3 M)-Referenzelektrode, referenziert mittels DMFc/DMFc$^{\bullet+}$, Potential vs. Fc/Fc$^{\bullet+}$ = 0.00 V) und den quantenchemisch berechneten HOMO-Energien E_{HOMO} (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

Dies kann daraus resultieren, dass die HOMO-Energien E_{HOMO} faktisch eher mit den Ionisierungspotentialen IP als Eigenschaft der nativen Spezies korrelieren sollten, da diese einzig die Elektronik der nativen Spezies einschließen.[5,111] Die Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ hingegen hängen sowohl von der Elektronenstruktur der nativen Spezies als auch von der Elektronenstruktur der oxidierten Spezies ab. Dabei nimmt besonders die Stabilität der Radikalkationen Einfluss, welche für BBTT mit dem steigenden sterischen Anspruch des *N*-Arylsubstituenten vom *para*- über das *ortho*- zum *ortho,ortho'*-Substitutionsmuster inhärent zunimmt. Dementsprechend wird eine geringere Güte der Korrelation erklärbar. Eine getrennte Betrachtung der BBTT **8** und **9** resultiert daher in deutlich besseren Korrelationen (Abbildung 65, r^2 = 0.964 (**8**) und 0.943 (**9**)). Diese getrennten Korrelationen

sollten eine Vorhersage des ersten Redoxpotentials $E_0^{0/+1}$ durch quantenchemische Berechnungen der HOMO-Energien E_{HOMO} von entsprechenden BBTT mit einem *ortho*- bzw. *ortho,ortho'*-Substitutionsmuster ermöglichen. Um die Radikalstabilität näher zu untersuchen, wird die Semichinonbildungskonstante K_{Sem} betrachtet, welche die native und oxidierte Spezies gemeinsam einfasst. Diese wird als quantitatives Kriterium der thermodynamischen Radikalstabilität im mehrstufigen Redoxsystem als Gleichgewichtskonstante der Komproportionierung der nativen Spezies und des Dikations bzw. -anions zum Radikalkation bzw. -anion herangezogen (Schema 22).



Schema 22: Komproportionierung der nativen Spezies und des entsprechenden Dikations zum zugehörigen Radikalkation beispielhaft am *anti-anti-N*-Phenyl-BBTT (**7**).

Über Gleichung 13 kann diese Semichinonbildungskonstante K_{Sem} über die Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$ berechnet werden. Je stabiler das Radikalkation ist, desto weiter liegt das Gleichgewicht der Komproportionierung auf der Seite des Radikalkations. Resultierend nimmt die Semichinonbildungskonstante K_{Sem} zu.

$$K_{Sem} = 10^{\frac{(E_0^{+1/+2} - E_0^{0/+1}) \cdot F}{2.303 \cdot R \cdot T}} \qquad \text{Gleichung 13}$$

Mit $E_0^{+1/+2}$ = zweites Redoxpotential, $E_0^{0/+1}$ = erstes Redoxpotential, F = Faradaykonstante, R = ideale Gaskonstante und T = Temperatur

Das Ausbilden stabiler Radikalkationen führt zu einer Vergrößerung der Differenz der Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$, was sowohl aus der Erniedrigung des ersten Redoxspotentials $E_0^{0/+1}$ als auch der Erhöhung des zweiten Redoxpotentials $E_0^{+1/+2}$ resultieren kann. Für die untersuchten BBTT **8** und **9** wurde bereits festgehalten, dass die Größenordnung des ersten Redoxpotentials $E_0^{0/+1}$ konstant bleibt. Das zweite Redoxpotential $E_0^{+1/+2}$ hingegen tritt einhergehend mit der Änderung des Substitutionsmusters durch den Wechsel von einer *para*- über die *ortho*- zur *ortho,ortho'*-Funktionalisierung der *N*-Aryleinheit zunehmend anodisch verschoben auf. Folglich resultiert eine Vergrößerung der Semichinonbildungskonstanten K_{Sem} um jeweils bis zu zwei Größenordnungen. Ein Vergleich mit den verwandten Phenothiazinen kann aufgrund fehlender Literatur zu den Redoxpotentialen $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$ von *N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-Phenothiazinen nicht erfolgen. Die verwandten *syn-syn-N*-substituierten-Phenyl-DTT mit einem Chlorsubstituenten an der *N*-Aryleinheit präsentieren jedoch ebenso eine Zunahme der Semichinonbildungskonstante K_{Sem} um eine Größenordnung für den Konstitutionswechsel vom *para*- zum *ortho*-substituierten Derivat.[46] Eine quantenchemische Betrachtung der Minimumgeometrien der Radikalkationen kann als erstes Indiz herangezogen werden, um die relativen Radikalstabilitäten zu beleuchten (uB3LYP/6-311++G**,

IEFPCM CH_2Cl_2) (Abbildung 66). Erwartungsgemäß erfolgt eine gänzliche Planarisierung des BBTT-Grundgerüstes durch Monooxidation als Ergebnis des Wegfalls der antiaromatischen Elektronenkonfiguration (vgl. Kapitel 3.2). Die einhergehende unterschiedliche Orientierung der *para*- gegenüber den *ortho*-Substituenten kann für eine mögliche sterisch induzierte Stabilisierung der Radikalkationen in Betracht gezogen werden. Wie auch für die native Spezies erhofft, könnte der *ortho*-Substituent eine planare Fixierung des BBTT-Grundgerüstes mit einer einhergehenden Stabilisierung des Radikalkations mit dem steigenden sterischen Anspruch des Substitutionsmusters herbeiführen und so die steigenden relativen Radikalstabilitäten erklären.

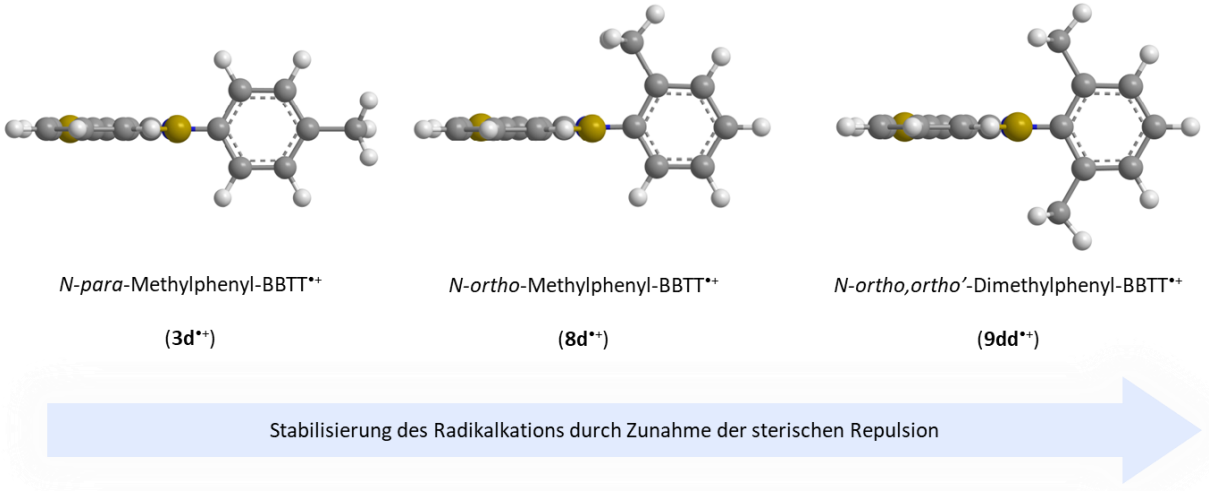


Abbildung 66: Minimumstrukturen der Radikalkationen verdeutlichen eine mögliche zunehmende sterisch induzierte Fixierung des planarisierten BBTT-Grundgerüstes exemplarisch anhand der methylsubstituierten Radikalkationen **3d**•+, **8d**•+ und **9dd**•+ (uB3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

Tiefergehend soll zudem die Elektronenstruktur berücksichtigt werden. Dazu wird die Spindichteverteilung als Kriterium der Delokalisierung und somit als Indikator der Stabilisierung herangezogen (Abbildung 67). Die Größe der Koeffizienten korreliert dabei direkt mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons des Radikalkations. Dazu werden neben der Visualisierung der Spindichteverteilung auch die entsprechenden quantitativen Zahlenwerte als die Mulliken-Atomspindichten zur Untersuchung der Lokalisierung des ungepaarten Elektronenspins betrachtet (Tabelle 34). Diese Visualisierung der Spindichte veranschaulicht analog zu der des *anti-anti-N-para*-Fluorphenyl-BBTT (**3c**) die höchste Spindichte auf dem zentralen 1,4-Thiazin, sowie eine anteilige Delokalisierung dieser auf die anellierten Benzo[*b*]thiophene für die Radikalkationen **3d**•+, **8d**•+ und **9dd**•+. Allerdings gibt diese optisch nicht direkt Aufschluss darüber, ob eine verschiedene Delokalisierung und damit Stabilisierung vorliegt. Um diese Zunahme der Stabilität zu erklären, müssen die Zahlenwerte der Mulliken-Atomspindichten der einzelnen Atome herangezogen werden. Diese spiegeln die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons und damit die Spindichte quantitativ wieder. Hierbei wird ersichtlich, dass die Werte der Mulliken-Atomspindichten für die Atome $N_{I,Thiazin}$, $C_{I,Thiazin}$ und $C_{II,Thiazin}$ des zentralen 1,4-Thiazines mit der *para*- über die *ortho*- zur *ortho,ortho'*-Funktionalisierung fallen, wohingegen die Werte für die Benzoatome $C_{I,Benzo}$, $C_{II,Benzo}$,

$C_{III,Benzo}$ und $C_{IV,Benzo}$ ansteigen. Die experimentell bereits beobachtete steigende Radikalstabilität kann schlussfolgernd auch in der Theorie durch die zunehmende Delokalisierung des ungepaarten Elektrons quantenchemisch begründet werden. Eine analoge quantenchemische Betrachtung der BBTT mit anderen Substitutionsmustern dieser Arbeit ergibt den gleichen Trend.

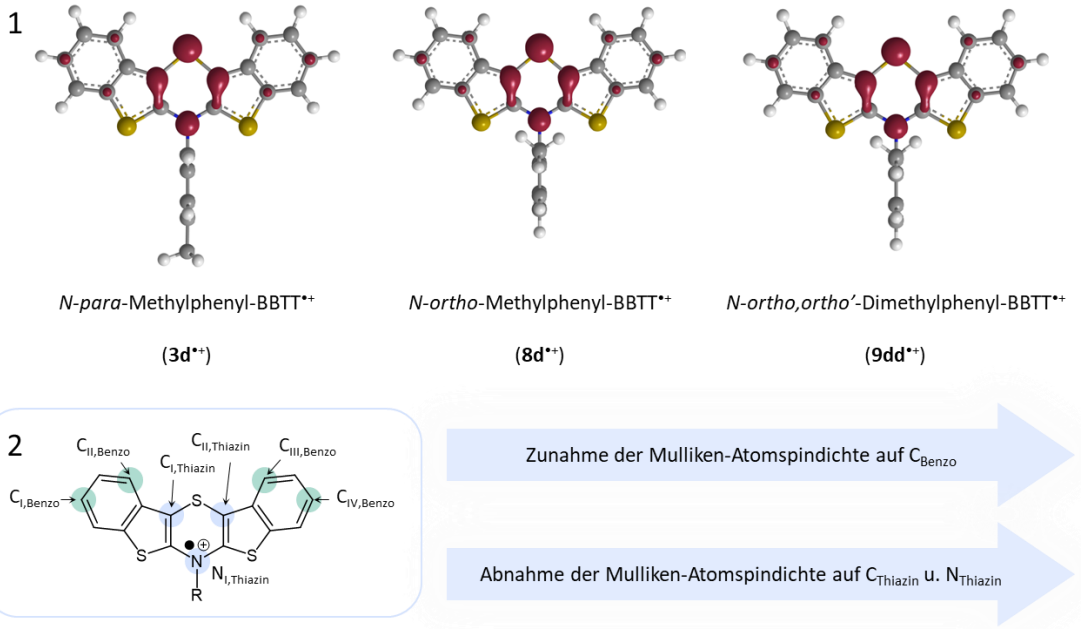
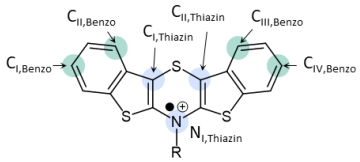


Abbildung 67: 1) Quantenchemisch berechnete Spindichteverteilungen exemplarisch anhand der methylsubstituierten Radikalkationen **3d**•+, **8d**•+ und **9dd**•+ (uB3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2, Isoflächenwert = 0.06 a.u.). 2) Illustration der Zuordnung einzelner Atome des BBTT-Grundgerüstes mit dem Trend der Änderung der Mulliken-Atomspindichten.

Tabelle 34: Zusammenstellung der Mulliken-Atomspindichten exemplarisch anhand der methylsubstituierten Radikalkationen **3d**•+, **8d**•+ und **9dd**•+ (uB3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).



Mulliken-Atomspindichte

	$N_{I,Thiazin}$	$C_{I,Thiazin}$ $C_{II,Thiazin}$	$C_{I,Benzo}$ $C_{IV,Benzo}$	$C_{II,Benzo}$ $C_{III,Benzo}$
3d•+ (R^1 = *para*-Me-C_6H_4-)	0.238	0.176 0.176	0.0716 0.0715	0.0453 0.0452
8d•+ (R^1 = *ortho*-Me-C_6H_4-)	0.232	0.171 0.171	0.0715 0.0714	0.0544 0.0547
9dd•+ (R^1 = *ortho,ortho'*-Me,Me-C_6H_4-)	0.229	0.172 0.172	0.0716 0.0716	0.0555 0.0555

Um eine quantenchemische Vorhersage des ersten Redoxpotentials $E_0^{0/+1}$ unabhängig vom Verknüpfungsmuster der Substituenten an der *N*-Aryleinheit zu ermöglichen, wurden die ersten Redox-

potentiale gegen Vakuum $E_{0,ber,vak}^{0/+1}$ berechnet. Dabei wird neben der Elektronenstruktur der nativen Spezies wie bei den HOMO-Energien E_{HOMO} auch die der oxidierten Spezies eingeschlossen. Analog der HOMO-Energien E_{HOMO} wurden die Redoxpotentiale $E_{0,ber,vak}^{0/+1}$ unter der Berücksichtigung beider möglichen minimalen *N-intra*-Konformere für alle monosubstituierten Derivate **8** und alle heterogen-substituierten Derivate von **9** anteilig dem Konformerenverhältnis bei T = 298 K bestimmt. Dabei wurden zwei literaturbekannte etablierte Methoden adaptiert. Beide Berechnungen fußen auf dem *free energy cycle* der Redoxreaktion, der eine Berechnung der freien Reaktionsenthalpie der Oxidation $\Delta G_{redox}(Lsg)$ zulässt. Letztlich kann über eine Verknüpfung mit der Faradaykonstante das Redoxpotential $E_{0,ber,vak}^{0/+1}$ berechnet werden.

Einerseits wurde analog zu May vorgegangen, wobei einzig die Änderungen der freien Enthalpien rechnerisch beachtet werden (Gleichung 14).[112]

$$E_{0,ber,vak}^{0/+1} = \frac{\Delta G_{redox}(Lsg)}{F} = \frac{\Delta G_{redox}(Gas) + \Delta G_{solv}(ox) + \Delta G_{solv}(red)}{F} \qquad \text{Gleichung 14}$$

Mit $\Delta G_{redox}(Lsg)$ = freie Reaktionsenthalpie der Oxidation in Lösung, F = Faradaykonstante, $\Delta G_{redox}(Gas)$ = freie Reaktionsenthalpie der Oxidation in der Gasphase, $\Delta G_{solv}(ox)$ = freie Solvatationsenthalpie der oxidierten Spezies und $\Delta G_{solv}(red)$ = freie Solvatationsenthalpie der reduzierten Spezies

Andererseits konnte eine Berechnung auch mit einer Kombination der Änderungen der freien Enthalpien, Entropie und Enthalpie erfolgen (Gleichung 15).[113]

$$E_{0,ber,vak}^{0/+1} = \mathrm{IP} + \frac{1}{\mathrm{F}}(-T \cdot \Delta S_{redox}(Gas) + \Delta G_{solv}(ox) + \Delta G_{solv}(red)) \qquad \text{Gleichung 15}$$

Mit IP = Ionisierungspotential als die Enthalpieänderung der reduzierten und oxidierten Spezies in der Gasphase ($\mathrm{IP} = \Delta H_{redox}(Gas)$), F = Faradaykonstante, T = Temperatur, $\Delta S_{redox}(Gas)$ = Entropieänderung in der Gasphase, $\Delta G_{solv}(ox)$ = freie Solvatationsenthalpie der oxidierten Spezies und $\Delta G_{solv}(red)$ = freie Solvatationsenthalpie der reduzierten Spezies

Für beide Methoden resultieren erwartungsgemäß vergleichbare Werte für die berechneten ersten Redoxpotentiale gegen Vakuum $E_{0,ber,vak}^{0/+1}$ (vgl. Kapitel 7.3). Die Korrelation dieser mit den experimentellen ersten Redoxpotentialen $E_0^{0/+1}$ ergibt für beide Methoden final die gleiche Geradengleichung mit einem guten Bestimmtheitsmaß r^2 von 0.951 (Abbildung 68). Dies sollte erneut eine Vorhersage des ersten Redoxpotentials $E_0^{0/+1}$ von nicht dargestellten BBTT quantenchemisch ermöglichen. Zwar liegt die Genauigkeit mit dem Bestimmtheitsmaß r^2 von 0.951 nicht höher als bei den gesonderten Korrelationen der HOMO-Energien E_{HOMO} von **8** und **9**, jedoch können diese Derivate hier gemeinsam betrachtet werden. Final sollte also eine Berechnung der ersten Redoxpotentiale gegen Vakuum $E_{0,ber,vak}^{0/+1}$ eine Vorhersage der experimentellen ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ unabhängig des Substitutionsgrades der *N*-Aryleinheit ermöglichen. Die erfolgreiche Inkorporation des Redoxpotentials $E_0^{0/+1}$ von **7** deutet an, dass über diese Methode eventuell auch *anti-anti-N*-substituierte-Phenyl-BBTT mit variabel *para*-, *meta*- und *ortho*-dekorierten *N*-Aryleinheiten in ihrem Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ vorhergesagt werden könnten.

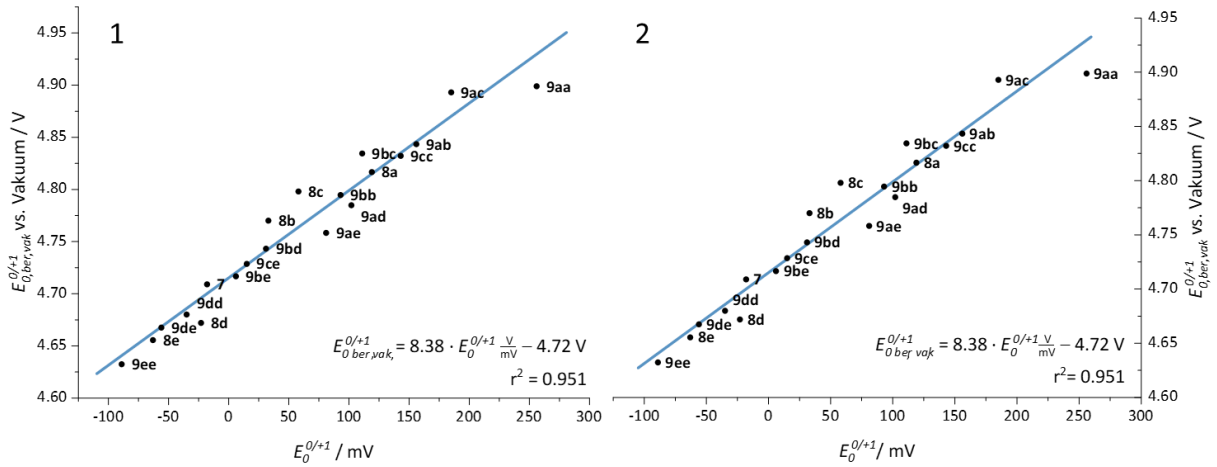
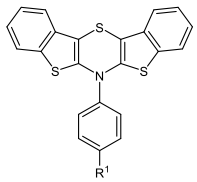


Abbildung 68: Lineare Korrelation zwischen den experimentell bestimmten Redoxpotentialen $E_0^{0/+1}$ von **7**, **8** und **9** (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF$_6$], v = 0.10 V s^{-1}, Pt-Arbeits- und Gegenelektrode, Ag/AgCl (3 M)-Referenzelektrode, referenziert mittels DMFc/DMFc$^{\bullet+}$, Potential vs. Fc/Fc$^{\bullet+}$ = 0.00 V) und den quantenchemisch berechneten Redoxpotentialen $E_{0,ber,vak}^{0/+1}$ nach Gleichung 14 (1) und 15 (2).

Weiterhin wurden die Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$ der BBTT **9** in Acetonitril mit einer Glaskohlenstoff-Arbeitselektrode vermessen. Dazu wurde zuerst beispielhaft das *anti-anti-N-para*-Fluorphenyl-BBTT (**3c**) mit einer Glaskohlenstoff-Arbeitselektrode in Dichlormethan und Acetonitril untersucht, um die möglichen Änderungen des Cyclovoltammogramms und der resultierenden Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$ den entsprechenden Änderungen der Messbedingungen zuordnen zu können. Die Daten für die Vermessung mit einer Platin-Arbeitselektrode in Dichlormethan wurden der Literatur entnommen.[26]

Tabelle 35: Elektrochemische Daten des *anti-anti-N-para*-Fluorphenyl-BBTT (**3c**) aufgenommen in CH_2Cl_2 oder ACN mit wahlweise einer Pt- oder GC-Arbeitselektrode (T = 298 K, Potential vs. Fc/Fc$^{\bullet+}$ = 0.00 V).



	$E_0^{0/+1}$[a] / mV	$E_0^{+1/+2}$[a] / mV	$E_0^{0/+1}$[b] / mV	$E_0^{+1/+2}$[b] / mV	K_{Sem}	Arbeitselektrode	Lösungsmittel
R^1 = F (**3c**)[25]	5	748	8	753	$4.24 \cdot 10^{12}$	Pt	CH_2Cl_2
R^1 = F (**3c**)	−17	746	−2	785	$8.62 \cdot 10^{12}$	GC	CH_2Cl_2
R^1 = F (**3c**)	−1	681	2	687	$3.58 \cdot 10^{11}$	GC	ACN

[a]Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei v = 0.10, 0.25, 0.50, 1.0 V s^{-1} auf v = 0.00 V s^{-1}. [b]Redoxpotential der Messwerte bei v = 0.10 V s^{-1}.

Erwartungsgemäß resultiert der Wechsel der Arbeitselektrode bei gleichbleibendem Lösungsmittel in keiner merklichen Veränderung der bestimmten Redoxeigenschaften, wohingegen der Wechsel des Lösungsmittels zu einer signifikanten Veränderung führt. Während das erste Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ in Dichlormethan und Acetonitril in derselben Größenordnung liegt, tritt das zweite Redoxpoten-

tial $E_0^{+1/+2}$ in Acetonitril um ~ 100 mV kathodisch verschoben auf. Dies deutete darauf hin, dass die Oxidation des BBTT zum entsprechenden Radikalkation in beiden Lösungsmitteln gleichermaßen einfach verläuft. Die Oxidation des Radikalkations zum entsprechenden Dikation scheint jedoch beim Wechsel von Dichlormethan zu Acetonitril einfacher zu werden. Zur Erklärung müssen die unterschiedlichen Donorstärken beider Lösungsmittel und ihre Interaktion mit den drei beteiligten Redoxspezies betrachtet werden. Das konstante erste Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ kann durch eine gleichbleibende Interaktion der beiden Redoxspezies als die neutrale Spezies und das Radikalkation mit den Lösungsmittelmolekülen beim Wechsel von Dichlormethan zu Acetonitril erklärt werden. Für das zweite Redoxpotential $E_0^{+1/+2}$ hingegen scheint das Ausmaß der Interaktion des entsprechenden Redoxpaares mit den Lösungsmittelmolekülen für die beiden Lösungsmittel unterschiedlich zu sein. Da für das Radikalkation bereits eine ähnliche Interaktion mit beiden Lösungsmitteln festgestellt wurde, muss die Interaktion des Dikations betrachtet werden. Dabei stellt das Dikation bedingt durch seinen besonders elektronenarmen Charakter als starke Elektronenmangelverbindung einen starken Lewis-Elektronenpaar-Acceptor dar. Somit können mit einem Lewis-Elektronenpaar-Donor als Lösungsmittel signifikante attraktive Wechselwirkungen auftreten. Zur Einordnung einer chemischen Verbindung in seiner Donorstärke kann die Donorzahl DN nach Gutman als quantitativer Wert verwendet werden.[114] Diese liegt für Dichlormethan mit einem Wert von 1 niedrig, wohingegen Acetonitril einen mittelgroßen Wert von 14.1 aufweist. Acetonitril ist somit ein deutlich stärkerer Donor als Dichlormethan.[115] Die Donorstärke kann weiterhin auch durch die Polarität beschrieben werden. Als ein Maß dieser Polarität wird die Dielektrizitätskonstante bzw. relative Permittivität ε herangezogen. Diese liegt für Dichlormethan bei 8.83 und für Acetonitril bei 37.0 bei 298 K.[116] Auch hier entspricht ein höherer Wert einer gesteigerten Donorstärke. Da Acetonitril somit ein deutlich stärkerer Lewis-Elektronenpaar-Donor als Dichlormethan ist, kann eine stärkere Donor-Acceptor-Wechselwirkung des Dikations in Acetonitril als in Dichlormethan geschlussfolgert werden. Diese gesteigerte elektronenspendende Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle zum Dikation resultiert in einer Stabilisierung dieser Spezies und führt dadurch zu einer erleichterten Oxidation des Radikalkations. Es ergibt sich somit im Sinne einer kathodischen Verschiebung eine Verringerung des zweiten Redoxpotentials $E_0^{+1/+2}$.[117] Zudem ergibt sich, dass sowohl die neutrale Spezies als auch das Radikalkation folglich keine sonderlich starken Lewis-Elektronenpaar-Acceptoren sind. Dies ist für das Radikalkation erstaunlich, da auch hier eine Elektronenmangelverbindung vorliegt. Da es sich beim Radikalkation gemäß seiner großen Semichinonbildungskonstante K_{Sem} aber bereits um eine thermodynamisch sehr stabile Spezies handelt, fallen stabilisierende Wechselwirkungen mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen für dieses möglicherweise deutlich weniger ins Gewicht als für das Dikation.

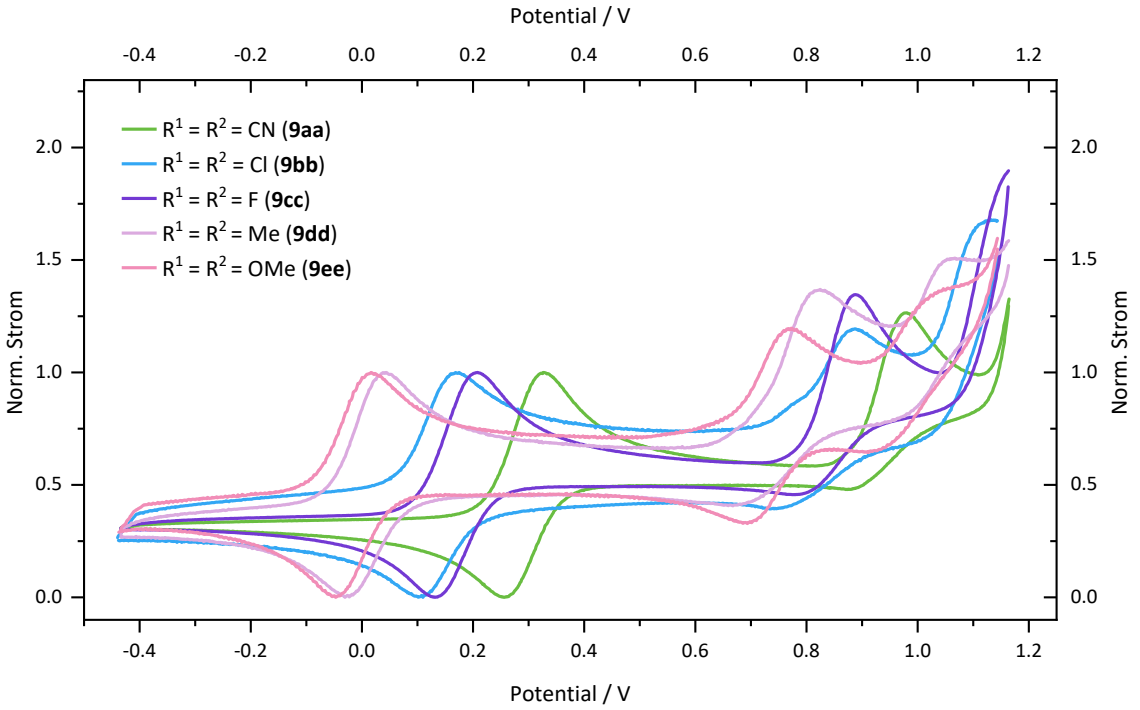
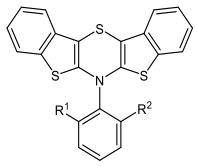


Abbildung 69: Cyclovoltammogramme ausgewählter *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) (aufgenommen in ACN, T = 298 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF$_6$], v = 0.10 V s^{-1}, GC-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl (3 M)-Referenzelektrode, referenziert mittels DMFc/DMFc$^{\bullet+}$, Potential vs. Fc/Fc$^{\bullet+}$ = 0.00 V).

Selbiges Verhalten wird bei der Untersuchung der BBTT **9** in Acetonitril sichtbar. Während das erste Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ in Acetonitril in derselben Größenordnung liegt wie die entsprechenden Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ in Dichlormethan, verschieben sich die zweiten Redoxpotentiale $E_0^{+1/+2}$ um ~ 50-200 mV signifikant kathodisch, wodurch die Semichinonbildungskonstanten K_{sem} um bis zu drei Größenordnungen fallen.

Tabelle 36: Elektrochemische Daten der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) (aufgenommen in ACN, T = 298 K, Potential vs. Fc/Fc$^{\bullet+}$ = 0.00 V).



	$E_0^{0/+1_a}$ / mV	$E_0^{+1/+2_a}$ / mV	$E_0^{0/+1_b}$ / mV	$E_0^{+1/+2_b}$ / mV	K_{Sem}	E_{HOMO} / eV	E_{SOMO} / eV
R^1 = R^2 = CN (**9aa**)	263	881	262	892	2.95 · 10^{10}	–5.06	–5.68
R^1 = CN, R^2 = Cl (**9ab**)	100	747	114	764	9.41 · 10^{10}	–4.90	–5.55
R^1 = CN, R^2 = F (**9ac**)	205	834	204	834	4.57 · 10^{10}	–5.01	–5.63
R^1 = CN, R^2 = Me (**9ad**)	126	785	125	785	1.47 · 10^{11}	–4.93	–5.58
R^1 = CN, R^2 = OMe (**9ae**)	132	804	123	802	2.43 · 10^{11}	–4.93	–5.60
R^1 = R^2 = Cl (**9bb**)	124	830	128	828	9.17 · 10^{11}	–4.92	–5.63

R^1 = Cl, R^2 = F (**9bc**)	129	807	134	813	$3.14 \cdot 10^{11}$	–4.93	–5.61
R^1 = Cl, R^2 = Me (**9bd**)	51	754	51	751	$8.07 \cdot 10^{11}$	–4.85	–5.55
R^1 = Cl, R^2 = OMe (**9be**)	42	776	44	781	$2.77 \cdot 10^{12}$	–4.84	–5.58
R^1 = R^2 = F (**9cc**)	144	792	145	794	$9.63 \cdot 10^{10}$	–4.94	–5.59
R^1 = F, R^2 = Me (**9cd**)	61	775	60	778	$1.24 \cdot 10^{12}$	–4.86	–5.58
R^1 = F, R^2 = OMe (**9ce**)	47	773	58	784	$2.02 \cdot 10^{12}$	–4.85	–5.57
R^1 = R^2 = Me (**9dd**)	–4	751	–2	746	$6.39 \cdot 10^{12}$	–4.80	–5.55
R^1 = Me, R^2 = OMe (**9de**)	–34	719	–36	718	$5.90 \cdot 10^{12}$	–4.77	–5.52
R^1 = R^2 = OMe (**9ee**)	–23	720	–22	721	$3.84 \cdot 10^{12}$	–4.78	–5.52

[a]Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei ν = 0.10, 0.25, 0.50, 1.0 V s^{-1} auf ν = 0.00 V s^{-1}. [b]Redoxpotential der Messwerte bei ν = 0.10 V s^{-1}.

Zur Vervollständigung wurden weiterhin die *anti-anti-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22**) als isolierte Zwischenprodukte cyclovoltammetrisch untersucht. Es liegen erneut Weitz-typische zweistufige Redoxsysteme mit Ein-Elektronenübergängen vor. Zudem liegt chemische und elektrochemische Reversibilität nach der Nernst-Gleichung vor. Die freie Diffusion der Redoxspezies kann auch hier angenommen werden.

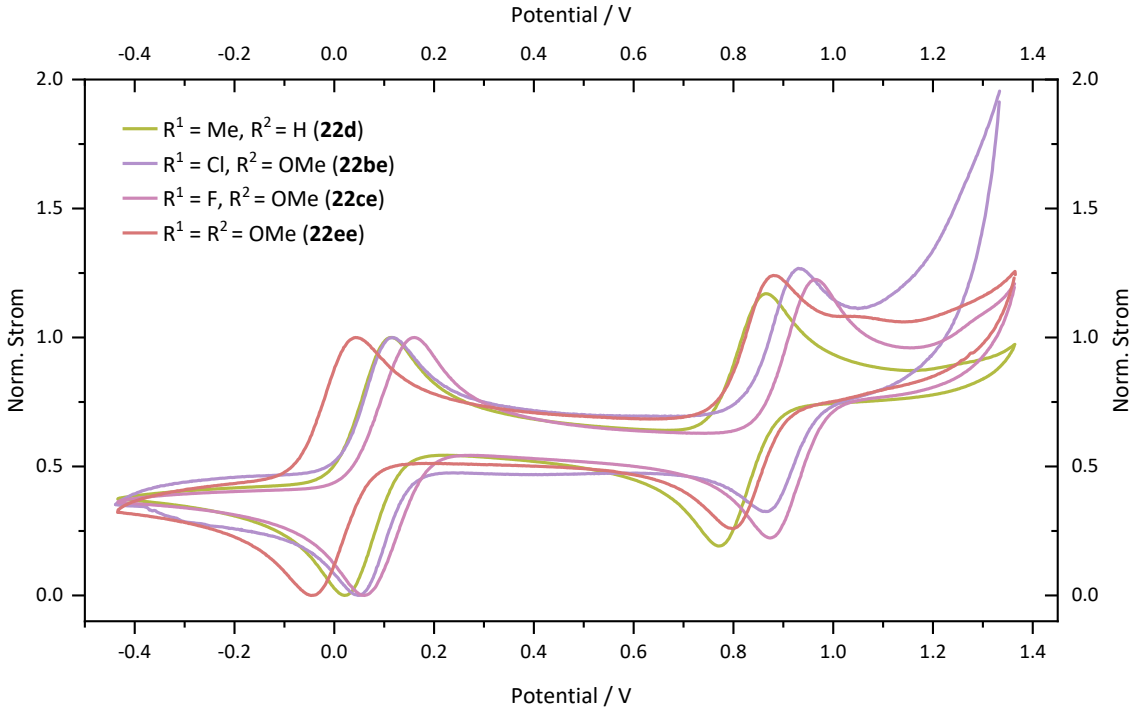
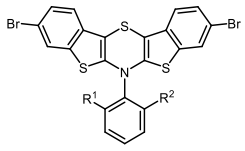


Abbildung 70: Cyclovoltammogramme der *anti-anti-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22**) (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF_6], ν = 0.10 V s^{-1}, Pt-Arbeits- und Gegenelektrode, Ag/AgCl (3 M)-Referenzelektrode, referenziert mittels DMFc/DMFc$^{\bullet+}$, Potential vs. Fc/Fc$^{\bullet+}$ = 0.00 V).

Tabelle 37: Elektrochemische Daten der *anti-anti-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22**) (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, Potential vs. $Fc/Fc^{\bullet+}$ = 0.00 V).



	$E_0^{0/+1}$[a] / mV	$E_0^{+1/+2}$[a] / mV	$E_0^{0/+1}$[b] / mV	$E_0^{+1/+2}$[b] / mV	K_{Sem}	E_{HOMO} / eV	E_{SOMO} / eV
R^1 = Me, R^2 = H (**22d**)	68	820	69	818	$5.67 \cdot 10^{12}$	−4.87	−5.62
R^1 = Cl, R^2 = OMe (**22be**)	80	907	92	923	$1.03 \cdot 10^{14}$	−4.88	−5.71
R^1 = F, R^2 = OMe (**22ce**)	114	916	119	923	$3.90 \cdot 10^{13}$	−4.91	−5.72
R^1 = R^2 = OMe (**22ee**)	2	814	10	844	$5.82 \cdot 10^{13}$	−4.80	−5.61

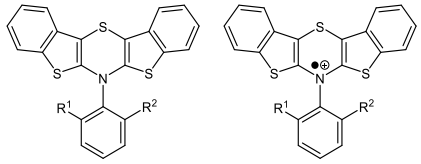
[a]Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei v = 0.10, 0.25, 0.50, 1.0 V s^{-1} auf v = 0.00 V s^{-1}. [b]Redoxpotential der Messwerte bei v = 0.10 V s^{-1}.

Die Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$und $E_0^{+1/+2}$ der BBTT **22** sind erneut entsprechend der Donor- bzw. Acceptoridentität der *ortho*-Substituenten jeweils kathodisch bzw. anodisch gegenüber ihrem an der *N*-Phenyleinheit nicht substituierten Analoga von **15** verschoben.[48] Im Vergleich zu den nicht am BBTT-Grundgerüst halogenierten BBTT **8** und **9** kann eine anodische Verschiebung der Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$und $E_0^{+1/+2}$ um $\sim$ 70 mV festgestellt werden. Dies kann auf die Substitution der 3- und 9-Positionen des BBTT-Grundgerüstes mit elektronenziehenden Bromatomen zurückgeführt werden. Auch hier überwiegt der elektronenziehende induktive Effekt durch die hohe Elektronegativität dem elektronendonierenden mesomeren Effekt.[100,106,108] Diese Beeinflussung der Lage der Redoxpotentiale wurde vorangehend bereits für die *N-para*-substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**15**) verglichen zu den BBTT **3** festgehalten.[48] Auch hier findet eine stärke anodische Verschiebung der Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$und $E_0^{+1/+2}$ durch eine Fluor- gegenüber einer Chlorsubstitution statt, die erneut durch die Bindungslängenerniedrigung des Konstitutionswechsels und die Elektronegativitätsdifferenz erklärbar wird. Es zeigt sich zudem eine Kontinuität der Lage der ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$, wohingegen die zweiten Redoxpotentiale $E_0^{+1/+2}$ um $\sim$ 150 mV anodisch verschoben auftreten, verglichen zu den *anti-anti-N-para*-substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**15**).[48] Folglich decken die um ungefähr eine Größenordnung gesteigerten Semichinonbildungskonstanten K_{sem}[118] erneut prononcierte Radikalstabilitäten auf, die analog zu den *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-BBTT (**8**/**9**) quantenchemisch über die Geometrie der Minimumstrukturen sowie der Elektronenstrukturen der Radikalkationen erklärbar sind.

3.4.4.2 Spektroelektrochemie des *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dimethylphenyl-BBTT

Um die Oxidationsprodukte der neu etablierten BBTT über die Cyclovoltammetrie hinaus zu untersuchen, wurden spektroelektrochemische Messungen exemplarisch an **9dd** durchgeführt. Dazu wurde in einer Messzelle gleichzeitig zum Redoxprozess durch Anlegen einer externen Spannung periodisch Absorptionsspektren aufgenommen. Die für die Ausgangsverbindung **9dd** und das zugehörige Radikalkation **9dd**$^{\bullet+}$ erhaltenen Absorptionsmaxima sowie die extrahierten isosbestischen Punkte sind in Tabelle 38 gelistet.

Tabelle 38: Spektroelektrochemische Daten von **9dd** und **9dd**$^{\bullet+}$ (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 5-25 · 10^{-3} M, Pt-Gitter-Arbeitselektrode, GC-Gegenelektrode, Ag-Pseudo-Referenzelektrode, Potential vs. Ag-Pseudo-Referenzelektrode = 0.00 V).



	Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs,Lsg}$ / nm	**Isosbestische Punkte / nm**	
9dd (R^1 = R^2 = Me)	340, 443		
9dd$^{\bullet+}$ (R^1 = R^2 = Me)	327, 364, 457 (Schulter), 490, 533, 627 (Schulter), 717	**9dd** zu **9dd**$^{\bullet+}$:	357, 373, 467

Zuerst wurde die *in-situ*-Generierung des Radikalkations **9dd**$^{\bullet+}$ angestrebt (Abbildung 71). Unter langsamer Erhöhung der Spannung beginnend bei −0.1 V bis hin zu 0.7 V resultierte eine ausgeprägte Änderung des Absorptionsspektrums. Dies ist charakteristisch für die Bildung der Radikalkationen der BBTT,[25] weshalb die Oxidation zu **9dd**$^{\bullet+}$ angenommen werden kann. Es treten stark bathochrom verschobene intensive Banden mit Absorptionsmaxima im sichtbaren Spektralbereich bei 490, 533 und 717 nm auf. Zudem werden zwei hypsochrom verschobene Schultern bei 457 und 627 nm beobachtet. Die Absorptionsbanden im UV-Bereich bei 327 und 364 nm hingegen ändern sich in der Intensität im Vergleich zu den Ursprungsbanden kaum. Im Rahmen der Oxidation wurden drei isosbestische Punkte bei 357, 373 und 467 nm durchlaufen, was eine direkte Umwandlung ohne Intermediate identifiziert. Die starken Veränderungen der Absorptionscharakteristika repräsentieren eindeutig eine große Veränderung der Elektronenstruktur. Diese entspringt einer ausgeprägten Geometrieänderung, welche rechnerisch bereits simuliert wurde. Wie im vorangehenden Kapitel 3.4.4.1 bereits graphisch illustriert, zeigen quantenchemische Rechnungen die Induktion einer gänzlichen Planarisierung des BBTT-Grundgerüstes einhergehend mit der Oxidation der nativen Spezies **9dd** zum Radikalkation **9dd**$^{\bullet+}$ auf. Weiterhin wurde unter gradueller Erniedrigung der angelegten Spannung die Reduktion des Radikalkations **9dd**$^{\bullet+}$ induziert, wobei eine erfolgreiche Reduktion zu **9dd** nach Anlegen einer negativen Spannung von −0.7 V erzielt wurde. Unter Betrachtung der Zeitskala des Experiments untermauert

dies die durch die Cyclovoltammetrie festgestellte hohe thermodynamische Stabilität zusätzlich mit einer ausgeprägten kinetischen Persistenz. Dies steht in Analogie zu den Radikalkationen **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$.[25]

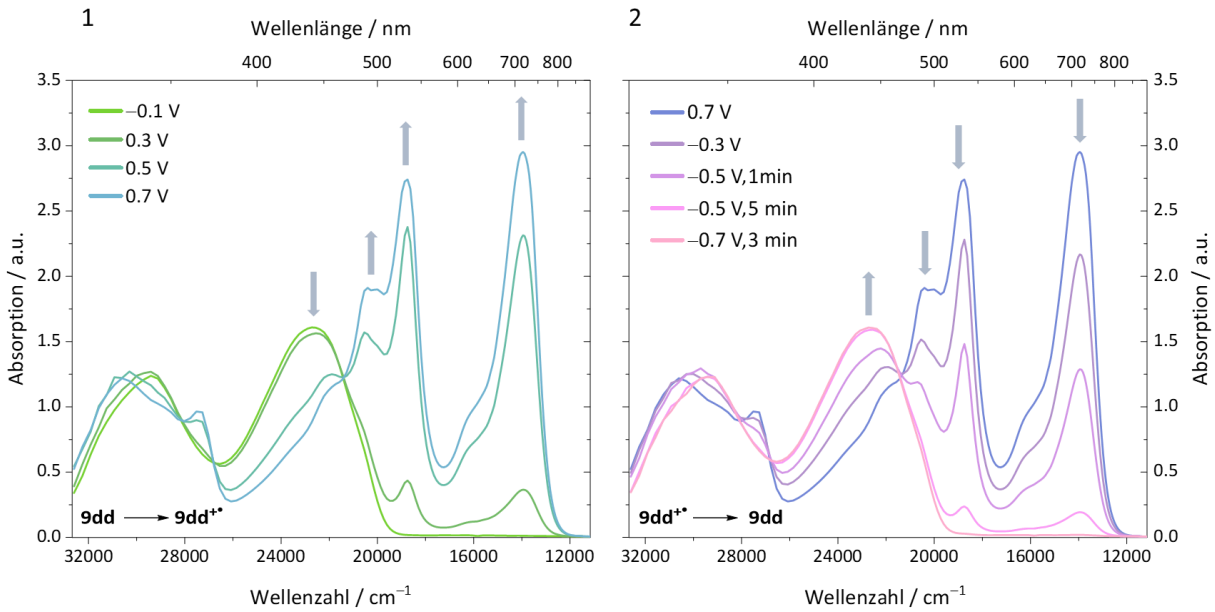


Abbildung 71: Spektroelektrochemische Messung der reversiblen Oxidation (1) und Reduktion (2) ausgehend von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dimethylphenyl-BBTT (**9dd**) (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF$_6$], c = 25 · 10^{-3} M, Pt-Gitter-Arbeitselektrode, GC-Gegenelektrode, Ag-Pseudo-Referenzelektrode, Potential vs. Ag-Pseudo-Referenzelektrode = 0.00 V).

Die erfolgreiche *in-situ*-Generierung des Radikalkations **9dd**$^{\bullet+}$ wurde mittels EPR-Spektroskopie bewiesen, welche die paramagnetische Natur des Elektronenspins des ungepaarten Elektrons nachweist (Abbildung 71). Eine Einführung in diese Methodik kann Kapitel 3.1.3 entnommen werden. Hierbei wurde ein Hyperfeinkopplungsmuster von drei äquidistanten Linien mit absoluten Intensitäten in einem Verhältnis von 1:1:1 erhalten. Dies repräsentiert die Kopplung des Elektronenspins des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin des ^{14}N-Stickstoffkerns (Kernspin I = 1). Die Kopplungskonstante beträgt A(^{14}N) = 6.5 G. Sie liegt damit in der Größenordnung vergleichbarer Systeme (vgl. Kapitel 3.3.5.1). Es wird entgegen der Indikation durch die Spindichteverteilung keine Kopplung zum Kernspin der Wasserstoffkerne der Benzoanellanten gefunden, was in Analogie zur Untersuchung der Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$ steht.[36] Auch der *g*-Faktor von **9dd**$^{\bullet+}$ liegt mit 2.013 in der gleichen Größenordnung wie die *g*-Faktoren der Hexachloroantimonat(V)salze der Radikalkationen **1c**$^{\bullet+}$, **2c**$^{\bullet+}$ und **3c**$^{\bullet+}$, der Radikalkationen des 10*H*-Phenothiazins (g = 2.0052)[75] und des *syn-syn-N-para-*^{tert}Butyl-phenyl-DTT (g = 2.00737)[52]. Durch einen Vergleich mit *g*-Faktoren von Heteroatom-lokalisierten Radikalen wie Nitroxid-Radikalen (g = 2.005-2.009)[38] und Thiyl-Radikalen (g ≥ 2.16)[76], wird erneut die primäre Lokalisierung des ungepaarten Elektrons auf dem Stickstoffatom aufgedeckt. Dies steht in Übereinstimmung mit der bereits diskutierten Spindichteverteilung sowie den Mulliken-Atomspindichten, die rechnerisch eine primäre Lokalisierung des ungepaarten Elektrons auf dem zentralen 1,4-Thiazin indizieren (vgl. Kapitel 3.4.4.1).

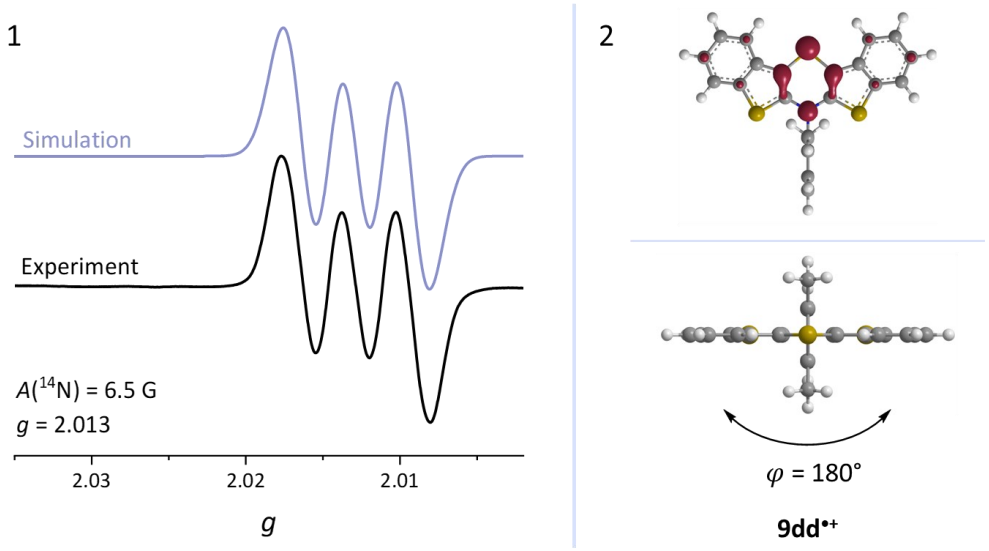


Abbildung 72: 1) Simuliertes und experimentell vermessenes EPR-Spektrum des *in-situ* generierten Radikalkations **9dd**$^{\bullet+}$ (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF$_6$], $c = 5 \cdot 10^{-3}$ M, g-Faktor referenziert gegen Mn^{2+} in ZnS als Standard). 2) Graphische Darstellung der zugehörigen Minimumgeometrie von **9dd**$^{\bullet+}$ in der Seiten- sowie Frontalansicht sowie die Spindichteverteilung und der Faltungswinkel φ (uB3LYP/6-311++G**, Isoflächenwert = 0.06 a.u.).

Weiterführend sollte ebenso die *in-situ*-Generierung des Dikations durch zweifache Oxidation forciert werden (Abbildung 73 und Abbildung 74). Dabei muss zwischen zwei möglichen dikationischen Spezies unterschieden werden, dem paramagnetischen Diradikaldikation mit zwei ungepaarten Elektronen und dem diamagnetischen Dikation mit einzig gepaarten Elektronen. Rechnerisch wird dabei das diamagnetische Dikation **9dd**$^{2+}$ um 21.8 kcal mol^{-1} thermodynamisch favorisiert ((u)B3LYP/6-311++G**). Unter zunehmender Erhöhung der Spannung auf bis zu 1.7 V konnte das Radikalkation **9dd**$^{\bullet+}$ weiter umgesetzt werden. Dabei stiegen die Absorptionsmaxima im UV-Bereich in ihrer Intensität an, während die bathochromen Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich zurückgingen. Unter Fortschreiten des Experiments auf der Zeitskala einhergehend mit der Spannungserhöhung verstärkte sich dies soweit, dass die UV-Banden die höchste relative Intensität annahmen, während die bathochromen Banden zunehmend verschwanden. Dies scheint anhand des Wissens über die elektronenarme und planarisierte Elektronenstruktur des Dikations nicht intuitiv. Es sollten ebenso stark bathochrom verschobene Absorptionsbanden analog zu den Dikationen **1c**$^{2+}$, **2c**$^{2+}$ und **3c**$^{2+}$ auftreten.[25] Weiterhin treten keine isosbestischen Punkte auf, die hingegen für die vorangehende Generierung des Radikalkations **9dd**$^{\bullet+}$ erhalten wurden. Auch für die spektroelektrochemische Generierung der Dikationen **1c**$^{2+}$, **2c**$^{2+}$ und **3c**$^{2+}$ wurden isosbestische Punkte beobachtet.[25] Dementsprechend wäre auch für die Generierung von **9dd**$^{2+}$ eine ohne Zwischenstufe verlaufende zweite Oxidation anzunehmen. Eine anschließende, gewünschte Reduktion unter Spannungserniedrigung auf bis zu –0.5 V zeigte abschließend eindeutig, dass das Experiment nicht wie erhofft verlief. Die Absenkung der angelegten Spannung führte wider Erwarten nicht über das Radikalkation **9dd**$^{\bullet+}$ zu einer gänzlichen Rückbildung der nativen Spezies **9dd**. Während die bathochromen Banden zwar fast gänzlich verschwunden sind, bleibt der hypsochrome UV-Bereich des Absorptionsspektrums gekennzeichnet von zwei ausgeprägten Banden, die zu Beginn des Experiments nicht in dieser Intensität

vorhanden waren. Die am stärksten bathochrom verschobene Bande des Absorptionsspektrums von **9dd** bei 443 nm ist zudem zusätzlich in ihrer Intensität deutlich reduziert. Während die Bildung des Radikalkations **9dd**$^{\bullet+}$ gänzlich reversibel induziert werden konnte, kann dies für das Dikation **9dd**$^{2+}$ nicht angenommen werden. Wird die hohe kinetische Stabilität des Radikalkations **9dd**$^{\bullet+}$ bedacht, scheint der Abfall der bathochromen Absorptionsbanden im Verlauf des Experiments die Bildung des Dikation **9dd**$^{2+}$ zu untermauern. Es ist aber anzunehmen, dass das Dikation **9dd**$^{2+}$ eine sehr geringe kinetische Persistenz unter den Messbedingungen zeigt, und sich schnelle Folgereaktionen dieser Oxidation anschließen. Diese scheinen so schnell stattzufinden, dass es zu keiner Akkumulation von **9dd**$^{2+}$ kommt. Die Bildung von **9dd**$^{2+}$ zeigt sich deshalb nicht in den Absorptionsspektren. Stattdessen wird die Bildung von Folgeprodukten sichtbar, welche im UV-Bereich absorbieren. Eine sehr wahrscheinliche Folgereaktion stellt die Bildung des Sulfoxids dar, welches unter Anwesenheit von Wasser nach einem nucleophilen Angriff und zweifacher Deprotonierung leicht gebildet werden kann (vgl. Kapitel 3.3.3.1). Da unter möglichst inerten und wasserfreien Messbedingungen gearbeitet wurde, scheint dies nur eine bedingt annehmbare Erklärung. Es schlossen sich vermutlich auch andere Folgereaktionen an, die zum Zerfall des BBTT-Grundgerüstes unter Ausbildung kleiner organischer Moleküle mit Absorptionsbanden im hypsochromen Bereich durch ein verkleinertes konjugiertes π-System führen. Diese können jedoch an dieser Stelle nicht näher benannt werden.

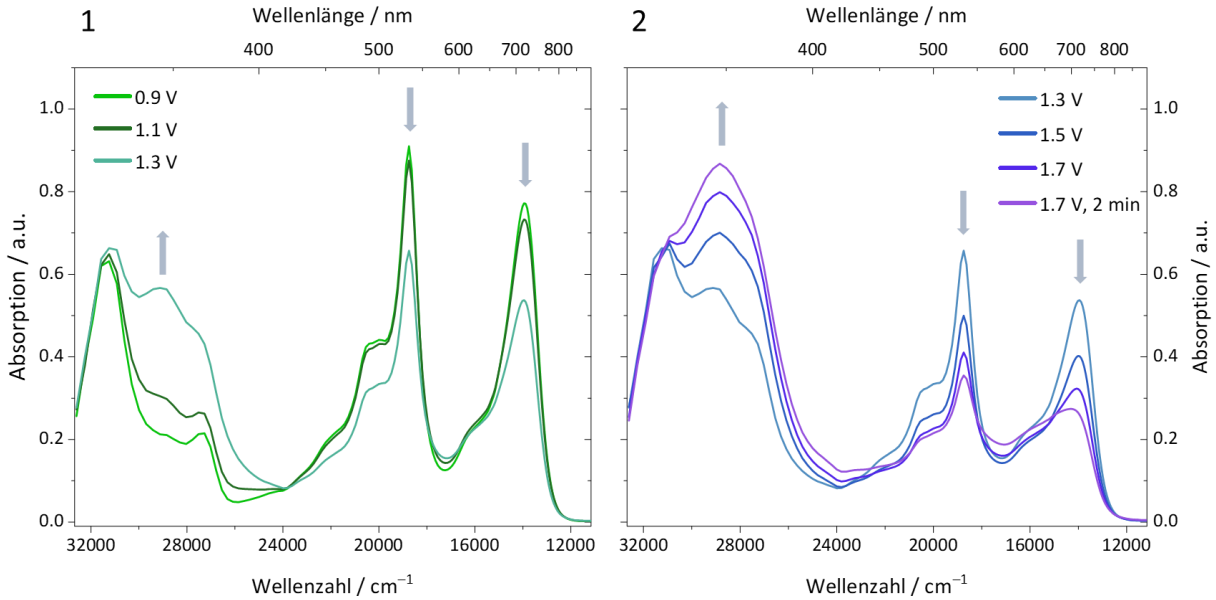


Abbildung 73: Spektroelektrochemische Messungen der Oxidation von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dimethylphenyl-BBTT **9dd**$^{\bullet+}$ unter Nebenproduktbildung (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF$_6$], c = 25 · 10^{-3} M, Pt-Gitter-Arbeitselektrode, GC-Gegenelektrode, Ag-Pseudo-Referenzelektrode, Potential vs. Ag-Pseudo-Referenzelektrode = 0.00 V).

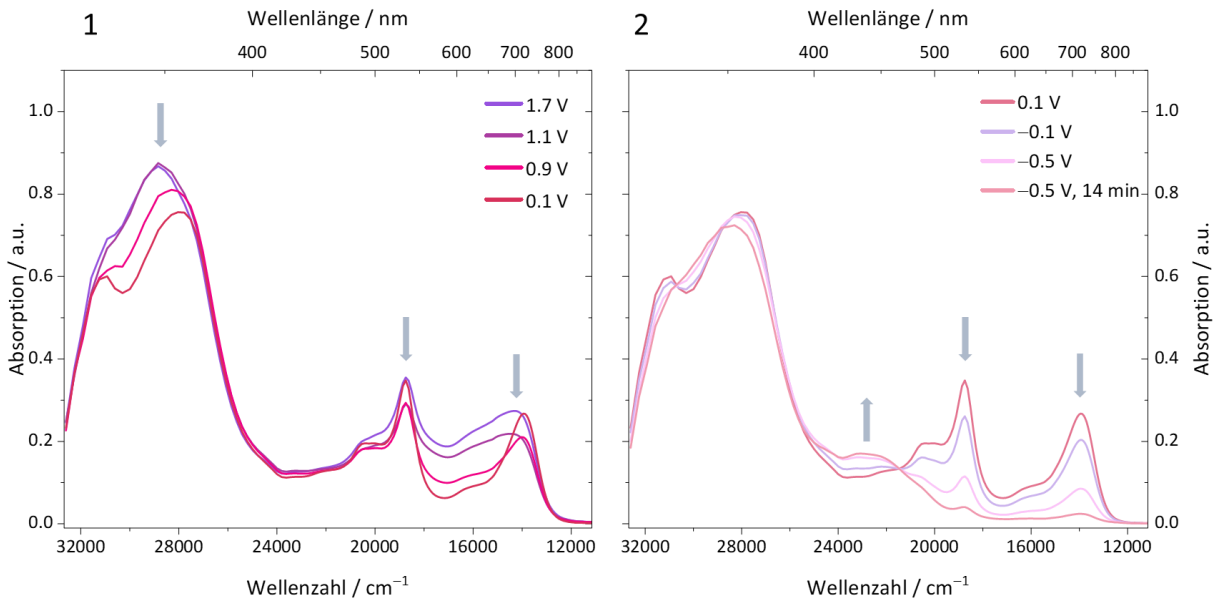
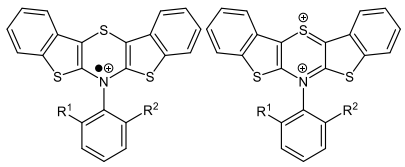


Abbildung 74: Spektroelektrochemische Messungen der Reduktion der Oxidationsprodukte von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dimethylphenyl-BBTT (**9dd**) (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, 0.1 M [$^nBu_4N$][PF_6], $c = 25 \cdot 10^{-3}$ M, Pt-Gitter-Arbeitselektrode, GC-Gegenelektrode, Ag-Pseudo-Referenzelektrode, Potential vs. Ag-Pseudo-Referenzelektrode = 0.00 V).

Um die Änderung der Elektronenstruktur tiefergehend zu analysieren, wurden die Absorptionsspektren der Oxidationsprodukte **9dd**$^{\bullet+}$ und **9dd**$^{2+}$ quantenchemisch via (TD-)DFT-Rechnungen simuliert (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2). Es wurden dabei die Elektronenübergänge in höhere angeregte Zustände mit ihren zugrundeliegenden Orbitalübergängen berechnet (Tabelle 39).

Tabelle 39: Zuordnung der experimentellen spektroskopischen Absorptionsmaxima zu den TD-DFT simulierten zugrundeliegenden Übergängen der Oxidationsprodukte des *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dimethylphenyl-BBTT (**9dd**$^{\bullet+}$ und **9dd**$^{2+}$) (B3LYP/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).



	$\lambda_{abs,exp}$ / nm	$\lambda_{abs,ber}$ / nm	Oszillatorstärke	Dominanteste Orbitalbeiträge (Anteil / %)	
9dd$^{\bullet+}$ (R^1 = R^2 = Me)	327	305	0.039	SOMO → LUMO+3	(78)
		335	0.007	SOMO–2 → LUMO	(55)
	364	353	0.006	SOMO–7 → SOMO	(84)
	457 (Schulter)	468	0.001	SOMO–6 → SOMO	(95)
	490	492	0.080	SOMO → LUMO	(97)
	533	528	0.027	SOMO–3 → SOMO	(62)
		535	0.083	SOMO–4 → SOMO	(61)
	627 (Schulter)	655	0.002	SOMO–2 → SOMO	(100)
	717	696	0.147	SOMO–1 → SOMO	(97)

9dd^{2+} (R^1 = R^2 = Me)	–	342	0.010	HOMO → LUMO+1	(53)
	–	465	0.015	HOMO–5 → LUMO	(100)
	–	566	0.398	HOMO–4 → LUMO	(84)
	–	731	0.167	HOMO–1 → LUMO	(44)

Die rechnerische Simulation untermauert die experimentellen Daten. Die große Änderung der Elektronenstruktur für **9dd$^{\bullet+}$** und **9dd^{2+}** wird durch stark bathochrom verschobene Übergänge wiedergegeben. Dabei kann die Lage der experimentellen Absorptionsbanden für **9dd$^{\bullet+}$** passend rechnerisch reproduziert werden. Zudem wird die wachsende Intensität der Absorptionsbanden bei gleichzeitiger Zunahme der bathochromen Verschiebung treffend durch die relativen Oszillatorstärken widergespiegelt. Für **9dd^{2+}** postuliert die Simulation erwartungsgemäß durch den gesteigerten Elektronenmangel eine Zunahme der Rotverschiebung der Übergänge unter weiterer Zunahme der Oszillatorstärken. Dies sollte experimentell zu noch intensiveren und bathochromer verschobenen Absorptionsbanden verglichen zu **9dd$^{\bullet+}$** führen. Da dies nicht den experimentellen Ergebnissen entspricht, kann das Ausbleiben der Akkumulation von **9dd^{2+}** in einer messbaren Konzentration auch rechnerisch untermauert werden. Zudem können die durch eine Erhöhung der Spannung experimentell beobachteten intensiven Absorptionsbanden im hypsochromen UV-Bereich nicht reproduziert werden. Hingegen wird für **9dd^{2+}** nur ein einziger Übergang im hypsochromen Bereich, mit gleichzeitig einer geringen Oszillatorstärke, postuliert. Somit bestärkt die quantenchemische Rechnung weiterhin, dass unter Spannungserhöhung eine Ausbildung von Nebenprodukten stattfindet.

3.4.4.3 Photophysikalische Eigenschaften der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-(3,9-dibrom-)BBTT

Die dargestellten BBTT **8**, **9** und **22** wurden bezüglich ihrer photophysikalischen Eigenschaften mittels UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektroskopie in Lösung und im Festkörper (Film, Pulver und Kristall) qualifiziert und quantifiziert. Hierzu wird auf Kapitel 3.1.1 zum Verständnis der Methodik verwiesen. Zuerst wurden die *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**) im direkten Vergleich zu **7** untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 40 zusammengefasst. Die erhaltenen Spektren zeigen, dass unabhängig von der elektronischen Natur des Substituenten annähernd deckungsgleiche Absorptions- sowie Emissionsspektren in Lösung gewonnen werden (Abbildung 75). Die Spektren weisen jeweils vier Absorptionsbanden auf, deren Extinktionskoeffizienten ε_λ mit steigender Wellenlänge abnehmen. Das einzige, im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums liegende, Maximum bei $\sim$ 420 nm erklärt die gelbe Farbe der entsprechenden Lösungen. Die Emission wird durch eine breite Bande bei $\sim$ 540 nm charakterisiert, die jeweils zusätzlich eine Schulter oder ein zweites Maximum bei

~ 520 nm aufweist. Dies resultiert in einer grünen Emissionsfarbe (Abbildung 78). Die zugehörigen Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ liegen zwischen 5100 und 5900 cm^{-1}.

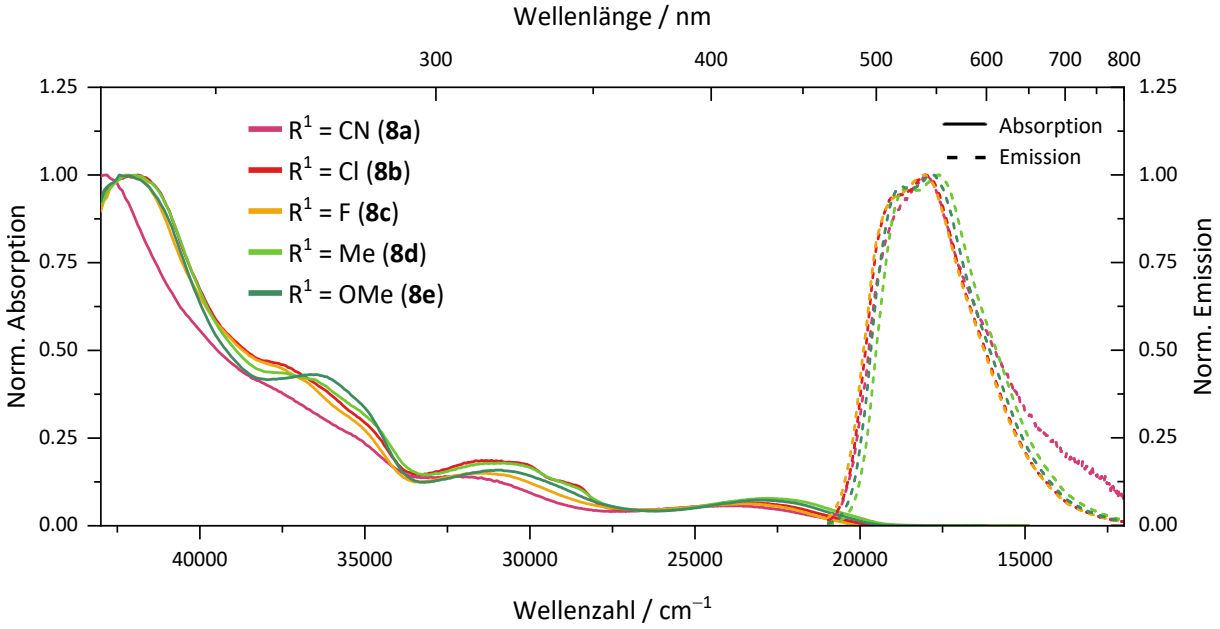
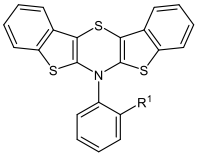


Abbildung 75: UV/Vis-Absorptions- (durchgehende Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**) (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 10^{-6}-10^{-5} M für Absorption, c = 10^{-7}-10^{-6} M für Emission).

Tabelle 40: Spektroskopische Daten der BBTT **8** und **7** (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 10^{-7}-10^{-5} M).



	$\lambda_{max,abs,Lsg}$ / nm (ε / L mol^{-1} cm^{-1})	$\lambda_{max,em,Lsg}$ / nm ($\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1} u. Φ_F)	$\lambda_{max,abs,Film}$ / nm	$\lambda_{max,em,Kristall}$ / nm (Φ)	$\lambda_{max,em,Pulver}$ / nm (Φ)
R^1 = CN (**8a**)	233 (44300), 309 (6200), 411 (2900)[25]	519, 543 (5900 / 0.00)	417	–	620 (0.00)
R^1 = Cl (**8b**)	235 (54200), 263 (25100, Schulter), 314 (10200), 346 (5700, Schulter), 423 (3600)	519, 540 (5100 / 0.06)	420	550 (0.00)	546 (0.04)
R^1 = F (**8c**)	234 (49500), 267 (20800, Schulter), 282 (13300, Schulter), 315 (7400), 418 (3100)	515 (Schulter), 539 (5400 / 0.20)	422	550 (0.39)	543 (0.36)
R^1 = Me (**8d**)	234 (50300), 269 (21100, Schulter), 316 (9000), 429 (4000)	525, 551 (5200 / 0.24)	433	610 (0.09)	582 (0.06)

R^1 = OMe (**8e**)	232 (65300), 270 (27600), 318 (10300), 425 (4700)	521, 547 (5200 / 0.22)	429	557 (0.08)	551 (0.09)
R^1 = H (**7**)	236 (46300), 268 (19400, Schulter), 321 (7600), 425 (3500)	526, 548 (5300 / 0.16)	414	573 (0.10)	567 (0.09)

Für die Festkörper kann ein ähnliches Verhalten mit längstwelligen Absorptionsbanden von ~ 430 nm und Emissionsbanden im Bereich von ~ 540-620 nm beobachtet werden (Abbildung 76). Dabei wurde die Absorption im Festkörper durch Aufbringen von durchscheinenden Filmen auf einen Objektträger vermessen. Die längstwelligen Absorptionsbanden von ~ 430 nm im Festkörper erklären die augenscheinlich gelbe Farbe der Festkörper (Abbildung 78). Die Spannweite der Emissionsbanden resultiert in einer Einstellbarkeit der Emissionsfarbe in Abhängigkeit des Substituenten von grün bis orange (Abbildung 78 und Abbildung 79). Dabei kommt es verglichen zur Emission in Lösung grundlegend zu einer Rotverschiebung der Emissionsmaxima im Festkörper, die für **8a** und **8d** besonders ausgeprägt ist.

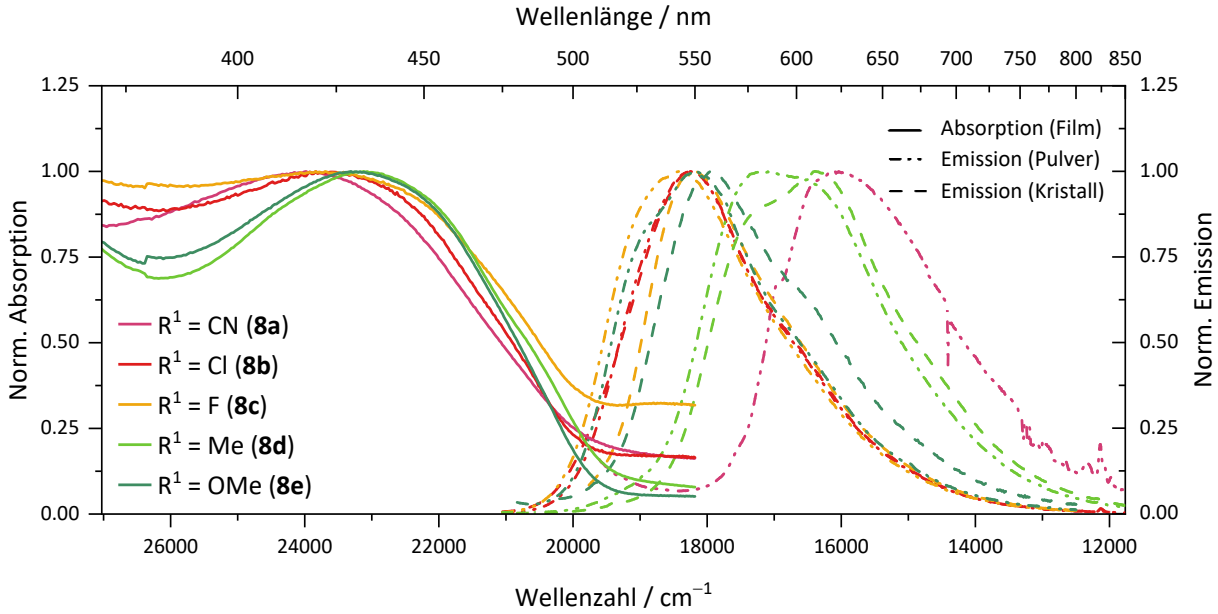


Abbildung 76: UV/Vis-Absorptionsspektren vom Film (durchgehende Linien) und Emissionsspektren von Pulver (gestrichelt-gepunktete Linien) und Kristall (gestrichelte Linien) der *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**) (T = 298 K).

Die Emissionsquantenausbeuten Φ für **7**, **8d** und **8e** in Lösung liegen in einer Größenordnung von 0.20-0.25, wohingegen sie im Festkörper sowohl für die Kristalle als auch für die Pulver geringere Werte von 0.05-0.10 umspannen. Die Emissionsquantenausbeuten Φ der jeweiligen Kristalle und Pulver eines Derivats sind vergleichbar. Das Phänomen von verringerten Emissionsquantenausbeuten Φ im Festkörper ist für viele organische Moleküle bereits als *aggregation-caused quenching* (ACQ) bekannt. Dies resultiert aus der räumlichen Nähe der Moleküle.[119] Dabei wird zumeist die Bildung von Eximeren bei hohen Konzentrationen oder im Festkörper durch Aggregatbildung mit π-π-Wechselwirkungen ange-

führt. Solche intermolekularen π-π-Wechselwirkungen konnten für diese BBTT bereits durch die Analyse ihrer Packungsmuster angenommen werden (vgl. Kapitel 3.4.3.2). Einzig das *anti-anti-N-ortho*-Fluorphenyl-BBTT (**8c**) weist zwar in Lösung eine zu den anderen Derivaten vergleichbare Emissionsquantenausbeute Φ von 0.20 auf, zeigt aber im Festkörper eine deutliche Erhöhung dieser auf bis zu 0.39. Als mögliche Erklärung können erneut die übergeordneten Packungsmuster herangezogen werden. Während **8d** treppenartige und **7** und **8e** gepaarte Unterstrukturen mit einer starken Überlappung der BBTT-Grundgerüste ausbilden,[25] zeigt **8c** trotz seiner gepaarten Unterstrukturen keine große Überlappung der benachbarten Einzelmoleküle. Zur Visualisierung sind in Abbildung 77 beispielhaft die Packungsmuster von **8c** und **8e** vergleichend illustriert. Diese Kristallpackungsmuster zeigen für **8c** einerseits das Ausbleiben einer Aggregatbildung benachbarter Einzelmoleküle mit nennenswerten π-π-Wechselwirkungen auf, wodurch *aggregation-caused quenching* (ACQ) unterdrückt werden könnte. Andererseits könnte die sterische Fixierung im Festkörper Wege der strahlungslosen Relaxation, besonders den der vibronischen Relaxation, im Vergleich zur Lösung unterdrücken. Folglich sollte eine Verstärkung der strahlenden Relaxationsprozesse erfolgen, wodurch sogar die Erhöhung der Emissionsquantenausbeute Φ im Festkörper gegenüber der Lösung für **8c** erklärbar werden könnte.

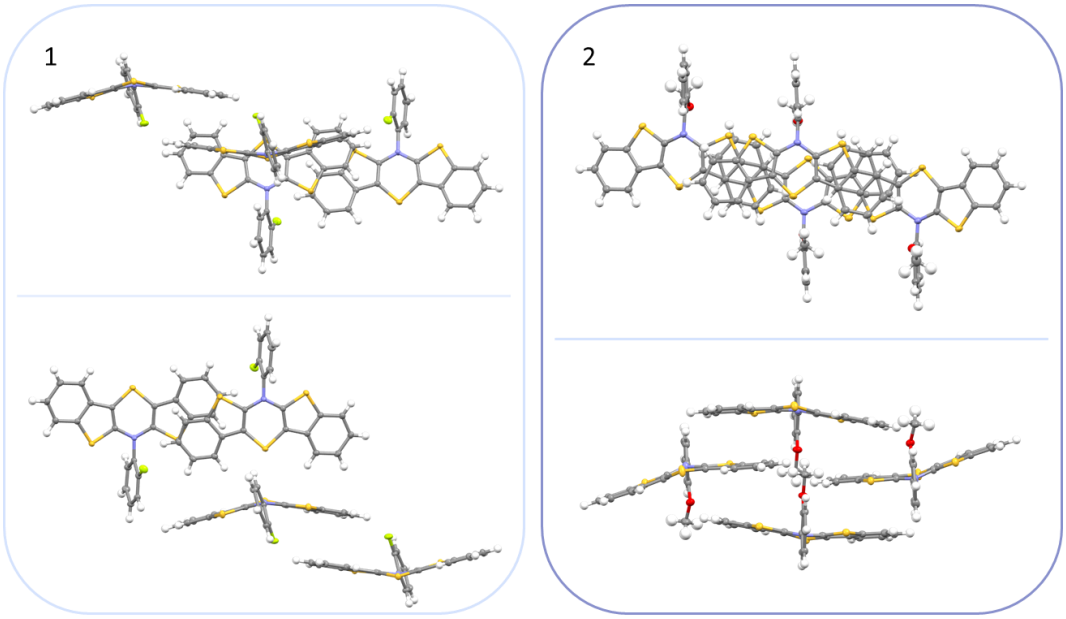


Abbildung 77: 1) Veranschaulichender Ausschnitt der Kristallpackung in der Seitenansicht und Aufsicht von *anti-anti-N-ortho*-Fluorphenyl-BBTT (**8c**).[67] 2) Veranschaulichender Ausschnitt der Kristallpackung in der Seitenansicht und Aufsicht von *anti-anti-N-ortho*-Methoxyphenyl-BBTT (**8e**).[67]

Das *anti-anti-N-ortho*-Chlorphenyl-BBTT (**8b**) weist deutlich niedrigere Emissionsquantenausbeuten Φ als die anderen BBTT-Derivate von **8** auf. Diese liegen im Bereich von 0.00-0.06. Dies könnte durch einen größeren Anteil von nichtstrahlenden Prozessen der Relaxation durch eine erhöhte Spin-Bahn-Kopplung durch den Schweratomeffekt des Chlorsubstituenten erklärbar sein. Überboten wird dies einzig durch das *anti-anti-N-ortho*-Cyanophenyl-BBTT (**8a**), welches so geringfügig emittiert, dass eine

Emissionsquantenausbeuten Φ von 0.00 bestimmt werden konnte. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung zu den entsprechen *anti-anti-N-para*-substituierten-Phenyl-BBTT (**3**).[25] Nachfolgend sind die augenscheinlichen Farbeindrücke der Lösungen in Dichlormethan und der Festkörper im Pulver und Kristall jeweils bei Tageslicht und unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm) fotographisch dargestellt (Abbildung 78 und Abbildung 79).

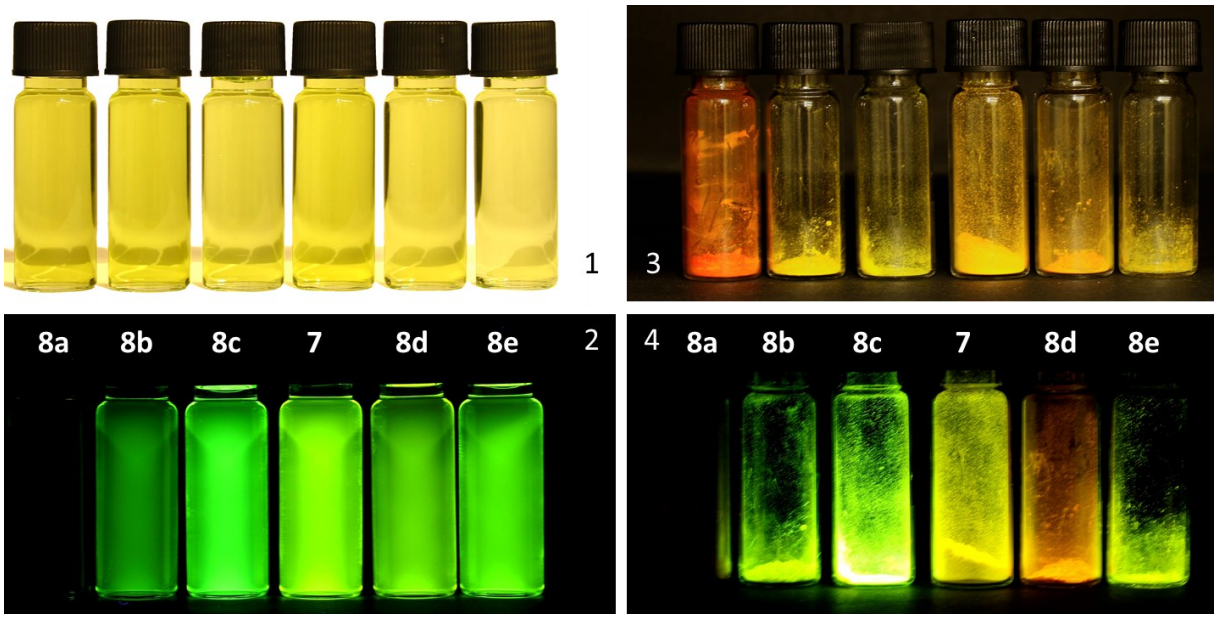


Abbildung 78: Absorption bei Tageslicht (1) und Emission unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm) (2) der *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**) und **7** in Lösung (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 10^{-4} M). Absorption bei Tageslicht (3) und Emission unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm) (4) der *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**) und **7** im Pulver (T = 298 K).

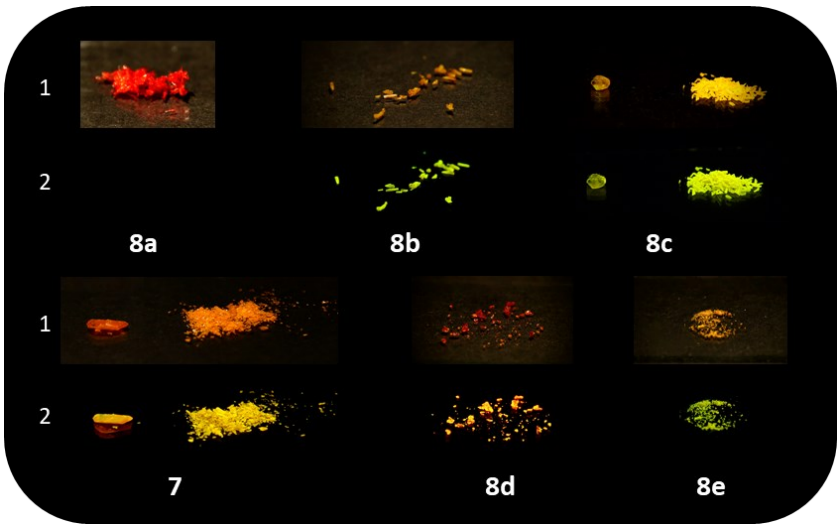


Abbildung 79: Absorption bei Tageslicht (1) und Emission unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm) (2) der *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**) und *anti-anti-N*-Phenyl-BBTT (**7**) im Kristall (T = 298 K).

Weiterführend wurden die photophysikalischen Eigenschaften der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) charakterisiert (Tabelle 41). Für diese präsentiert sich die Gestalt der Absorptions- und Emissionsbanden für alle Derivate nahezu deckungsgleich. In Abbildung 80 sind beispielhaft die Absorptions- und Emissionsspektren der homogen-substituierten Derivate von **9** in Dichlormethan gezeigt. Diese zeigen ebenfalls vier Absorptionsbanden mit einer vergleichbaren Lage

der Maxima zu den BBTT **8**, wobei erneut drei der Maxima auf den UV-Bereich entfallen. Das Maximum bei ~ 420 nm im sichtbaren Spektralbereich erklärt erneut die gelbe Farbe der Lösungen. Einzig Derivat **9aa** weicht im UV-Bereich durch eine hypsochrome Verschiebung seiner Absorptionsbanden ab. Die grüne Emission wird erneut durch eine breite Bande mit zwei Maxima bei ~ 515 und ~ 540 nm repräsentiert. Die resultierenden Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ liegen zwischen 4700 und 5300 cm^{-1}. Es ist auffallend, dass die *ortho*-Substitution mit mindestens einem Cyanosubstituenten am *N*-Arylring zu keiner messbaren Emission der entsprechenden Derivate von **9** führt. Bei den BBTT **8** mit nur einem *ortho*-Substituenten konnte hingegen eine Emission des entsprechenden Derivats **8a** gefunden werden, wenn auch mit einer Emissionsquantenausbeute Φ von 0.00.

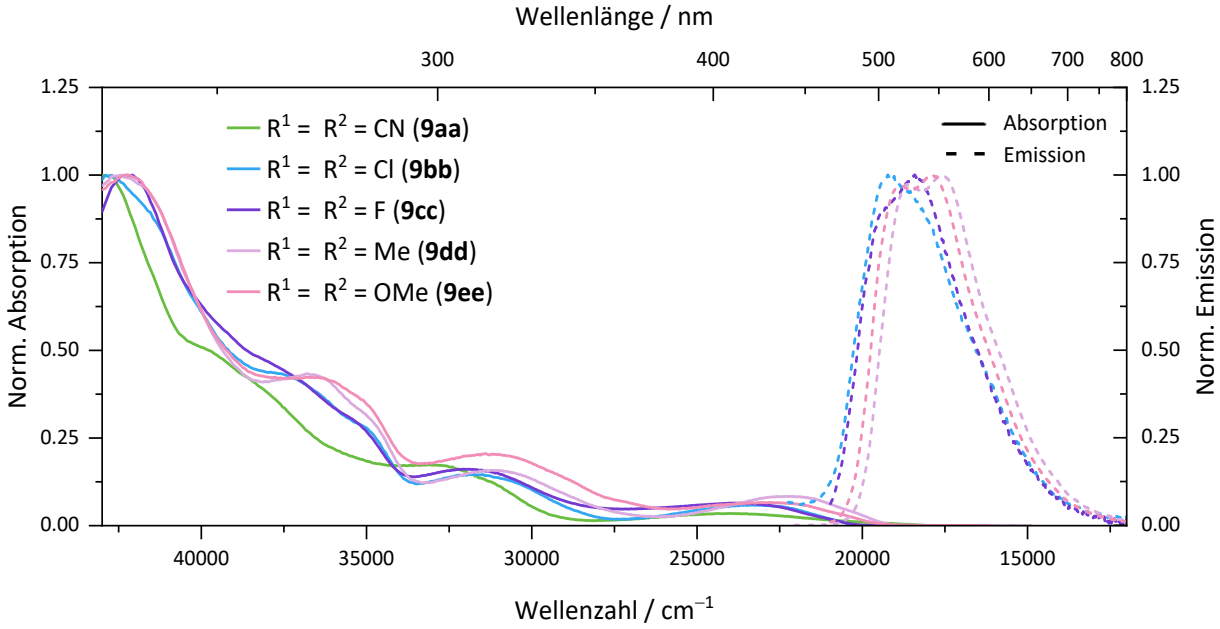
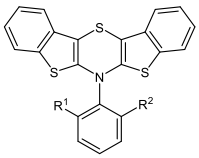


Abbildung 80: UV/Vis-Absorptions- (durchgehende Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) ausgewählter *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierter-Phenyl-BBTT (**9**) (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 10^{-6}-10^{-5} M für Absorption, c = 10^{-7}-10^{-6} M für Emission).

Tabelle 41: Spektroskopische Daten der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 10^{-7}-10^{-5} M).

	**$\lambda_{max,abs,Lsg}$ / nm (ε / L mol^{-1} cm^{-1})**	**$\lambda_{max,em,Lsg}$ / nm ($\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1} u. Φ_F)**	**$\lambda_{max,abs,Film}$ / nm**	**$\lambda_{max,em,Kristall}$ / nm (Φ)**	**$\lambda_{max,em,Pulver}$ / nm (Φ)**
R^1 = R^2 = CN (**9aa**)	232 (67300), 251 (33000, Schulter), 260 (25900, Schulter), 300 (12000, Schulter), 411 (2500)	–	410	–	–

R^1 = CN, R^2 = Cl (**9ab**)	231 (73600), 250 (35900, Schulter), 279 (18500, Schulter), 315 (9300, Schulter), 413 (3300)	–	414	–	–
R^1 = CN, R^2 = F (**9ac**)	231 (60900), 248 (36300, Schulter), 277 (17800, Schulter), 316 (7600, Schulter), 412 (2900)	–	416	–	–
R^1 = CN, R^2 = Me (**9ad**)	231 (58200), 268 (21300, Schulter), 308 (7900), 419 (3300)	–	427	–	–
R^1 = CN, R^2 = OMe (**9ae**)	232 (62000), 267 (22600, Schulter), 304 (15000), 413 (3900)	–	420	–	–
R^1 = R^2 = Cl (**9bb**)	230 (57500), 264 (24700, Schulter), 310 (8800), 420 (3400)	509, 536 (Schulter) (5200 / 0.00)	440	–	–
R^1 = Cl, R^2 = F (**9bc**)	233 (40700), 265 (17800, Schulter), 282 (10900, Schulter), 308 (6900), 413 (2900)	511 (Schulter), 525 (5200 / 0.00)	420	538 (0.00)	534 (0.00)
R^1 = Cl, R^2 = Me (**9bd**)	234 (57000), 271 (23500), 316 (8100), 433 (4100)	516, 544 (4700 / 0.16)	431	553 (0.09)	552 (0.09)
R^1 = Cl, R^2 = OMe (**9be**)	233 (56700), 267 (24400), 310 (8700), 423 (4000)	513, 539 (5100 / 0.03)	425	n.b.	544 (0.02)
R^1 = R^2 = F (**9cc**)	234 (49500), 265 (21500, Schulter), 279 (14900, Schulter), 309 (8200), 413 (3300)	511 (Schulter), 529 (5300 / 0.00)	418	537 (0.02)	532 (0.01)
R^1 = F, R^2 = Me (**9cd**)	233 (45000), 269 (18700, Schulter), 282 (12900, Schulter), 312 (7100), 424 (3200)	515, 541 (5100 / 0.19)	431	543 (0.05)	543 (0.05)
R^1 = F, R^2 = OMe (**9ce**)	233 (57400), 269 (24800), 312 (8900), 416 (4000)	515 (Schulter), 535 (5300 / 0.11)	425	583 (0.14)	575 (0.12)
R^1 = R^2 = Me (**9dd**)	233 (52800), 269 (22900), 316 (8500), 434 (4400)	524, 553 (5000 / 0.27)	439	564 (0.12)	562 (0.18)

R^1 = Me, R^2 = OMe (**9de**)	234 (97100), 271 (43600), 312 (15200), 430 (7700)	519, 549 (5000 / 0.33)	433	556 (0.26)	554 (0.28)
R^1 = R^2 = OMe (**9ee**)	236 (53400), 270 (22600, Schulter), 315 (11100), 429 (3600)	518, 544 (4900 / 0.33)	438	552 (0.11)	588 (0.18)

Weiterhin werden in Abbildung 81 die entsprechenden Absorptions- und Emissionsspektren der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) im Film, Pulver und Kristall illustriert. Dabei präsentieren sich zu den Lösungen von **9** ähnliche Spektren mit breiten Absorptionsbanden mit einem Absorptionsmaximum von ~ 425 nm und Emissionsbanden mit einem Emissionsmaximum im Bereich von 525-590 nm. Erneut wird eine grundlegend bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima im Festkörper gegenüber den Lösungen ersichtlich, die verglichen mit den BBTT **8** jedoch weniger ausgeprägt ist.

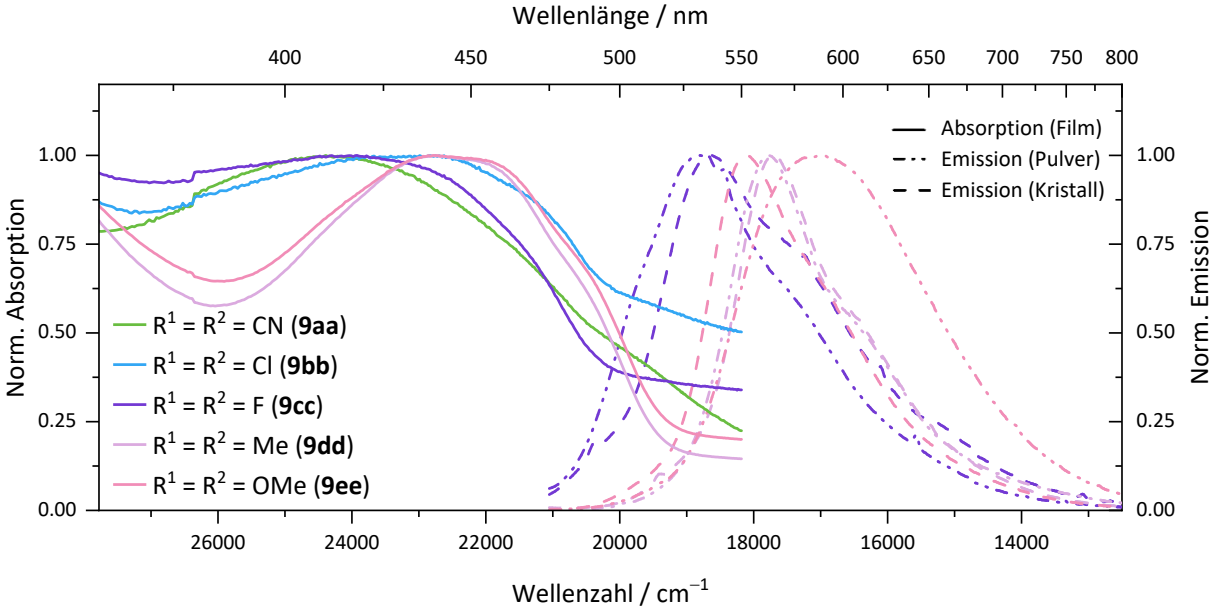


Abbildung 81: UV/Vis-Absorptionsspektren vom Film (durchgehende Linien) und Emissionsspektren von Pulver (gestrichelt-gepunktete Linien) und Kristall (gestrichelte Linien) ausgewählter *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) (T = 298 K).

Die größten Emissionsquantenausbeuten Φ werden für die BBTT **9dd**, **9de** und **9ee** mit einer reinen Donorsubstitution der *N*-Aryleinheit mit ~ 0.30 in Lösung bestimmt, wohingegen acceptorsubstituierte Derivate deutlich niedrigere Emissionsquantenausbeuten Φ aufweisen. Wie vorangehend erwähnt zeigen alle cyanosubstituierten Derivate keine messbare Emission, auch dann, wenn ihr heterogenes Substitutionsmuster einen Donor aufweist. Die halogenierten Derivate emittieren zumeist, wobei die Emissionsquantenausbeuten Φ unterhalb des messbaren Bereichs bis hin zu ~ 0.15 betragen. Dabei präsentieren die Derivate **9bb**, **9bc** und **9cc** mit reiner Halogensubstitution eine Emissionsquantenausbeute Φ unterhalb des messbaren Bereichs, wohingegen das Einführen eines Donorsubstituenten die Emission hin zu messbaren Emissionsquantenausbeuten Φ wiederherstellt. Es

werden folglich Emissionsquantenausbeuten Φ von 0.03-0.19 für die Derivate **9bd**, **9be**, **9cd** und **9ce** gemessen. Die Substituenteneffekte scheinen sich hierbei annähernd additiv zu verhalten. Zusätzlich zeigen Fluor-dekorierte BBTT verglichen zu den Chlor-dekorierten BBTT höhere Emissionsquantenausbeuten Φ. Dies könnte erneut einem vergrößerten Anteil an nichtstrahlenden Relaxationsprozessen, bedingt durch die erhöhte Spin-Bahn-Kopplung aufgrund des ausgeprägten Schweratomeffekts des Chloratoms, zugeschrieben werden. Im Festkörper präsentieren sich die Emissionsquantenausbeuten Φ von Kristall und Pulver uniform, wohingegen sie im Vergleich zur in Lösung von gleichbleibend bis zu 0.20 fallend beschrieben werden können. Erneut kann *aggregation-caused quenching* (ACQ) für die Verringerung der Emissionsquantenausbeuten Φ angeführt werden.[119] Allerdings kann diesmal keine direkte Begründung in den Packungsmustern der Kristalle gefunden werden. Im Folgenden sind die optischen Farbeindrücke der Lösungen in Dichlormethan und Festkörper im Pulver und Kristall jeweils bei Tageslicht und unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm) fotografisch festgehalten (Abbildung 82 und Abbildung 83).

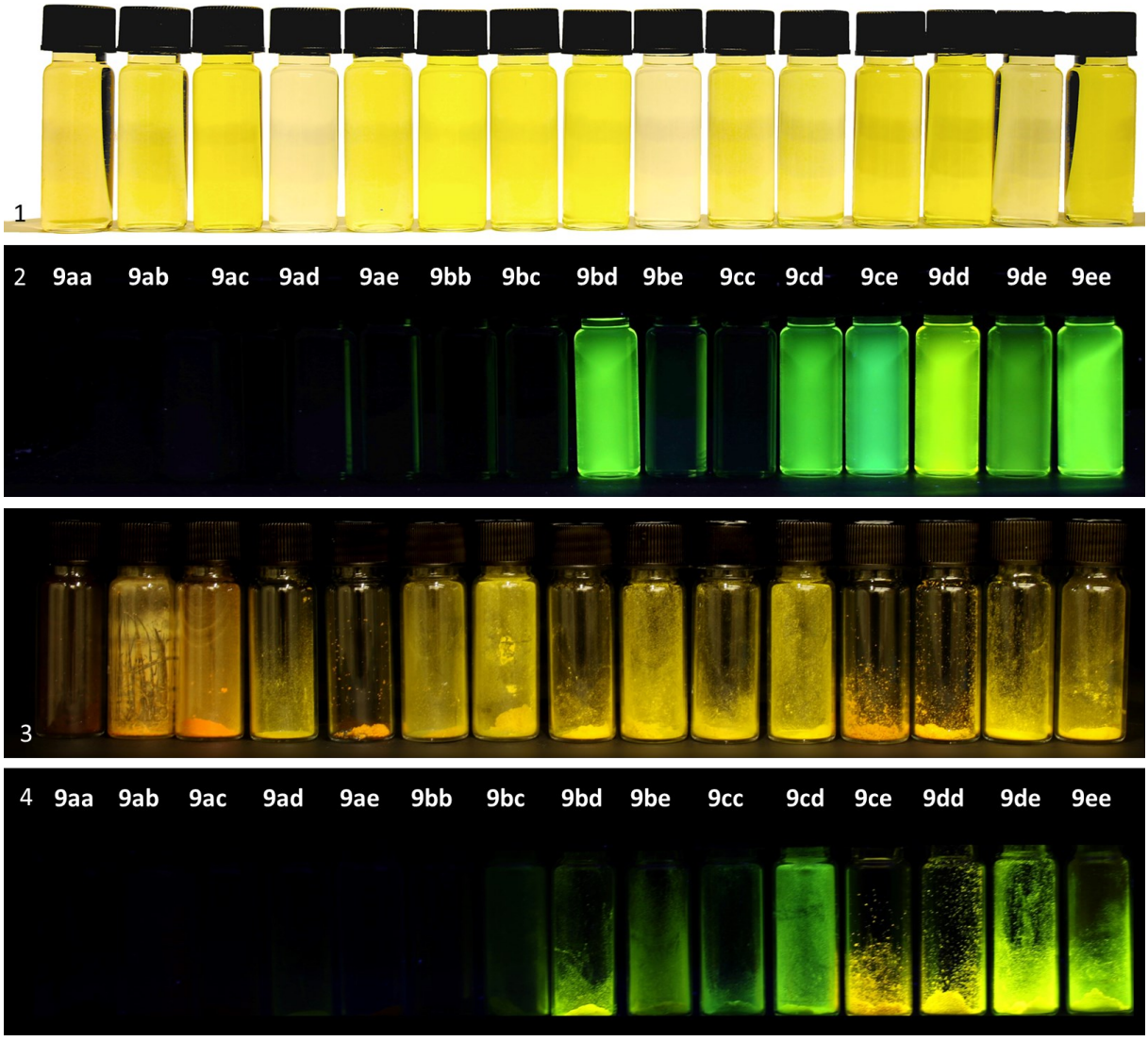


Abbildung 82: Absorption bei Tageslicht (1) und Emission unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm) (2) der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) in Lösung (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 10^{-4} M). Absorption bei Tageslicht (3) und Emission unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm) (4) der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) im Pulver (T = 298 K).

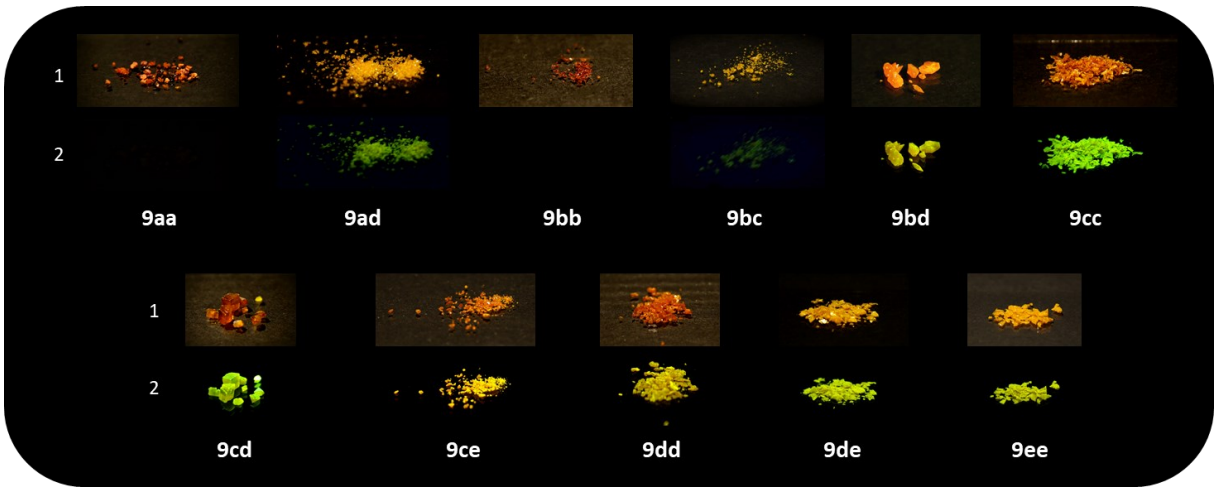


Abbildung 83: Absorption bei Tageslicht (1) und Emission unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm) (2) ausgewählter *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) im Kristall (T = 298 K).

Weiterhin wurden die als Zwischenprodukte gewonnen *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22**) in ihren photophysikalischen Eigenschaften charakterisiert (Tabelle 42). Dabei präsentiert die Absorption in Lösung analog zu ihren am Grundgerüst nicht bromierten Analoga **8** und **9** vier Maxima, die mit zunehmend bathochromer Lage in ihrer Intensität und damit in ihren Extinktionskoeffizienten ε_λ abnehmen (Abbildung 84). Das Maximum im sichtbaren Spektralbereich bei $\sim$ 430 nm erklärt ihre augenscheinlich gelbe Farbe in Lösung. Die restlichen Maxima entfallen erneut auf den UV-Bereich des Absorptionsspektrums. Dabei ist die Lage der Absorptionsmaxima erneut nahezu unabhängig vom Substitutionsmuster der *N*-Aryleinheit, wodurch sich annähernd deckungsgleiche Absorptionsspektren ergeben. Weiterhin emittieren die BBTT **22** mit uniformen breiten Emissionsbanden zweier nahe beieinander liegender Maxima bei $\sim$ 520 und $\sim$ 550 nm in Lösung. Weder für die Absorptions- noch Emissionsbanden tritt eine signifikante Verschiebung durch das 3,9-Dibromsubstitutionsmuster des BBTT-Grundgerüstes verglichen zu den BBTT **8** und **9** auf. Somit scheint das zugrundeliegende BBTT-Grundgerüst den signifikantesten Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften zu haben. Zudem zeigen die BBTT **22** eine starke Vergleichbarkeit zu ihren *para*-Analoga **15**, was ebenso für die BBTT **8** und **9** und ihre *para*-Analoga **3** identifiziert wurde.[48] Die resultierenden Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ der BBTT **22** liegen zwischen 5100 und 5900 cm^{-1}.

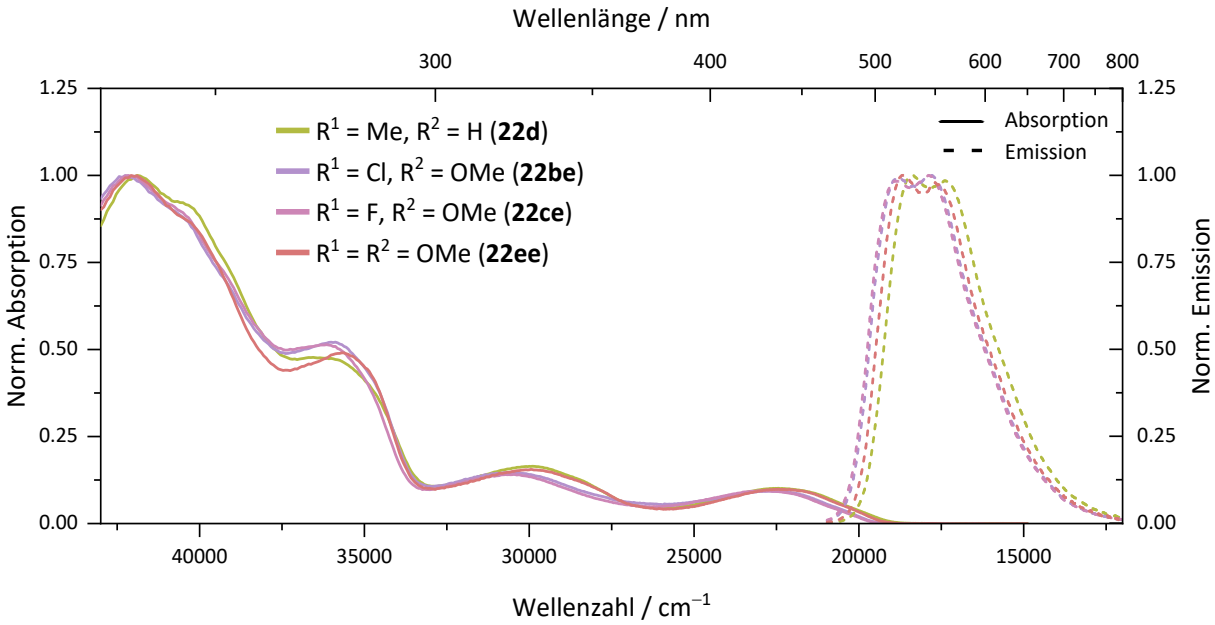
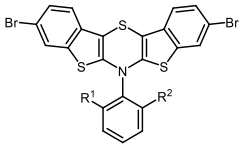


Abbildung 84: UV/Vis-Absorptions- (durchgehende Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22**) (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 10^{-6}-10^{-5} M für Absorption, c = 10^{-7}-10^{-6} M für Emission).

Tabelle 42: Spektroskopische Daten der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22**) (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 10^{-7}-10^{-5} M).



	$\lambda_{max,abs,Lsg.}$ / nm (ε / L mol^{-1} cm^{-1})	$\lambda_{max,em,Lsg.}$ / nm ($\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1} u. Φ_F)	$\lambda_{max,em,Kristall}$ / nm (Φ)	$\lambda_{max,em,Pulver}$ / nm (Φ)
R^1 = Me, R^2 = H (**22d**)	236 (47300), 245 (43100, Schulter), 273 (22300), 329 (7800), 436 (4800)	530, 559 (5000 / 0.37)	575 (0.04)	576 (0.04)
R^1 = Cl, R^2 = OMe (**22be**)	234 (75300), 244 (65900, Schulter), 275 (39200), 320 (11000), 434 (6900)	518, 547 (4800 / 0.16)	569 (0.00)	566 (0.01)
R^1 = F, R^2 = OMe (**22ce**)	234 (63700), 244 (54900, Schulter), 273 (32600), 321 (9000), 425 (5900)	515, 544 (5100 / 0.35)	557 (0.10)	555 (0.13)
R^1 = R^2 = OMe (**22ee**)	236 (50400), 246 (42200, Schulter), 277 (24800), 328 (7800), 439 (5000)	521, 550 (4600 / 0.38)	574 (0.01)	571 (0.01)

Für die 3,9-dibromierten-BBTT **22** wurden durch das mangelnde Ausbilden von Filmen keine Absorptionscharakteristika im Film bestimmt. Bezüglich der Emission hingegen präsentieren sich die 3,9-dibromierten-BBTT **22** im Pulver und Kristall ebenfalls mit uniformen breiten Emissionsbanden eines jeweils distinktiven Maximums bei 550-580 nm.

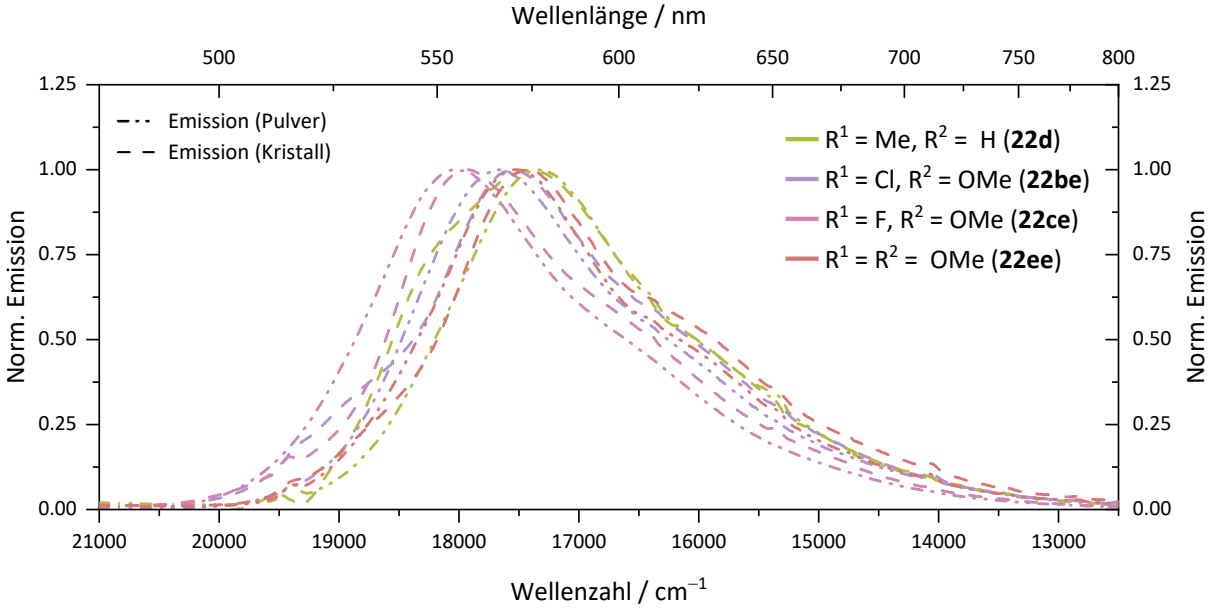


Abbildung 85: Emissionsspektren von Pulver (gestrichelt-gepunktete Linien) und Kristall (gestrichelte Linien) der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22**) (T = 298 K).

Es wurden erneut die Emissionsquantenausbeuten Φ bestimmt, wobei diese in Lösung Werte von 0.16-0.38 umspannen. Im Festkörper erfolgt eine deutliche Reduktion dieser, wobei Werte zwischen 0.13 bis hin zu Werten unterhalb des messbaren Bereichs festgestellt werden. Hier kann erneut *aggregation-caused quenching* (ACQ) als mögliche Erklärung angeführt werden.[119] Dabei ist die Verringerung der Emissionsquantenausbeuten Φ im Festkörper deutlich ausgeprägter für die BBTT **8** und **9**. Hierfür können erneut die Kristallpackungen als mögliche Erklärung herangezogen werden. Wie in Kapitel 3.4.3.4 diskutiert, weisen die BBTT **22d**, **22be** und **22ee** die höchsten Packungsdichten auf. Zudem zeigen diese treppenartige Strukturen mit der ausgeprägtesten Überlappung der BBTT-Grundgerüste von benachbarten Einzelmolekülen. Dementsprechend könnte die Ausbildung von Eximeren deutlich verstärkt sein. Ebenso kann eine Acceptorsubstitution als indikativ für eine verringerte Emissionsquantenausbeute Φ identifiziert werden. Dies könnte für das Chlor-dekorierte Derivat **22be** erneut durch eine erhöhte Spin-Bahn-Kopplung und somit durch eine Verstärkung der nicht-strahlenden Relaxationsprozesse erklärt werden. Die augenscheinlich beobachteten Farbeindrücke der Absorption und Emission sind im Folgenden fotografisch in Lösung und im Festkörper jeweils bei Tageslicht und unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm) festgehalten (Abbildung 86 und Abbildung 87).

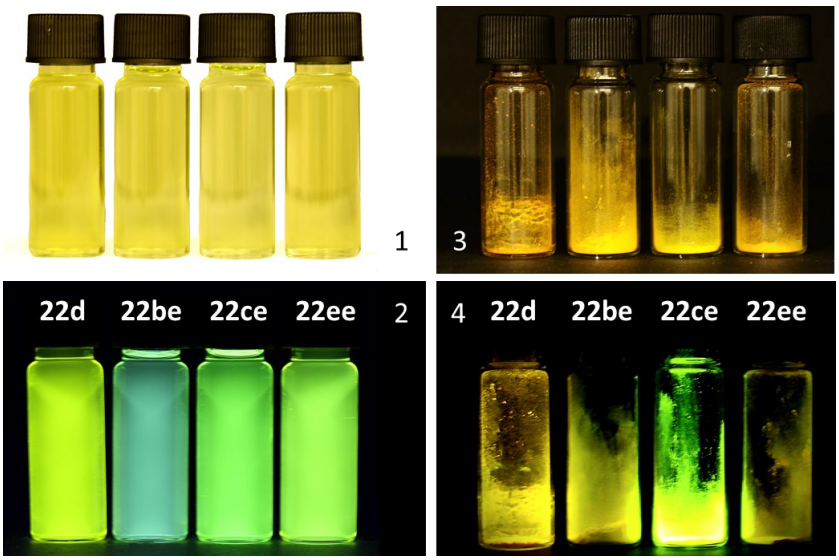


Abbildung 86: Absorption bei Tageslicht (1) und Emission unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm) (2) der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22**) in Lösung (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 10^{-4} M). Absorption bei Tageslicht (3) und Emission unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm) (4) der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22**) im Pulver (T = 298 K).

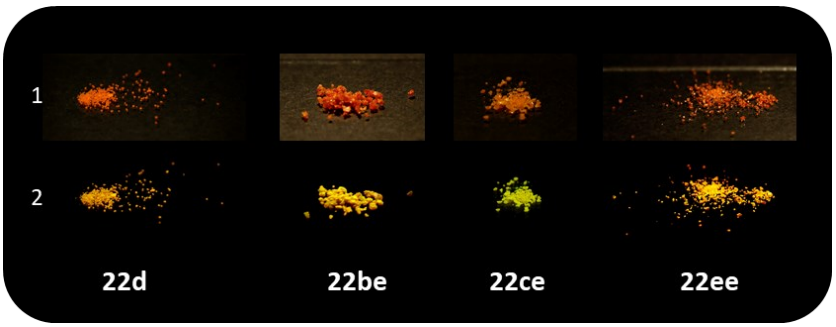


Abbildung 87: Absorption bei Tageslicht (1) und Emission unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm) (2) der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22**) im Kristall (T = 298 K).

Um den Charakter der Emission genauer zu untersuchen, wurden *time-correlated single photon count* (TCSPC) Zerfallsexperimente der Spezies durch Photoanregung und zeitabhängige Messung der emittierten Photonen in Lösung zur Bestimmung der Lebensdauern τ durchgeführt (Abbildung 88). Dabei wäre für die emissiven Derivate der BBTT **8** und **9** eine Fluoreszenz mit Fluoreszenzlebensdauern τ_F im Nanosekundenbereich (10^{-7}-10^{-9} s) durch eine strahlende Relaxation aus dem schwingungsrelaxierten S_1-Zustand zu erwarten. Für die 3,9-dibromierten-BBTT **22** könnte in der Theorie hingegen auch eine deutlich langlebigere Phosphoreszenz aus dem schwingungsrelaxierten T_1-Zustand diskutiert werden. Das 3,9-Dibromsubstitutionsmuster könnte durch den Schweratomeffekt eine erhöhte Spin-Bahn-Kopplung mit sich bringen, wodurch andere Desaktivierungsprozesse der photonischen Energieanregung ab der Fluoreszenz begünstigt werden könnten. Einer dieser Prozesse ist das spinverbotene *intersystem crossing* zwischen elektronischen Zuständen verschiedener Multiplizität, wodurch eine verstärkte Besiedelung des Triplettzustandes (T_1) ermöglicht werden könnte. Anschließend könnte eine strahlende Relaxation im Sinne einer um viele Größenordnungen langsameren und zudem rotverschobenen Phosphoreszenz (≥ 10^{-3} s) resultieren. Da die BBTT **22** aber verglichen mit ihren entsprechenden Analoga der BBTT **8** und **9** ohne das 3,9-Dibromsubstitutions-

muster generell deutlich höhere Emissionsquantenausbeuten Φ aufweisen, ist eine solche Verstärkung der Prozesse der nichtstrahlenden Relaxation eher nicht zu erwarten.

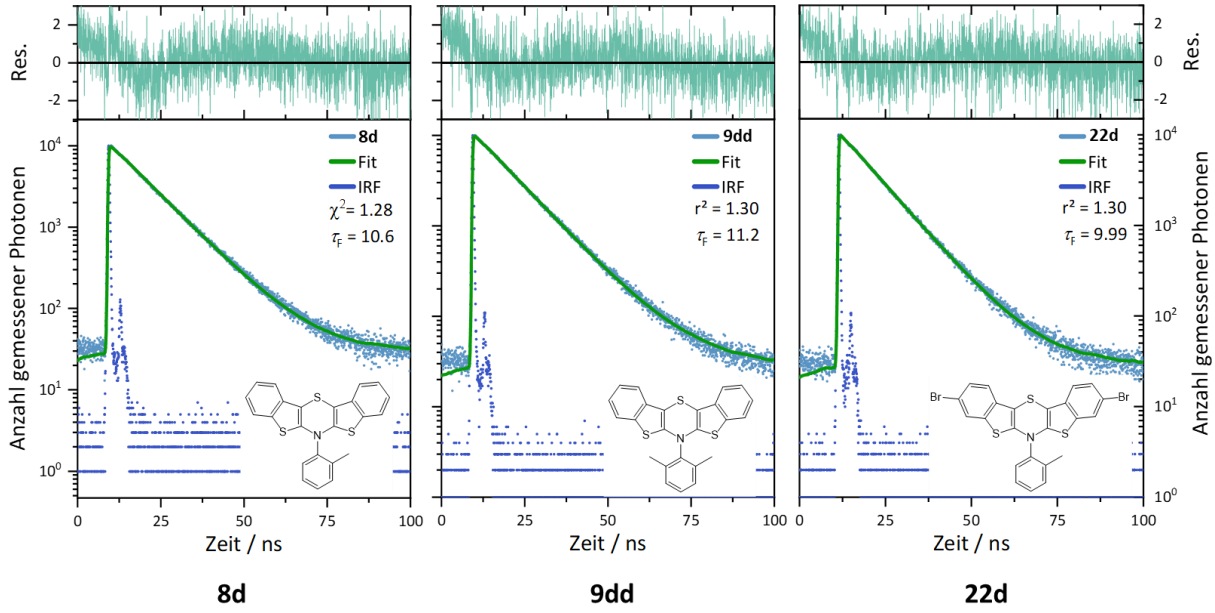


Abbildung 88: Vergleichende Darstellung der TCSPC-Zerfallsexperimente der BBTT **8d**, **9dd** und **22d** in CH_2Cl_2 als Histogramme des Zerfalls der entsprechenden BBTT und der IRF, mit ihren Fitfunktionen und den bestimmten Fluoreszenzlebensdauern τ_F sowie zugehörigen Güten des Fits χ^2.

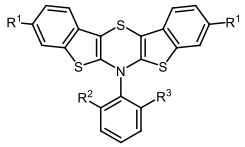
Die TCSPC-Zerfallsexperimente unter Anregung mit einem gepulsten Laser der Wellenlänge 448.8 nm präsentieren ein einheitliches Bild (Tabelle 43). Das BBTT **7** sowie die messbar emissiven BBTT von **8**, **9** und **22** zeigen dabei alle einen mono-exponentiellen Zerfall, was auf eine Emission aus nur einem elektronischen Zustand hindeutet. Mithilfe der absoluten Werte der Fluoreszenzlebensdauern τ_F im Bereich von 3.31-11.2 ns kann die Emission klar einer spinerlaubten Fluoreszenz aus dem schwingungsrelaxierten S_1-Zustand in den S_0*-Zustand zugeordnet werden (Tabelle 43). Trotz des 3,9-Dibrom-substitutionsmusters wird für die BBTT **22** ein Fluoreszenzcharakter der Emission gefunden. Somit können die erhaltenen Emissionsquantenausbeuten Φ in Lösung klar als Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F identifiziert werden. Es nimmt dabei für alle untersuchten BBTT die Fluoreszenzlebensdauer τ_F mit der Donorstärke des Substituenten der *N*-Aryleinheit zu. Über Gleichung 16 konnten unter Verwendung der Fluoreszenzlebensdauern τ_F und Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F die strahlenden Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz $k_{r,F}$ bestimmt werden, die in einer Größenordnung von 3.36-41.9 · 10^6 s^{-1} liegen. Dabei überzeugen besonders die Derivate **22** mit den größten Werten von ~ 3.7 · 10^7 s^{-1} als effizienteste Emitter unter den untersuchten BBTT. Weiterhin wurden mittels Gleichung 17 und 18 die nichtstrahlenden Geschwindigkeitskonstanten k_{nr} berechnet, welche zwischen 5.98-28.4 · 10^7 s^{-1} liegen. Dies zeigt, dass für alle untersuchten BBTT von **8**, **9** und **22** die nichtstrahlenden Relaxationsprozesse den angeregten Zustand schneller entvölkern als die strahlenden Relaxationsprozesse.

$$k_{r,F} = \frac{\Phi_F}{\tau_F} \qquad \text{Gleichung 16}$$

$$\tau_F = \frac{1}{k_{r,F} + k_{nr}} \quad \text{und} \quad \Phi_F = \frac{k_{r,F}}{k_{r,F} + k_{nr}} \qquad \text{Gleichung 17 und 18}$$

Mit Φ_F = Fluoreszenzquantenausbeute, τ_F = Fluoreszenzlebensdauer, $k_{r,F}$ = strahlende Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz und k_{nr} = nichtstrahlende Geschwindigkeitskonstante

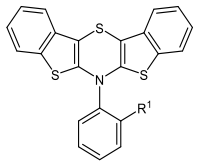
Tabelle 43: Fluoreszenzlebensdauern τ_F von BBTT **7** und den messbar emissiven Derivate der BBTT **8**, **9** und **22** (aufgenommen in CH_2Cl_2, T = 298 K, c = 10^{-7}-10^{-6} M,) sowie die strahlenden Geschwindigkeitskonstanten $k_{r,F}$ und nichtstrahlenden Geschwindigkeitskonstanten $k_{nr,F}$.

	**τ_F / ns** (Güte des Fits χ^2)		**strahlende Geschwindigkeitskonstante $k_{r,F}$ / s^{-1}**	**nichtstrahlende Geschwindigkeitskonstante k_{nr} / s^{-1}**
R^1 = R^2 = H, R^3 = Cl (**8b**)	3.31	(1.25)	$1.81 \cdot 10^7$	$2.84 \cdot 10^8$
R^1 = R^2 = H, R^3 = F (**8c**)	8.67	(1.17)	$2.31 \cdot 10^7$	$9.23 \cdot 10^7$
R^1 = R^2 = R^3 = H (**7**)	9.18	(1.24)	$1.74 \cdot 10^7$	$9.15 \cdot 10^7$
R^1 = R^2 = H, R^3 = Me (**8d**)	10.6	(1.28)	$2.27 \cdot 10^7$	$7.20 \cdot 10^7$
R^1 = R^2 = H, R^3 = OMe (**8e**)	10.3	(1.22)	$2.13 \cdot 10^7$	$7.55 \cdot 10^7$
R^1 = H, R^2 = Cl, R^3 = Me (**9bd**)	7.23	(1.27)	$2.21 \cdot 10^7$	$1.16 \cdot 10^8$
R^1 = H, R^2 = Cl, R^3 = OMe (**9be**)	8.92	(1.24)	$3.36 \cdot 10^6$	$1.09 \cdot 10^8$
R^1 = H, R^2 = F, R^3 = Me (**9cd**)	10.7	(1.27)	$1.77 \cdot 10^7$	$7.55 \cdot 10^7$
R^1 = H, R^2 = F, R^3 = OMe (**9ce**)	7.00	(1.22)	$1.57 \cdot 10^7$	$1.27 \cdot 10^8$
R^1 = H, R^2 = R^3 = Me (**9dd**)	11.2	(1.30)	$2.42 \cdot 10^7$	$6.53 \cdot 10^7$
R^1 = H, R^2 = Me, R^3 = OMe (**9de**)	11.2	(1.23)	$2.94 \cdot 10^7$	$5.98 \cdot 10^7$

R^1 = H, R^2 = R^3 = OMe (**9ee**)	10.5	(1.23)	$3.13 \cdot 10^7$	$6.36 \cdot 10^7$
R^1 = Br, R^2 = Me, R^3 = H (**22d**)	9.99	(1.23)	$3.70 \cdot 10^7$	$6.31 \cdot 10^7$
R^1 = Br, R^2 = Cl, R^3 = OMe (**22be**)	4.99	(1.23)	$3.21 \cdot 10^7$	$1.68 \cdot 10^8$
R^1 = Br, R^2 = F, R^3 = OMe (**22ce**)	9.45	(1.12)	$3.70 \cdot 10^7$	$6.88 \cdot 10^7$
R^1 = Br, R^2 = R^3 = OMe (**22ee**)	9.07	(1.23)	$4.19 \cdot 10^7$	$6.84 \cdot 10^7$

Die experimentell gewonnenen Ergebnisse sollten zudem mit der Theorie durch quantenchemische (TD-)DFT-Rechnungen korreliert werden. Dazu wurden zunächst einige Kombinationen zwischen Funktionalen und Basissätzen getestet. Mit dem Funktional PBE1PBE und dem Basissatz 6-311++G** unter Simulation der Solvathülle mit dem *polarized continuum model* unter IEFPCM Variation mit Dichlormethan konnten die Ergebnisse höchster Übereinstimmung gewonnen werden. Es konnten so die experimentellen Absorptions- und Emissionsbanden mit den zugrundeliegenden theoretischen elektronischen Übergängen in Beziehung gesetzt sowie die beteiligten Orbitalübergänge aufgedeckt werden. Dabei wurden aufgrund der zumeist zwei möglichen *N-intra*-Konformere in Lösung zur Vereinfachung jeweils nur die homogen-substituierten-Derivate der BBTT **9** und **22** mit zwei *ortho*-Substituenten der *N*-Aryleinheit untersucht. Für die *ortho*-substituierten-Derivate von **8** und **22** wurden jeweils die quantenchemisch postulierten energetisch bevorzugten Minimumstrukturen mit dem *ortho*-Substituenten über dem BBTT-Grundgerüst analysiert. Die theoretischen Daten für die *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**) wurden den experimentellen Daten zugeordnet und sind in Tabelle 44 gelistet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist einzig der prozentual dominanteste Orbitalbeitrag eines jeden Übergangs angegeben.

Tabelle 44: Zuordnung der experimentellen spektroskopischen Absorptionsmaxima zu den TD-DFT simulierten zugrundeliegenden Übergängen der *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**) (PBE1PBE/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).



	$\lambda_{abs,exp}$ / nm	$\lambda_{abs,ber}$ / nm	Oszillator-stärke	Dominanteste Orbitalbeiträge (Anteil / %)		$\lambda_{em,exp}$ / nm	$\lambda_{em,ber}$ / nm
R^1 = CN (**8a**)	233	242	0.061	HOMO−1 → LUMO+3	(55)	519, 543	494
		243	0.044	HOMO−6 → LUMO	(54)		
		244	0.047	HOMO → LUMO+14	(44)		
		254	0.285	HOMO → LUMO+10	(46)		
	–	268	0.159	HOMO−2 → LUMO+1	(73)		
	309	314	0.042	HOMO−1 → LUMO	(63)		
		316	0.060	HOMO → LUMO+3	(51)		
	411	403	0.115	HOMO → LUMO+1	(84)		
R^1 = Cl (**8b**)	235	228	0.0653	HOMO → LUMO+17	(42)	519, 540	558
		233	0.2167	HOMO−1 → LUMO+4	(33)		
		240	0.109	HOMO−1 → LUMO+3	(51)		
	263	256	0.228	HOMO → LUMO+10	(49)		
		269	0.152	HOMO−2 → LUMO	(80)		
		270	0.109	HOMO−1 → LUMO	(87)		
	314	320	0.091	HOMO → LUMO+3	(73)		
	423	414	0.127	HOMO → LUMO	(95)		
R^1 = F (**8c**)	234	232	0.203	HOMO → LUMO+15	(36)	515 (S), 539	556
		235	0.184	HOMO−1 → LUMO+4	(41)		
	267	255	0.259	HOMO → LUMO+10	(57)		
		268	0.159	HOMO−2 → LUMO	(80)		
		269	0.115	HOMO−1 → LUMO	(86)		
	282	297	0.033	HOMO → LUMO+6	(73)		
	315	318	0.097	HOMO → LUMO+3	(75)		
	418	409	0.132	HOMO → LUMO	(95)		
R^1 = Me (**8d**)	234	232	0.148	HOMO → LUMO+16	(33)	525, 551	566

		234	0.342	HOMO−1 → LUMO+4	(43)		
		249	0.130	HOMO → LUMO+13	(48)		
	269	258	0.225	HOMO → LUMO+10	(64)		
		269	0.137	HOMO−2 → LUMO	(79)		
		269	0.124	HOMO−1 → LUMO	(85)		
	316	318	0.053	HOMO → LUMO+4	(71)		
		320	0.046	HOMO → LUMO+3	(72)		
	429	415	0.150	HOMO → LUMO	(96)		
	232	232	0.475	HOMO−1 → LUMO+4	(40)		
	–	252	0.185	HOMO → LUMO+14	(48)		
	270	260	0.202	HOMO → LUMO+10	(64)		
		270	0.099	HOMO−1 → LUMO	(82)		
R^1 = OMe (**8e**)		270	0.136	HOMO−2 → LUMO	(78)	521, 547	560
	318	323	0.059	HOMO → LUMO+4	(66)		
		323	0.046	HOMO → LUMO+2	(66)		
	425	423	0.143	HOMO → LUMO	(96)		

Die experimentellen Befunde der Absorptionsspektroskopie konnten dabei allgemein in sehr guter Übereinstimmung simuliert werden. Dabei entfällt die längstwellige Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich, außer für das BBTT **8a**, mit einer hohen Beteiligung von ≥ 95 % in der Theorie vorwiegend auf den HOMO-LUMO-Übergang. Die Absorptionsbanden im UV-Bereich können weitestgehend Übergängen aus dem HOMO in höhere Orbitale als dem LUMO zugeordnet werden. Für **8a** präsentiert sich der HOMO-LUMO-Übergang rotverschoben bei 485 nm, wobei diesem jedoch durch seine Oszillatorstärke von 0.000 keine Bedeutung zukommt. Hingegen wird der experimentell längstwelligen Absorptionsbande der HOMO-LUMO+1- und HOMO-LUMO+2-Übergang mit Beteiligungen von 84 und 12 % respektive zugeordnet. Weiterhin repräsentieren die relativen Oszillatorstärken die fallenden Extinktionskoeffizienten ε_λ mit einer zunehmenden bathochromen Lage der Absorptionsmaxima treffend. Die allgemein gute Deckungsgleichheit der Absorptionsdaten indiziert, dass die reale Vorzugskonformation der BBTT **8** in Lösung eine hohe Übereinstimmung zur berechneten Geometrie im schwingungsrelaxierten S_0-Grundzustand aufweisen sollte. Eine Visualisierung der Übergänge, welche der längstwelligen Absorptionsbande zugrundeliegen, erfolgt anhand der beteiligten Kohn-Sham Grenzorbitale von HOMO und LUMO bzw. LUMO+1 (Abbildung 89).

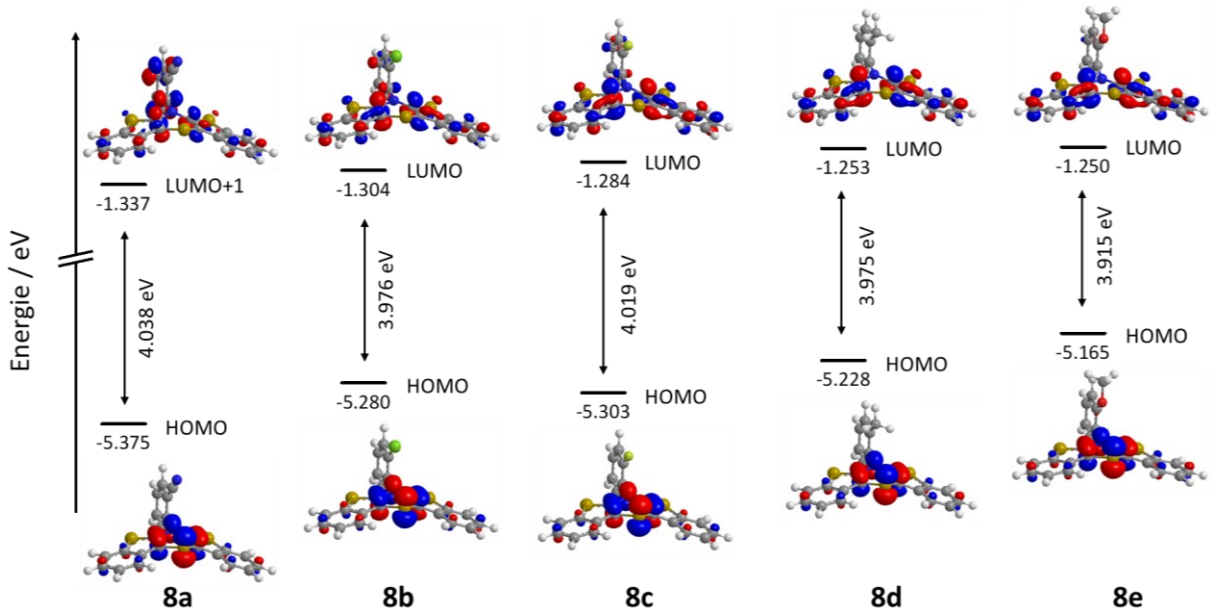


Abbildung 89: Ausgewählte Kohn-Sham Grenzorbitale und ihre zugehörigen Grenzorbitalenergien der *anti-anti-N-ortho*-substituierten-Phenyl-BBTT (**8**) (PBE1PBE/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2, Isoflächenwert bei 0.05 a.u.).

Die Betrachtung der Koeffizientendichteverteilung zeichnet für alle HOMOs ein sehr ähnliches Bild der primären Zentrierung der Koeffizientendichte auf dem 1,4-Thiazin des BBTT-Grundgerüstes. Während die *N*-Arylsubstituenten keine Koeffizientendichte tragen, kann eine geringe Koeffizientendichte auf den Benzo[*b*]thiophenanellanten gefunden werden. Die LUMOs bzw. das LUMO+1 hingegen zeichnen eine geänderte Koeffizientendichteverteilung. Während die donorsubstituierten Derivate **8d** und **8e** die Koeffizientendichte gleichmäßig über das BBTT-Grundgerüst und nicht auf den *N*-Aryleinheiten aufweisen, resultiert aus einem zunehmendem Acceptorcharakter für **8a** bis **8c** eine anteilige Verschiebung der Koeffizientendichte auf die *N*-Aryleinheiten. Diese reicht jedoch nicht bis hin zu den *ortho'*-Substituenten. Im LUMO bzw. LUMO+1 präsentiert sich demnach ein möglicherweise auftretender Konjugationseffekt der Kombination des elektronenreichen BBTT-Grundgerüstes mit der tertiären Aminogruppe des 1,4-Thiazins als potentieller Donor zum elektronenziehenden Substituenten als Acceptor in einem Donor-Acceptor-System. Dieser ist durch den Donorcharakter der *ortho*-Substituenten für **8d** und **8e** nicht möglich. Für die HOMO-LUMO(+1)-Übergänge kann demnach nur ein geringer *charge-transfer*-Charakter identifiziert werden. Durch die ausbleibende Koeffizientendichte auf den *ortho*-Substituenten der *N*-Aryleinheiten kann die geringe Einflussnahme des Donor- bzw. Acceptorcharakters der *ortho*-Substituenten auf die Lage der längstwelligen Absorptionsmaxima erklärt werden. Durch die jeweilige Berechnung des ersten angeregten schwingungsrelaxierten Singulett-Zustandes (S^1) konnte weiterhin die Emission simuliert werden. Diese berechneten Daten stehen für alle BBTT **8** in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Beispielhaft ist das Jabłoński-Diagramm von **8d** in Abbildung 90 gezeigt.

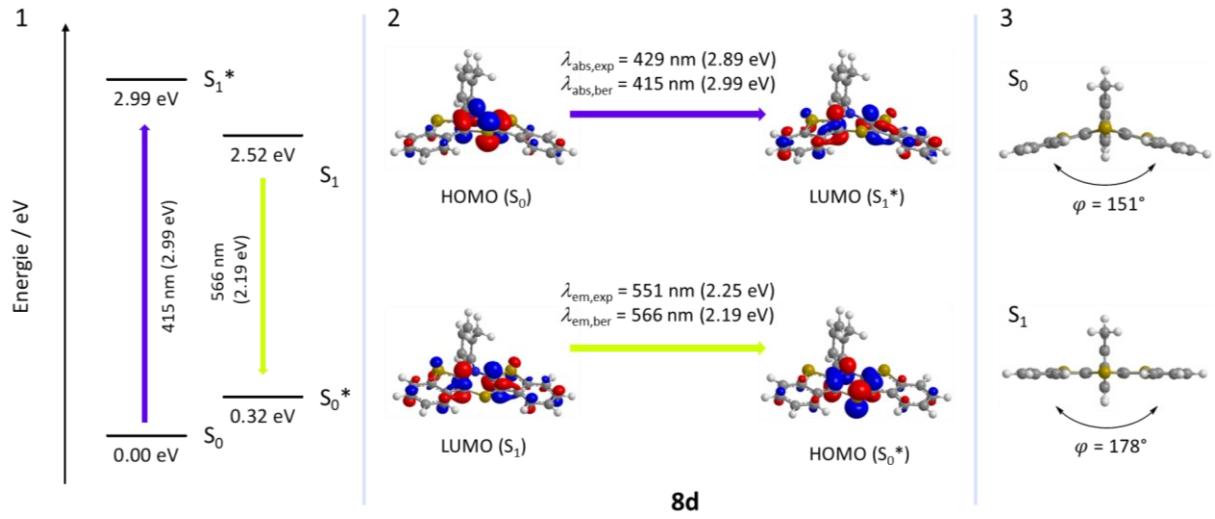
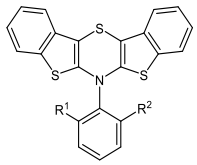


Abbildung 90: 1) Quantenchemisch berechnetes Jabłoński-Diagramm des BBTT **8d** (PBE1PBE/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2). 2) Zugehörige Kohn-Sham Grenzorbitale des $S_0 \rightarrow S_1$*-Überganges (längstwellige Absorptionsbande) und S_0* $\rightarrow S_1$-Überganges (Fluoreszenzbande) (PBE1PBE/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2). (Isoflächenwert bei 0.05 a.u.). 3) Graphische Darstellung der zugehörigen schwingungsrelaxierten Minimumgeometrien des S_0- und S_1-Zustandes in der Frontalansicht (PBE1PBE/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

Die Emissionsbande wird dabei in der Theorie bei 566 nm mit einer Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ von 6400 cm^{-1} postuliert. Diese steht damit in guter Übereinstimmung zur experimentellen Emissionsbande bei 551 nm. Die Emission wird damit quantenchemisch dem HOMO-LUMO-Übergang der schwingungsrelaxierten angeregten Spezies des S_1-Zustandes als Fluoreszenz zugeordnet, was ebenfalls durch die experimentell bestimmte Fluoreszenzlebensdauer τ_F von 10.6 ns verifiziert wurde. Analog der Koeffizientendichteverteilung bei der Absorption zeigt sich bei der Emission nur ein gering ausgeprägter *charge-transfer*-Charakter. Erneut präsentiert sich eine Veränderung der Koeffizientendichteverteilung im Sinne einer über das gesamte Grundgerüst ersteckten Koeffizientendichte im LUMO zu einer vorwiegend auf dem 1,4-Thiazinkern lokalisierten Koeffizientendichte im HOMO. Die ausbleibende Koeffizientendichte auf dem *ortho*-Substituenten der *N*-Aryleinheit kann für die Erklärung der geringen Einflussnahme des Acceptor- bzw. Donorcharakters auf die Lage der Emissionsmaxima herangezogen werden. Weiterhin werden anhand der Minimumstrukturen die Geometrieänderungen der BBTT **8** durch die photonische Anregung aufgedeckt. Es kommt zuerst schnell zum Übergang in den angeregten S_1*-Zustand, sodass dessen Geometrie weiterhin durch die optimierte S_0-Geometrie beschrieben wird. Diese weist die klassische für anellierte 1,4-Thiazine bekannte Faltung entlang der *S*-*N*-Achse auf, wobei für **8d** ein Faltungswinkel φ von 151° simuliert wird. Die Emission hingegen erfolgt aus dem schwingungsrelaxierten S_1-Zustand, welcher eine nahezu planarisierte Struktur mit einem Faltungswinkel φ von 178° für das BBTT-Grundgerüst aufweist. Dies kann durch die großen strukturellen Unterschiede und somit deutlich unterschiedliche energetische Lage der Zustände (ΔE = 0.80 eV (**8d**)) in erster Näherung ebenso die vergleichsweise großen Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ der BBTT **8** von 5100-5900 cm^{-1} erklären. Diese zeigen dabei eine vergleichbare Größe zu den Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ ihrer *para*-Analoga.[26]

Die für die *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) erhaltenen simulierten Daten der Absorption und Emission spiegeln erneut in hoher Konformität die experimentellen Daten wider (Tabelle 45). Dies lässt vermuten, dass auch die berechneten Minimumstrukturen die realen Vorzugskonformationen der BBTT **9** in Lösung gut abbilden.

Tabelle 45: Zuordnung der experimentellen spektroskopischen Absorptionsmaxima zu den TD-DFT simulierten zugrundeliegenden Übergängen der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) (PBE1PBE/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).



	$\lambda_{abs,exp}$ / nm	$\lambda_{abs,ber}$ / nm	Oszillator-stärke	Dominanteste Orbitalbeiträge (Anteil / %)		$\lambda_{em,exp}$ / nm	$\lambda_{em,ber}$ / nm
$R^1 = R^2$ = CN (**9aa**)	232	231	0.225	HOMO → LUMO+17	(45)	–	–
	251	248	0.354	HOMO → LUMO+13	(44)		
	260	265	0.126	HOMO−1 → LUMO+2	(74)		
	300	316	0.135	HOMO → LUMO+3	(89)		
	411	380	0.071	HOMO → LUMO+2	(96)		
$R^1 = R^2$ = Cl (**9bb**)	230	227	0.1345	HOMO → LUMO+18	(25)	509, 536 (S)	551
		232	0.2644	HOMO → LUMO+15	(30)		
	264	249	0.092	HOMO−3 → LUMO	(60)		
		255	0.270	HOMO → LUMO+11	(37)		
		276	0.155	HOMO−2 → LUMO	(89)		
	310	325	0.092	HOMO → LUMO+3	(81)		
	420	427	0.076	HOMO → LUMO	(96)		
$R^1 = R^2$ = F (**9cc**)	234	233	0.314	HOMO−1 → LUMO+4	(41)	511 (S), 525	547
		247	0.073	HOMO → LUMO+12	(45)		
	265	255	0.288	HOMO → LUMO+10	(51)		
		268	0.145	HOMO−2 → LUMO	(78)		
	279	269	0.107	HOMO−1 → LUMO	(87)		
	309	306	0.093	HOMO → LUMO+6	(45)		
	409	410	0.122	HOMO → LUMO	(93)		
$R^1 = R^2$ = Me (**9dd**)	233	231	0.1459	HOMO−1 → LUMO+6	(37)	524, 553	567
		232	0.3294	HOMO−1 → LUMO+3	(58)		

		235	0.0731	HOMO−1 → LUMO+4	(28)		
	269	259	0.433	HOMO → LUMO+13	(62)		
		266	0.105	HOMO → LUMO+10	(68)		
		269	0.132	HOMO−1 → LUMO	(88)		
		272	0.052	HOMO−2 → LUMO	(64)		
	316	315	0.109	HOMO → LUMO+4	(76)		
	434	444	0.162	HOMO → LUMO	(97)		
$R^1 = R^2$ = OMe (**9ee**)	236	233	0.375	HOMO−1 → LUMO+2	(59)	518, 544	555
	270	257	0.332	HOMO → LUMO+15	(59)		
		265	0.140	HOMO → LUMO+11	(63)		
		268	0.127	HOMO−1 → LUMO	(87)		
		271	0.057	HOMO−2 → LUMO	(63)		
	315	314	0.103	HOMO → LUMO+4	(54)		
	429	432	0.162	HOMO → LUMO	(97)		

Erneut werden die Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich den HOMO-LUMO-Übergängen mit hohen Beteiligungen von ≥ 93 % zugeordnet, während die hypsochromen Absorptionsbanden zumeist auf Übergänge zwischen dem HOMO, HOMO−1 und HOMO−2 in Orbitale höher dem LUMO entfallen. Für **9cc** liegt zudem zusätzlich eine Beteiligung des HOMO-LUMO+1-Übergangs von 3 % dem längstwelligen Absorptionsmaximum zugrunde. Das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten ε_λ wird treffend durch die relativen Oszillatorstärken widergespiegelt. Einzig für das cyanosubstituierte Derivat **9aa** wird ein deutlich geändertes Verhalten berechnet. Der HOMO-LUMO- und der HOMO-LUMO+1-Übergang werden bei 531 und 513 nm postuliert, sind jedoch aufgrund ihrer Oszillatorstärke von 0.001 bzw. 0.006 erneut sehr gering ausgeprägt. Dies erklärt, warum sie experimentell nicht beobachtet werden. Stattdessen wird das längstwellige Absorptionsmaximum dem HOMO-LUMO+2-Übergang mit einer Beteiligung von 96 % zugeordnet. Eine Illustration der Kohn-Sham Grenzorbitale als das HOMO und LUMO bzw. LUMO+2 ist in Abbildung 91 gegeben.

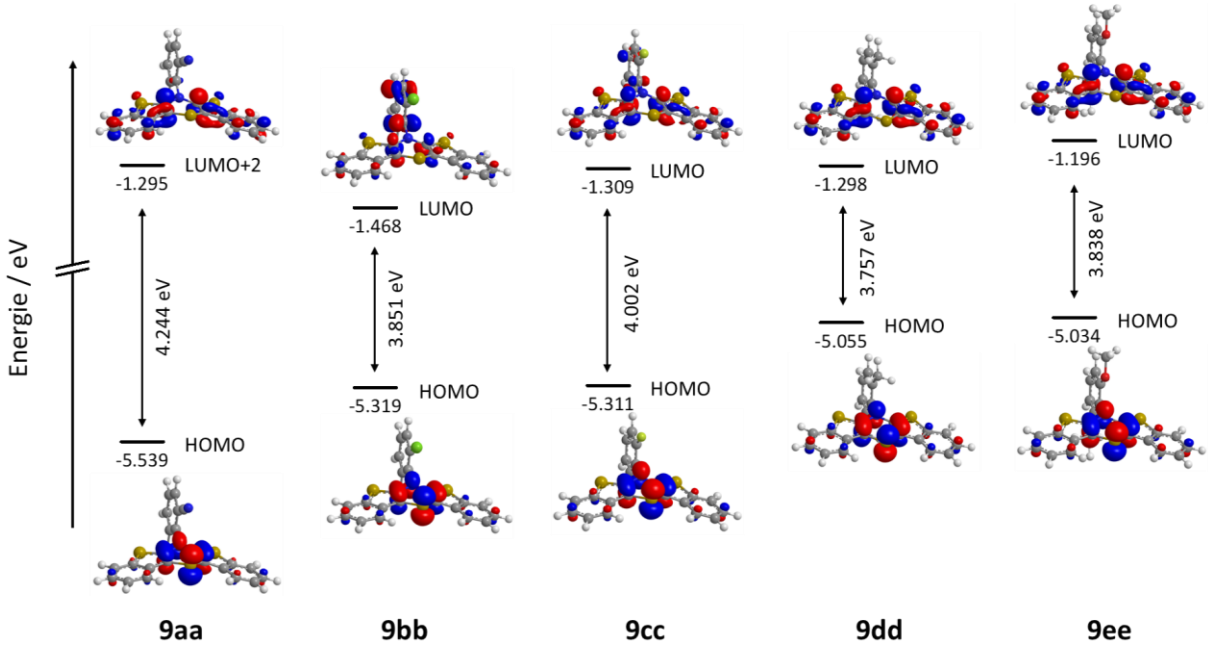


Abbildung 91: Ausgewählte Kohn-Sham Grenzorbitale und ihre zugehörigen Grenzorbitalenergien ausgewählter Derivate der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) (PBE1PBE/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2, Isoflächenwert bei 0.05 a.u.).

Die Koeffizientendichteverteilung für alle untersuchten Derivate von **9** zeigt sich konsistent zu den untersuchten Derivaten von **8**. Es herrscht die vorwiegende Lokalisierung der Koeffizientendichten im jeweiligen HOMO auf dem zentralen 1,4-Thiazin vor, wohingegen sich diese im jeweiligen LUMO bzw. LUMO+2 über das gesamte BBTT-Grundgerüst verteilt erstrecken. Hinsichtlich des *N*-Arylsubstituenten zeichnet sich für die HOMO eine Abwesenheit der Koeffizientendichte ab, während sich jeweils eine verschiedene Koeffizientendichteverteilung für die LUMO bzw. LUMO+2 einhergehend mit der elektronischen Natur der *ortho,ortho'*-Substituenten zeigt. Die donorsubstituierten Derivate **9dd** und **9ee** weisen erneut keine Koeffizientendichte auf den *N*-Aryleinheiten auf, wobei durch das Einbringen elektronenziehender Substituenten die Koeffizientendichte hierhin verschoben werden kann. Erneut präsentiert sich im LUMO ein möglicher Konjugationseffekt der Kombination des elektronenreichen BBTT-Grundgerüstes mit der tertiären Aminogruppe des 1,4-Thiazins als potentieller Donor zu den elektronenziehenden *ortho*-Substituenten als Acceptoren in einem Donor-Acceptor-System. Gemeinsam für alle HOMO und LUMO(+2) präsentiert sich jedoch die Abwesenheit der Koeffizientendichte auf den *ortho*-Substituenten der *N*-Aryleinheit direkt, wodurch erneut die geringe Beeinflussung der Lage der längstwelligen Absorptionsmaxima durch die elektronische Natur dieser *ortho*-Substituenten erklärbar wird.

Des Weiteren konnten die experimentellen Emissionsbanden nach Optimierung der schwingungsrelaxierten S_1-Geometrie erfolgreich reproduziert werden. Ein Jabłoński-Diagramm ist für das *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dimethylphenyl-BBTT (**9dd**) in Abbildung 92 beispielhaft gezeigt.

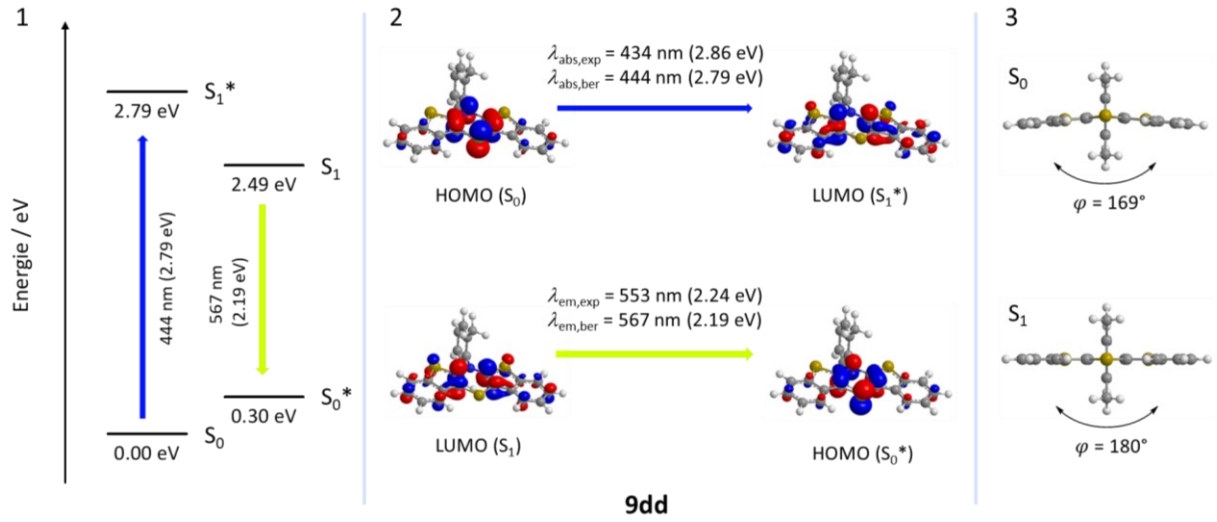


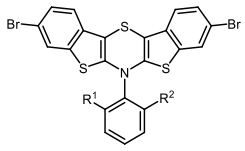
Abbildung 92: 1) Quantenchemisch berechnetes Jabłoński-Diagramm des BBTT **9dd** (PBE1PBE/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2). 2) Zugehörige Kohn-Sham Grenzorbitalgeometrien des S_0 → S_1*-Überganges (längstwellige Absorptionsbande) und S_0* → S_1-Überganges (Fluoreszenzbande) (PBE1PBE/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2) (Isoflächenwert bei 0.05 a.u.). 3) Graphische Darstellung der zugehörigen schwingungsrelaxierten Minimumgeometrien des S_0- und S_1-Zustandes in der Frontalansicht(PBE1PBE/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

Dabei kann theoretisch das experimentelle Emissionsmaximum von 553 nm mit einem Wert von 567 nm gut simuliert werden. Zudem kann der durch TCSPC-Zerfallsexperimente indizierte Fluoreszenzcharakter der beobachteten Emission quantenchemisch reproduziert werden. Analog zu der Absorption kann dem HOMO-LUMO-Übergang der Emission ebenso nur ein geringer *charge-transfer*-Charakter zugeordnet werden. Die ausbleibende Koeffizientendichte auf den beiden *ortho*-Substituenten der *N*-Aryleinheit kann erneut als Begründung der sich nur gering ändernden Lage der Emissionsmaxima durch Variation dieser angeführt werden. Ebenso ergibt sich erneut eine starke Geometrieänderung der gewinkelten BBTT-Struktur des S_0-Grundzustandes hin zu einer planarisierten BBTT-Struktur des schwingungsrelaxierten S_1-Zustandes nach photonischer Anregung. Über die folglich deutlich unterschiedliche energetische Lage der Zustände (ΔE = 0.60 eV (**9dd**)) können erneut die großen Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ von 4600-5000 cm^{-1} durch die starken Geometrieänderungen erklärt werden. Verglichen zu den Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ der BBTT **8** sind die der BBTT **9** jedoch grundlegend erniedrigt. Da für diese BBTT **8** und **9** keine experimentelle Solvatochromie der Absorption und Emission sowie ein geringer *charge-transfer*-Charakter der Übergänge vorliegt, können vor diesem Hintergrund die Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ tiefergehend diskutiert werden. Diese repräsentieren die energetischen Unterschiede des S_1*- und S_1- sowie des S_0*- und S_0-Zustandes. Es ist anzunehmen, dass diese energetischen Unterschiede vorwiegend von den deutlichen Geometrieunterschieden beider Zustände bestimmt werden, wenn gleichzeitig angenommen wird, dass BBTT allgemein ein ähnliches Ausmaß der Lösungsmittelrelaxation zeigen. Bekannt ist, dass die Geometrien der schwingungsrelaxierten S_1-Zustände der BBTT eine nahezu vollständige bis vollständige Planarisierung mit Faltungswinkeln φ von $\sim$ 180° aufweisen. Diese Planarisierung spiegelt dabei die Hauptkomponente der Geometrieänderung durch die photonische Anregung wider. Andere Geometrieänderungen, beispielsweise hinsichtlich der Orientierung der *N*-Aryleinheit, sind vergleich-

bar gering. Dies ist für *anti-anti-N*-substituierte-Phenyl-BBTT unabhängig des Substitutionsmusters der *N*-Aryleinheit für eine *para*-, *ortho*- und *ortho,ortho'*-Substitution rechnerisch indiziert. Da sich die S_1-Zustände der unterschiedlichen BBTT hinsichtlich ihrer Geometrie so ähnlich präsentieren, sollten demnach die geometrischen Unterschiede der S_1*-Zustände vorwiegend die Unterschiede der Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ rechtfertigen. Da aufgrund des raschen Prozesses der photonischen Anregung die Geometrie des S_1*-Zustandes weiterhin der des S_0-Grundzustandes entspricht, erlaubt der Wert der Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ somit zudem Rückschlüsse auf dessen Geometrie. Folglich weisen die vergleichsweise kleinen Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) auf eine geringere Faltung des BBTT-Grundgerüstes durch eine Reduktion der *butterfly*-Struktur im S_0-Grundzustand hin. Für die entsprechenden *ortho*-Analoga **8** werden durch die größeren Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ stärker gefaltete Geometrien im S_0-Grundzustand bestimmt. Werden diese wiederum mit den *ortho*-Analoga **3** verglichen, kann aufgrund der gleichen Größenordnung der Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ von **8** und **3** von vergleichbaren Faltungswinkeln φ im S_0-Grundzustand in Lösung ausgegangen werden. Somit stehen die experimentellen Befunde in guter Übereinstimmung zu den quantenchemischen Befunden. Letztere indizierten bereits, dass der Konstitutionswechsel von einem einzelnen *para*- zum *ortho*-Substituenten an der *N*-Aryleinheit keine Reduktion der *butterfly*-Struktur induziert, wohingegen ein *ortho,ortho'*-Substitutionsmuster dies erfolgreich bewirkt (vgl. Kapitel 3.4.1). Final führt die Erhöhung der sterischen Restriktion durch das anspruchsvolle *ortho,ortho'*-Substitutionsmuster an der *N*-Aryleinheit erfolgreich zu stärker planarisierten S_0-Grundzustandsgeometrien für die BBTT **9**. Diese Reduktion der *butterfly*-Struktur in Lösung wird demnach nicht nur durch die berechneten Vorzugskonformationen postuliert, sondern auch durch die experimentellen Daten nahegelegt. Dass der Faltungswinkel φ des S_0-Grundzustandes vorwiegend die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ bestimmt, hatte May vorangehend bereits für den Vergleich seiner DTT zum analogen Phenothiazin geschlossen.[72] Dies kann nun auch für die strukturverwandten BBTT angenommen werden.

Zuletzt sollten ebenso die experimentellen Absorptions- sowie Emissionseigenschaften der BBTT **22** quantenchemisch reproduziert und ihren zugrundeliegenden Übergängen zugeordnet werden. Dabei konnte erneut eine grundlegend gute Übereinstimmung der simulierten gegenüber den experimentellen Daten sowohl für die Absorptions- als auch Emissionscharakteristika erreicht werden (Tabelle 46). Dementsprechend sollten die berechneten Minimumstrukturen die realen Vorzugskonformationen der BBTT **22** in Lösung treffend widerspiegeln.

Tabelle 46: Zuordnung der experimentellen spektroskopischen Absorptionsmaxima zu den TD-DFT simulierten zugrundeliegenden Übergängen der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22**) (PBE1PBE/ 6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).



	$\lambda_{abs,exp}$ / nm	$\lambda_{abs,ber}$ / nm	Oszillator-stärke	Dominanteste Orbitalbeiträge (Anteil / %)		$\lambda_{em,exp}$ / nm	$\lambda_{em,ber}$ / nm
R^1 = Me, R^2 = H (**22d**)	236	234	0.147	HOMO−2 → LUMO+1	(39)	530, 559	573
		237	0.143	HOMO → LUMO+17	(23)		
	245	244	0.234	HOMO−1 → LUMO+3	(58)		
		247	0.121	HOMO−1 → LUMO+4	(33)		
		257	0.315	HOMO → LUMO+12	(45)		
	273	271	0.319	HOMO−2 → LUMO	(77)		
		273	0.127	HOMO−1 → LUMO	(76)		
	329	326	0.086	HOMO → LUMO+4	(70)		
		334	0.025	HOMO → LUMO+3	(74)		
	436	424	0.225	HOMO → LUMO	(96)		
R^1 = R^2 = OMe (**22ee**)	236	235	0.0640	HOMO−1 → LUMO+3	(46)	521, 550	563
	246	241	0.2874	HOMO−1 → LUMO+2	(71)		
		242	0.086	HOMO−3 → LUMO+1	(26)		
		245	0.111	HOMO−3 → LUMO+1	(23)		
		253	0.081	HOMO−2 → LUMO+1	(74)		
	277	264	0.502	HOMO → LUMO+12	(36)		
		273	0.142	HOMO−1 → LUMO	(87)		
		273	0.144	HOMO−3 → LUMO	(67)		
		289	0.050	HOMO → LUMO+9	(50)		
	328	324	0.072	HOMO → LUMO+4	(44)		
		332	0.038	HOMO → LUMO+5	(42)		
	439	441	0.237	HOMO → LUMO	(96)		

Dabei können die experimentell längstwelligen Absorptionsbanden jeweils alleinig dem Übergang zwischen dem HOMO und LUMO, mit einem Beitrag von 96 %, zugeordnet werden. Die dazu hypsochrom liegenden Absorptionsbanden entfallen auf mehrere Übergänge, die zumeist aus dem HOMO

oder HOMO−1 in das LUMO oder diesem höhere Orbitale resultieren. Die relativen Verhältnisse der Oszillatorstärken geben die relativen Größen der Extinktionskoeffizienten ε_λ repräsentativ wieder.

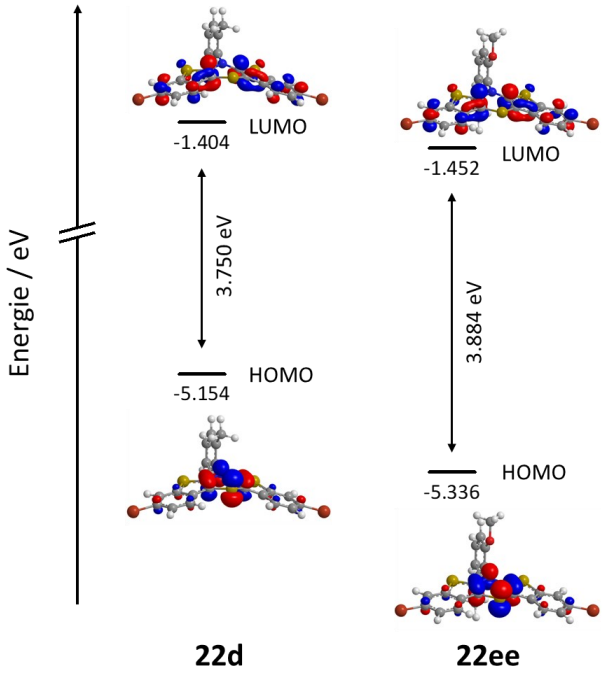


Abbildung 93: Ausgewählte Kohn-Sham Grenzorbitale und ihre zugehörigen Grenzorbitalenergien ausgewählter Derivate der *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22**) (PBE1PBE/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2, Isoflächenwert bei 0.05 a.u.).

Eine Betrachtung der Kohn-Sham Grenzorbitale von HOMO und LUMO eröffnet erneut einen geringen *charge-transfer*-Charakter der am stärksten bathochrom verschobenen Übergänge (Abbildung 93). Im HOMO ist die Koeffizientendichte jeweils erneut vorwiegend auf dem zentralen 1,4-Thiazin platziert, wohingegen sich diese im LUMO über das ganze BBTT-Grundgerüst verteilt. Dabei erreicht diese jedoch nicht die in Verlängerung des BBTT-Grundgerüstes stehenden Bromatome. Ebenso tritt keine Lokalisierung der Koeffizientendichte auf den *N*-Arylsubstituenten auf, was als Erklärung der geringen Beeinflussung des längstwelligen Absorptionsmaximums durch das Substitutionsmuster herangezogen werden kann.

Weiterhin ist das Jabłoński-Diagramm beispielhaft für das BBTT **22ee** in Abbildung 94 dargestellt. Erneut konnte die experimentelle Emissionsbande von **9dd** mit 550 nm gut durch einen Übergang bei 563 nm quantenchemisch angenähert werden. Dabei kann der Fluoreszenzcharakter der Emission, der experimentell bereits durch TCSPC-Zerfallsexperimente bestimmt wurde, auch rechnerisch durch das Auftreten des HOMO-LUMO-Übergangs passender Energie aus dem schwingungsrelaxierten S_1-Zustand untermauert werden. Die rechnerische Simulation der Emission aus dem ersten Triplett-Zustand (T_1) hingegen resultiert erwartungsgemäß in einem Übergang mit einer starken Rotverschiebung zu 876 nm. Dies wird durch das niedrige Energieniveau des Triplett-Zustandes bedingt. Zudem wird eine Oszillatorstärke von 0.000 gefunden. Somit wird auch quantenchemisch klar ein Fluoreszenzcharakter der Emission indiziert. Die Verstärkung des nichtstrahlenden Prozesses des *intersystem crossing* durch eine erhöhte Spin-Bahn-Kopplung durch in Inkorporation der Bromatome am BBTT-Grundgerüst kann

zudem verworfen werden, da im angeregten Zustand weder auf dem HOMO noch LUMO eine Koeffizientendichte auf diesen Bromatomen auftritt. Vielmehr zeigt die Betrachtung der Koeffizientendichteverteilung des schwingungsrelaxierten S_1-Zustandes erneut eine vorwiegende Lokalisierung der Koeffizientendichte auf dem zentralen 1,4-Thiazin im HOMO, wohingegen diese im LUMO über das ganze BBTT-Grundgerüst verteilt vorliegt. Die *N*-Aryleinheiten tragen keine Koeffizientendichte. Damit kann erneut die geringe Beeinflussung der Lage der experimentellen Emissionsbanden durch die Natur der Substituenten erklärt werden.

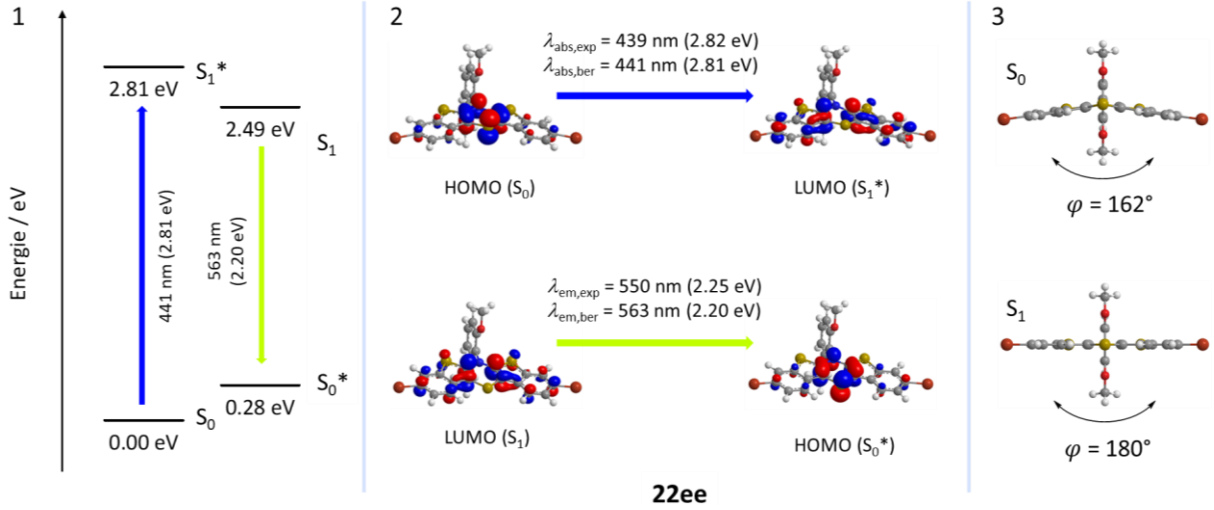


Abbildung 94: 1) Quantenchemisch berechnetes Jabłoński-Diagramm des BBTT **22ee** (PBE1PBE/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2). 2) Zugehörige Kohn-Sham Grenzorbitalgeometrien des $S_0 \rightarrow S_1^*$-Übergangs (längstwellige Absorptionsbande) und $S_0^* \rightarrow S_1$-Übergangs (Fluoreszenzbande) (PBE1PBE/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2) (Isoflächenwert bei 0.05 a.u.). 3) Graphische Darstellung der zugehörigen schwingungsrelaxierten Minimumgeometrien des S_0- und S_1-Zustandes in der Frontalansicht (PBE1PBE/6-311++G**, IEFPCM CH_2Cl_2).

Auch für die BBTT **22** mit einem *ortho,ortho*'-Substitutionsmuster (**22be**, **22ce**, **22ee**) kann anhand der Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ eine erfolgreiche Reduktion der *butterfly*-Struktur in Lösung experimentell nachgewiesen werden. Der Vergleich der Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ dieser mit denen ihrer *para*-Analoga **15** offenbart eine Verringerung um ~ 500-1000 cm^{-1}, wenn diese jeweils als die Differenz des kürzerwelligen Emissions- zum längstwelligen Absorptionsmaximum bestimmt werden. Auch hier präsentieren die schwingungsrelaxierten S_1-Zustände gemeinschaftlich eine Planarisierung des BBTT-Grundgerüstes, wodurch die Unterschiede der Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ auf eine deutlich verschiedene Geometrie der schwingungsrelaxierten S_0-Grundzustände hinweisen.

Eine Gegenüberstellung der drei untersuchen Stoffklassen der BBTT **8**, **9** und **22** in ihren photophysikalischen Charakteristika offenbart final grundlegend übereinstimmende Erkenntnisse. Die Absorptionscharakteristika werden für alle untersuchten BBTT vorwiegend durch die Elektronenstruktur des zugrundeliegenden BBTT-Grundgerüstes mit seiner *N*-Phenyleinheit im S_0-Grundzustand und S_0*-Zustand bestimmt. Die angeknüpften Substituenten, sowohl am BBTT-Grundgerüst als auch an der *N*-Aryleinheit, nehmen mit ihrer unterschiedlichen elektronischen Natur und ihrem verschiedenen sterischen Anspruch hingegen wenig Einfluss. Dies ergibt sich, da für alle BBTT unabhängig vom Substitutionsmuster ähnliche Absorptionsspektren experimentell und quantenchemisch gewonnen

wurden. Jeweils vier Absorptionsbanden mit fallender Intensität treten mit steigender Rotverschiebung experimentell auf. Die Extinktionskoeffizienten ε_λ der jeweiligen Maxima liegen für alle untersuchten BBTT **8**, **9** und **22** in einer vergleichbaren Größenordnung. TD-DFT-Rechnungen reproduzieren dies durch passende Übergänge und relative Oszillatorstärken erfolgreich. Auch die Lage der Emissionsbanden ist vorwiegend durch das zugrundeliegende BBTT-Grundgerüst mit seiner *N*-Phenyleinheit, jedoch im angeregten S_1-Zustand sowie dem S_1*-Zustand, gekennzeichnet. Deshalb weisen fast alle untersuchten BBTT ähnliche Emissionsspektren mit Emissionsbanden um $\sim$ 535 nm auf. Die quantenchemische Berechnung der Koeffizientendichteverteilung des HOMO und LUMO, als die vorwiegend beteiligten Orbitale, für den schwingungsrelaxierten S_1-Zustand erklärt dies. Es wird ein Ausbleiben der Koeffizientendichte auf den *ortho*-Substituenten der *N*-Aryleinheit und, für die BBTT **22**, den angeknüpften Bromatomen des BBTT-Grundgerüstes aufgezeigt. Dementsprechend spiegelt sich die elektronische Natur der Substituenten im Sinne ihrer Donor- bzw. Acceptoreigenschaften nicht in der Lage der Emissionsbanden wider. Für die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F und -lebensdauern τ_F als weitere Charakteristika der Emission spielt die elektronische Natur der *ortho*-Substituenten hingegen eine signifikante Rolle. Während Donorsubstituenten generell zu höheren Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F und -lebensdauern τ_F führen, verringern Acceptorsubstituenten diese. Letztere können das Verhältnis der strahlenden Relaxationsprozesse zu den nichtstrahlenden Relaxationsprozessen soweit verlagern, dass gerade für BBTT mit einem Cyanosubstituenten keine messbare Emission detektiert werden kann. Während die Absorptionscharakteristika schlussfolgernd nicht nennenswert über das Substitutionsmuster beeinflussbar sind, erlauben die Emissionscharakteristika, besonders der BBTT **9**, eine Einstellbarkeit. Zudem lassen sowohl die experimentellen Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ als auch die berechneten Vorzugskonformationen auf eine erfolgreiche Reduktion der *butterfly*-Struktur im Sinne einer Konformationsplanarisierung für die BBTT **9** und die BBTT **22be**, **22ce** und **22ee** schließen.

4 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine divers funktionalisierte Substanzbibliothek von *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-BBTT (**8**/**9**) mit elektronenziehenden bis elektronenschiebenden Substituenten gewonnen. Dazu wurde eine modulare Syntheseroute von verschiedenen palladiumkatalysierten Reaktionssequenzen entwickelt, um zuerst effizient das BBTT-Grundgerüst aufzubauen und dieses nachfolgend zu funktionalisieren. Dabei wurden zusätzlich vier *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22**) als Intermediate erhalten. Die dargestellten BBTT **8**, **9** und **22** wurden anschließend umfassend in ihren (opto)elektronischen Charakteristika untersucht. Sie überbieten ihre *para*-substituierten Vorgänger hinsichtlich der Spanne ihres ersten Redoxpotentials $E_0^{0/+1}$, ihrer Radikalstabilität sowie ihren Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F. Die ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ sind dabei über die elektronische Natur der *ortho*-Substituenten an der *N*-Aryleinheit im Sinne ihrer Donor- bzw. Acceptoridentität einstellbar. Für die zweiten Redoxpotentiale $E_0^{+1/+2}$ kommt neben dieser Einstellbarkeit noch eine anodische Verschiebung um jeweils $\sim$ 70 mV einhergehend mit dem Wechsel vom *para*- über das *ortho*- zum *ortho,ortho'*-Substitutionsmuster hinzu. Resultierend präsentiert sich die Radikalstabilität experimentell derivatspezifisch in einer um bis zu vier Größenordnungen gesteigerten Semichinonbildungskonstante K_{sem} verglichen zu den *para*-Analoga sowie in der hohen kinetischen Persistenz des Radikals **9dd**$^{\bullet+}$ in spektroelektrochemischen Messungen. Diese Stabilität geht einher mit einer gesteigerten Delokalisierung des ungepaarten Elektrons des Radikalkations, welche anhand der quantenchemisch berechneten Mulliken-Atomspindichten untermauert werden konnte. Infolge der Variation der Donor- bzw. Acceptorstärke der *ortho*- bzw. *ortho,ortho'*-Substituenten bleiben dabei die Absorptionseigenschaften weitestgehend unverändert, wohingegen die Lumineszenzcharakteristika von hohen Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F und -lebensdauern τ_F durch Donoren bis hin zur Abwesenheit messbarer Lumineszenz durch Acceptoren gezielt eingestellt werden können. Dabei ergeben sich für die BBTT **8**, **9** und **22** annähernd deckungsgleiche Absorptionsspektren mit vier Absorptionsbanden fallender Extinktionskoeffizienten ε_λ von der am stärksten hypsochrom verschobenen zur der am stärksten bathochrom verschobenen Bande. Auch die Lage der Emissionsbanden präsentiert sich für emissive Derivate von **8**, **9** und **22** nahezu identisch. Anhand der Eigenschaften der untersuchten BBTT eröffnet sich derivatspezifisch eine geänderte potentielle Anwendung in verschiedenen Feldern der Organischen Elektronik. Hierbei stellen besonders die BBTT **9** und **22** mit einem *ortho,ortho'*-Substitutionsmuster der *N*-Aryleinheit auf molekularer Ebene optimierte Bausteine dar. Durch ihre verbesserten sowie klar einstellbaren intrinsischen (opto)elektronischen Charakteristika könnten diese als die potentesten OSC unter den BBTT fungieren. Weiterhin wurde auch ihre molekulare 3D-Struktur beleuchtet, da für effiziente Packungsmuster im Festkörper sowie eine hohe Prozessierbarkeit eine zunehmende Konformationsplanarisierung des BBTT-Grundgerüstes im Festkörper und in Lösung

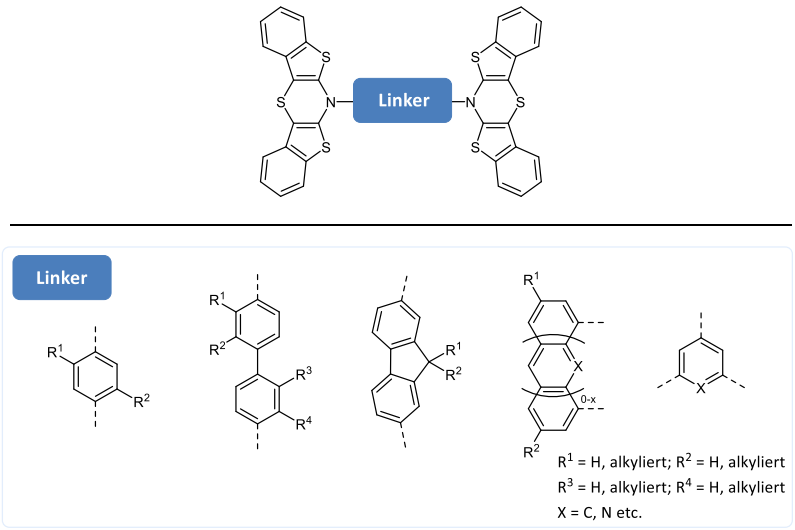
beabsichtigt wurde. In Lösung konnte eine Reduktion der *butterfly*-Struktur für die molekularen Strukturen anhand einer Verringerung der Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ für die *ortho,ortho'*-substituierten Derivate der BBTT **9** und **22** geschlussfolgert werden. Diese sind dabei gegenüber den *ortho*- und *para*-substituierten-Analoga um bis zu 1000 cm^{-1} reduziert. Die angestrebte intramolekulare sterische Restriktion über das *ortho,ortho'*-Substitutionsmuster an der *N*-Aryleinheit ist schlussfolgernd erfolgreich. Im Festkörper konnten die molekularen Strukturen der meisten Derivate von **8**, **9** und **22** durch Kristallstrukturanalyse eindeutig aufgeklärt werden. Die Faltungs- und *S-N-*C_{Aryl}-Winkel φ und β offenbaren besonders für die BBTT **9** und **22** eine deutliche Steigerung des Planarisierungsgrades, der mit Werten von bis zu 180° sogar maximiert werden konnte. Die Reduktion der *butterfly*-Struktur wurde somit sogar bis hin zur gänzlichen Planarisierung erfolgreich erzielt. Für die BBTT **8a**, **9bb**, **9bd**, **9cc**, **9dd**, **22d**, **22be** und **22ee**, welche durch Faltungswinkel φ von über 177° eine annähernde Planarität des BBTT-Grundgerüstes aufweisen, wurde mittels quantenchemischer Berechnungen der NICS-Werte ein paratroper Ringstrom der zentralen 1,4-Thiazine und somit ein antiaromatischer Charakter nachgewiesen. Weiterhin wird eine Steuerbarkeit dieses Planarisierungsgrades gefunden. Dieser wird durch das Einbringen des *ortho,ortho'*-Substitutionsmusters an der *N*-Aryleinheit oder des 3,9-Dibrom-Substitutionsmusters am BBTT-Grundgerüst mehrheitlich gesteigert. Im Sinne einer tiefergehenden Analyse wurden auch die übergeordneten Packungsmuster eindeutig aufgeklärt. Für BBTT, die eine prononcierte Reduktion der *butterfly*-Struktur aufweisen, kommt es übergeordnet zumeist zur Ausbildung von geordneten treppenartigen Unterstrukturen. Die BBTT-Grundgerüste benachbarter Einzelmoleküle zeigen intermolekulare Abstände im Bereich von $\sim$ 3.40-4.00 Å auf. Für das *anti-anti-N-ortho*-Cyanophenyl-BBTT (**8a**) werden dabei sogar nennenswerte π-π-Wechselwirkungen gefunden, da die intermolekularen Abstände auf bis zu 3.34 Å sinken. Seltener treten gepaarte Unterstrukturen von jeweils zwei BBTT-Einzelmolekülen bei stärker planarisierten BBTT auf. Auch hier werden dann vergleichbare intermolekulare Abstände im Bereich von $\sim$ 3.40-4.00 Å der benachbarten BBTT-Grundgerüste gefunden. Damit weisen die meisten Kristalle der BBTT **8**, **9** und **22** intermolekulare Abstände auf, die eine ausreichende elektronische Kopplung für eine Anwendbarkeit als OSC erlauben sollten. Für verwandte Thienoacen-basierte Halbleiter führen beispielsweise intermolekulare Abstände von 3.52-3.56 Å bereits zu Ladungsträgerbeweglichkeiten μ in einem Bereich von 10^{-2} bis 1.8 $cm^2\,V^{-1}\,s^{-1}$.[104] Obwohl nicht direkt von den Charakteristika der Kristalle auf die Orientierung der Moleküle in den benötigten Schichten für die Organische Elektronik zurückgeschlossen werden kann, liegt die Vermutung nahe, dass hohe Übereinstimmungen auftreten können, insbesondere wenn Filme mit kristallinen Anteilen auftreten. Basierend auf der induzierten Reduktion der *butterfly*-Struktur, der starken intermolekularen Annäherung im Kristall, der niedrigen ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$, der deutlich gesteigerten Radikalstabilitäten und der einstellbaren Lumineszenzcharakteristika rücken besonders die Derivate von **9** und **22** mit einem *ortho,ortho'*-Substitutionsmuster der *N*-Aryleinheit in den Vordergrund. Für diese kann von einer guten Grundlage

für die Anwendung als potentielle Lochleiter mit hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten μ gesprochen werden.

Entsprechende Untersuchungen zur Charakterisierung der Halbleitereigenschaften, besonders der Ladungsträgerbeweglichkeit μ, sollten dementsprechend erfolgen. Dabei ist besonders die Schichtdichte der Filme bzw. die Anzahl der gestapelten Schichten des OSC zu bedenken, da bei organischen Halbleitern die Ladungsträgerbeweglichkeiten μ signifikant mit dieser korrelieren. Zudem ist die Schichtdicke dabei zumeist ebenso vor dem Hintergrund des spezifischen Anwendungsgebiets zu betrachten, da neben der Ladungsträgerbeweglichkeiten μ auch Faktoren wie beispielsweise das Ausmaß der Absorption und Emission von Photonen mit dieser korrelieren. Allgemein wird eine Schichtdicke von 100 bis 500 nm dabei in der Literatur zumeist als Dicke der aktiven Schicht für organoelektronische Bauelemente eingesetzt.[120] Experimentell sollte zudem die Natur des Ladungstransfers untersucht werden, wobei aufgrund der leichten Oxidierbarkeit der BBTT sowie der Verwandtschaft zu Phenothiazinen analog die Existenz eines Lochtransportmaterials (p-Typ) durch Dotierung mit Radikalkationen als aktive Ladungsträgerspezies anzunehmen ist.[4] Um die Ladungsträgerbeweglichkeiten μ zu charakterisieren, könnten verschiedene experimentelle Messmethoden verwendet werden. Dabei sollen an dieser Stelle besonders Methoden Erwähnung finden, die bereits bei den artverwandten Phenothiazinen angewendet wurden.[20] Ladungsträgerbeweglichkeiten μ wurden für diese beispielsweise durch die *time-of-flight*-Methode (TOF),[23,121] und Impedanzspektroskopie,[22,122] genauer auch die *space-charge-limited current*-Methode (SCLC) bestimmt.[21,24,123] Dabei wird zumeist ein *hole-only device* (HOD) gebaut, welches das zu untersuchende Material in einer dünnen Schicht zwischen zwei Elektroden einbettet. Weiterhin fanden für andere OSC-Materialien auch die *carrier extraction by linearly increasing voltage*-Methode (CELIV), sowie die Variation der *photogenerated charges in carrier extraction by linearly increasing voltage*-Methode (photo-CELIV) sowie die *double injection transient*-Methode (DoI) und die Implementierung in einem FET bereits Anwendung.[124]

Synthetisch könnte anknüpfend an diese Arbeit die Di-, Tri- und Oligomerisierung sowie die Polymerisierung der *anti-anti*-BBTT als neues Konzept der Weiterentwicklung angeschlossen werden. Dieses soll an dieser Stelle konzeptionell und unter Anfertigung erster quantenchemischer Annäherungen beleuchtet werden ((u)B3LYP/6-311G, IEFPCM CH_2Cl_2). Das Konzept basiert auf dem Wissen, dass die verwandten Phenothiazine zumeist verbesserte Ladungsträgerbeweglichkeiten μ in Oligomeren und Polymeren zeigen, wobei es häufig zusätzlich zu einer Co-Verknüpfung mit anderen Acenen und Heteroacenen kommt.[19,20,21] Zudem sollte das vorhandene Wissen über die BBTT-Einzelmoleküle eine Steuerbarkeit der (opto)elektronischen Charakteristika der Di-, Tri-, Oligo- und Polymere über das Substitutionsmuster der *N*-Aryleinheit sowie terminale Substituenten am BBTT-Grundgerüst eröffnen. Konzeptionell sind dabei zwei Ansätze denkbar.

Einerseits könnte die Verwendung von Di- und Triaminoarenen in der Buchwald-Hartwig-Kupplung des dibromierten Sulfans (**13**) und tetrabromierten Sulfans (**21**) in *N,N'(,N'')*-verbrückten-BBTT-Di- und Trimeren resultieren. Die berechneten Vorzugskonformationen offenbaren bereits für das Dimer aus dem einfachsten denkbaren Linker (Benzoeinheit (-C_6H_4-)) und **13** ein hohes Maß der Verdrillung der π-Systeme des BBTT und Linkers zueinander (B3LYP/6-311G, IEFPCM CH_2Cl_2). Dies resultiert in einer formalen elektronischen Entkopplung. Durch die Implikation von sterisch anspruchsvollen Seitenketten am Linker könnte diese elektronische Entkoppelung intensiviert werden.



Schema 23: Konzeption der *N,N'*-verbrückten-BBTT-Di- und Trimere basierend auf *anti-anti*-BBTT über variable (hetero)aryl-Aminlinker.

Eine rechnerische Simulation dieses Konzepts wurde für die native Spezies, sowie die Oxidationsprodukte der ein- und zweifachen Oxidation durchgeführt (Abbildung 95, (u)B3LYP/6-311G, IEFPCM CH_2Cl_2). Dabei zeigt sich als Minimumstruktur der nativen Spezies erwartungsgemäß ein maximal verdrilltes Dimer mit Diederwinkeln θ von 89.7° zwischen der jeweiligen BBTT-Einheit und dem Linker. Auch das entsprechende Radikalkation weißt eine ähnlich verdrillte Geometrie auf (θ = 88.1 und 80.0°). Hier wird offensichtlich, dass die der Oxidation einhergehende Planarisierung nur eine der BBTT-Einheiten erfährt. In Kombination mit der Spindichteverteilung, die die Spindichte des ungepaarten Elektrons des Radikalkations einzig auf der planarisierten BBTT-Einheit offenbart, wird die elektronische Entkopplung dieses *N,N'*-verbrückten-BBTT-Dimers offensichtlich. Für die zweite Oxidation wird, anders als für die monomeren BBTT, die Ausbildung des paramagnetischen Diradikaldikations postuliert. Dieses wird mit 14.3 kcal mol^{-1} gegenüber dem diamagnetischen Dikation bevorzugt. Auch dieses zeigt eine annähernd maximal verdrillte Minimumstruktur (θ = 89.0 und 84.1°). Die Visualisierung der Spindichteverteilung illustriert, dass jeweils eins der ungepaarten Elektronen auf jeweils einer der BBTT-Einheiten lokalisiert ist. Erneut wird die elektronische Entkopplung durch ein Ausbleiben der Delokalisierung der Spindichte über den *N,N'*-verbrückenden-Linker untermauert.

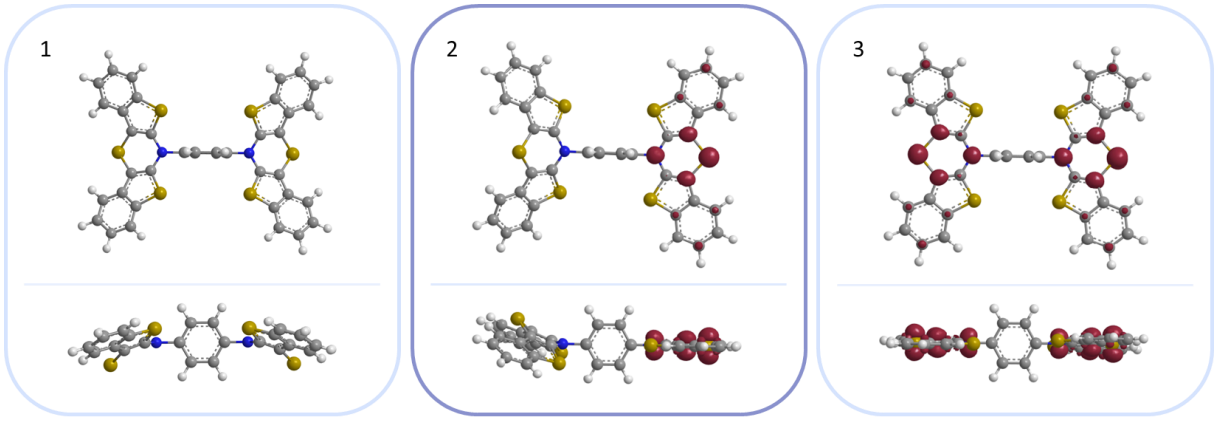
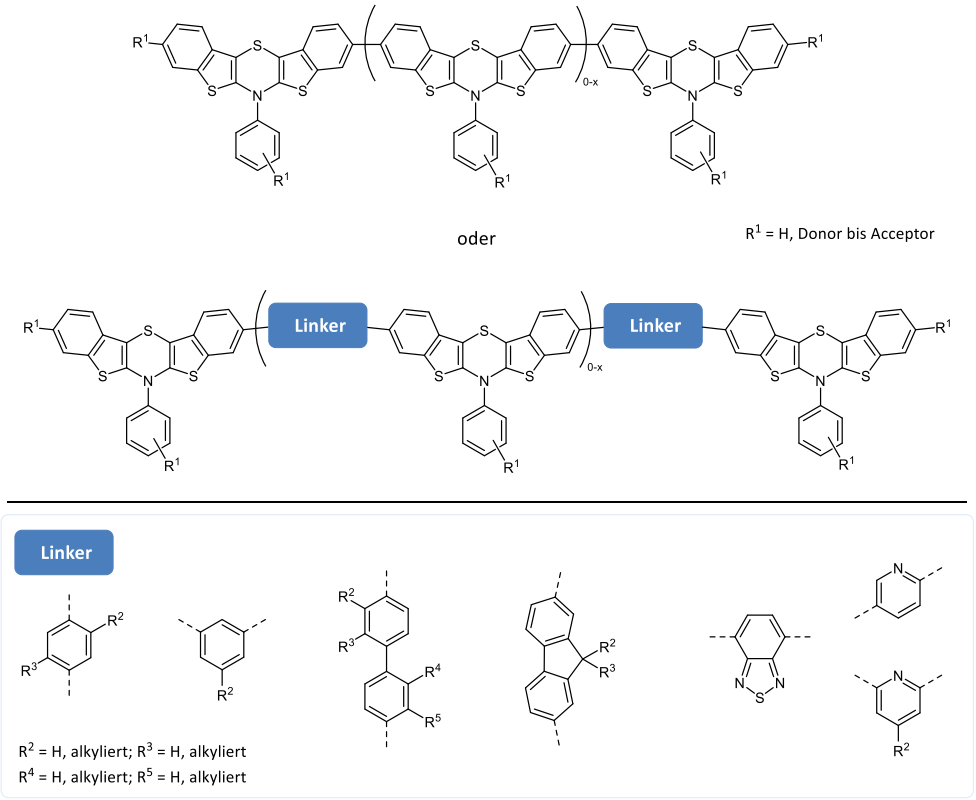


Abbildung 95: Minimumgeometrien der nativen Spezies (1), des Radikalkations (2) und des Diradikaldikations (3) und die zugehörigen berechneten Spindichteverteilungen des *N,N'*-Benzo-verbrückten-BBTT-Dimers ((u)B3LYP/6-311G, IEFPCM CH_2Cl_2, Isoflächenwert = 0.004 a.u.)

Andererseits kann auch die direkte Verknüpfung der BBTT-Monomere am BBTT-Grundgerüst, unter Ausbildung eines Rückgrats von BBTT, entworfen werden. Dabei kann neben einer Di- und Trimerisierung auch die Oligo- und Polymerisierung der BBTT konzeptioniert werden. Synthetisch sollte dies ausgehend von den 3,9-dibromierten-BBTT als Monomer unter Adaption der direkten oder linkergestützten Verkettung analog zu den *syn-syn*-DTT nach Nau realisiert werden können.[56,125] Erneut sollte eine formale elektronische Entkopplung durch die Verdrillung der einzelnen π-Systeme erfolgen, die durch die Substitution der Linker mit sterisch anspruchsvollen Seitenketten maximiert werden könnte.



Schema 24: Konzeption der am Grundgerüst in 3- und 9-Position verbrückten BBTT (über variable (hetero)aryl-Linker).

Die quantenchemische Berechnung der Minimumstrukturen und Spindichteverteilungen wurde exemplarisch für zwei dieser in 3- und 9-Position des Grundgerüstes verbrückten BBTT-Dimere unter Simulation einer Solvathülle mit Dichlormethan durchgeführt ((u)B3LYP/6-311G, IEFPCM CH_2Cl_2). Erneut wurden die native Spezies, sowie die ersten beiden Oxidationsprodukte rechnerisch angenähert. Neben der direkten Verknüpfung zweier BBTT-Monomere wurde ebenso die Inkorporation einer Benzoeinheit (-C_6H_4-) als Linker betrachtet. Die Minimumgeometrien offenbaren, besonders für die direkte Verknüpfung der BBTT-Monomere, ein reduzierteres Ausmaß der Verdrillung als erwartet.

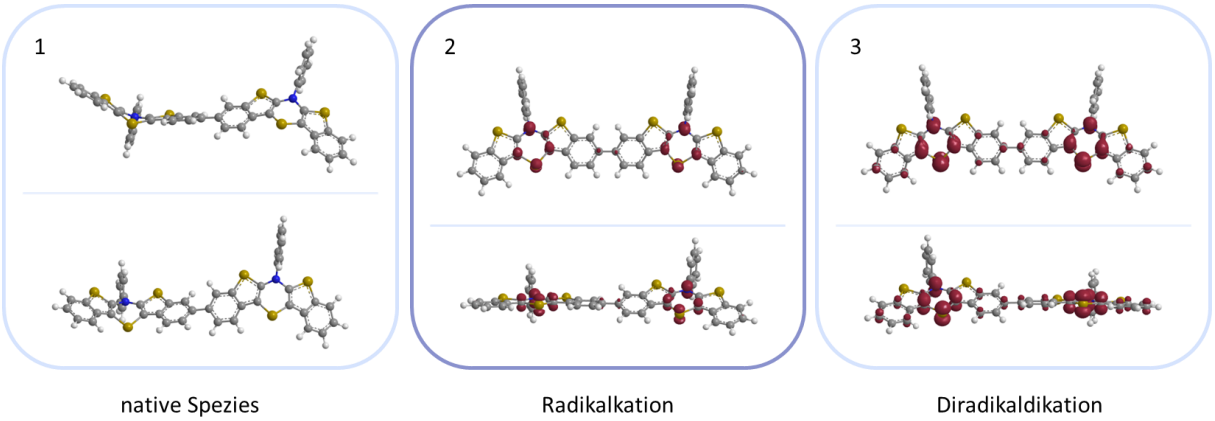
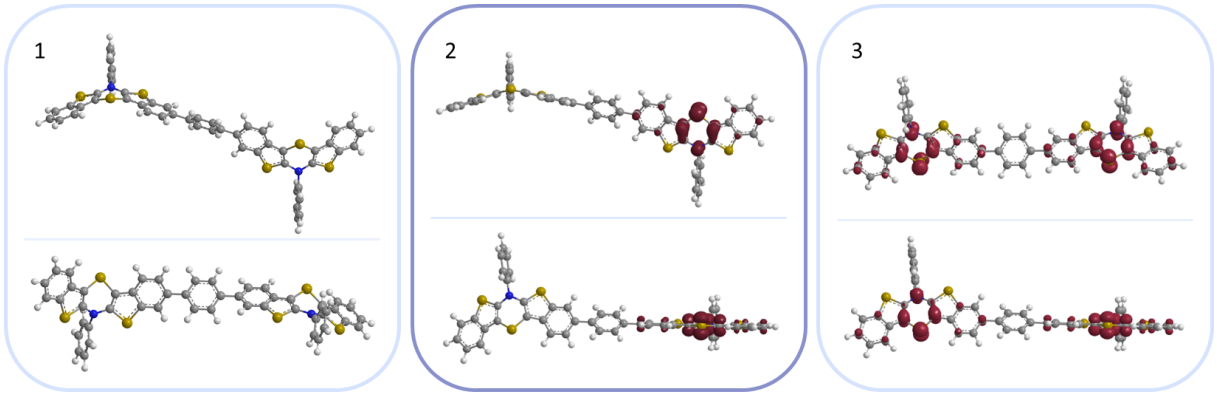


Abbildung 96: Minimumgeometrien der nativen Spezies (1), des Radikalkations (2) und des Diradikaldikations (3) und die zugehörigen berechneten Spindichteverteilungen des in der 3- und 9-Position des Grundgerüstes direkt verbrückten *anti-anti*-BBTT-Dimers ((u)B3LYP/6-311G, IEFPCM CH_2Cl_2, Isoflächenwert = 0.004 a.u.)

Die Verdrillung der BBTT-Einheiten zueinander präsentiert sich für die direkte Verknüpfung mit einem Diederwinkel θ von 37.4°. Eine elektronische Kopplung könnte dementsprechend vorliegen. Dies zeigt sich ebenso, wenn die Minimumgeometrien (θ = 29.8°) sowie die Spindichteverteilungen des entsprechenden Radikalkations betrachtet werden. Hier offenbart sich trotz der nur einfachen Oxidation eine Planarisierung beider BBTT-Einheiten. Auch die Spindichte des ungepaarten Elektrons erstreckt sich über beide BBTT-Einheiten, wodurch eine elektronische Kopplung indiziert wird. Auch hier wird bevorzugt das paramagnetsiche Diradikaldikation (ΔE = 8.83 kcal mol^{-1}) ausgebildet.

Das entsprechende in 3- und 9-Position des Grundgerüstes Benzo-verbrückte-BBTT-Dimer zeigt dabei vergleichbare Diederwinkel θ von jeweils 36.0° zwischen dem Linker und den jeweiligen BBTT-Einheiten. Die Minimumstruktur des Radikalkations hingegen zeigt, anders als für das direkt verknüpfte Dimer, keine nennenswerte Verringerung der Diederwinkel (θ = 36.3 und 34.9°). Auch offenbart sich für das Radikalkation einzig die Planarisierung einer der BBTT-Einheiten, wodurch sich auch die Spindichte nur auf dieser BBTT-Einheit verteilt. Eine elektronische Kopplung kann somit anhand der Spindichte nicht erwartet werden, aber aufgrund der eher geringen Verdrillung auch nicht ausgeschlossen werden. Durch die zweite Oxidation sollte erneut bevorzugt das paramagnetische Diradikaldikation ausgebildet werden, da die Rechnungen eine Bevorzugung von 11.9 kcal mol^{-1} gegenüber dem diamagnetischen Dikation indizieren.



native Spezies | Radikalkation[a] | Diradikaldikation

[a]Da durch die Verwendung von uB3LYP/6 311G, IEFPCM CH_2Cl_2 kein Minimum auf der Potentialhyperfläche gefunden wurde, wurde stattdessen die Kombination von (u)B3LYP/6-311G*, IEFPCM CH_2Cl_2 für alle Oxidationsstufen verwendet.

Abbildung 97: Minimumgeometrien der nativen Spezies (1), des Radikalkations (2) und des Diradikaldikations (3) und die zugehörigen berechneten Spindichteverteilungen des in 3- und 9-Position des Grundgerüstes Benzo-verbrückten-BBTT-Dimers ((u)B3LYP/6-311G*, IEFPCM CH_2Cl_2, Isoflächenwert = 0.004 a.u.)

Die in Lösung simulierten Charakteristika der BBTT-Dimere können natürlich nicht direkt auf die für die Halbleitertechnik benötigten dünnen Schichten des Materials übertragen werden. Trotzdem können erste Vermutungen angestellt werden. Diese BBTT-Dimere sowie ihre verwandten Tri-, Oligo- und Polymere könnten neben einer intermolekularen Leitfähigkeit von Einzelmolekül zu Einzelmolekül für die in 3- und 9-Position des BBTT-Grundgerüstes verknüpften Systeme zusätzlich eine intramolekulare Kommunikation der BBTT-Untereinheiten entlang des π-Rückgrats herstellen. Gerade für die in 3- und 9-Position des BBTT-Grundgerüstes verknüpften Systeme, scheint ein hohes Ausmaß an elektronischer Kopplung der einzelnen BBTT-Einheiten möglich. Für alle Di-, Tri-, Oligo- und Polymere sollte es zudem durch die thermodynamische Bevorzugung der paramagnetischen Diradikaldikationen möglich sein, dass eine mehrfache Oxidation desselben Moleküls stattfindet, ohne dass dies zur Ausbildung der instabileren diamagnetischen Dikationen führt. So sollte eine hohe Dotierungsrate und somit eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit μ generiert werden können.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Angaben zu den Versuchsbedingungen und der Analytik

5.1.1 Versuchsbedingungen der Synthese

Alle durchgeführten Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) und Verwendung von Schlenktechnik durchgeführt. Dazu wurden Glasgeräte dreifach ausgeheizt und sekuriert, bevor diese zum Einsatz kamen. Die Zugabe von Chemikalien in bereits sekurierte Glasgeräte geschah im Schutzgasgegenstrom. Natrium^{tert}butoxid wurde in einer Glovebox des Herstellers M. Braun unter trockener und sauerstofffreier Argonatmosphäre gelagert und direkt in das Reaktionsgefäß eingewogen. Alle kommerziell erhaltenen Chemikalien wurden von den Firmen Merck KGaA, Grüssing, Carl Roth GmbH & Co. KG, Sigma Aldrich, Acros Organics, ABCR GmbH & Co. KG, Alfa Aesar, Fluorochem Ltd, Deutero GmbH, von Sigma Aldrich, BLD Pharm, Macherey-Nagel und VWR Chemicals erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die BBTT **1c**, **2c** und **3c** wurden im Rahmen meiner vorangehenden Masterarbeit hergestellt. Das Benzo[*b*]-thiophenderivat **28** wurde von Schneeweis übernommen.[25] Getrocknete Lösungsmittel wurden der Lösungsmitteltrocknungsanlage MB-SPS 800 der Firma M. Braun Inertgas-Systeme GmbH entnommen (Diethylether, Dichlormethan, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan). Toluol, *N*-Methyl-2-pyrrolidon und Dimethylformamid wurden mit Molekularsieb des Durchmessers 4 Å getrocknet und unter Argon-schutzgas gelagert. Für Tieftemperaturreaktionen bei −78 °C wurden Kühlbäder aus Isopropanol oder Aceton mit Trockeneis verwendet. Für Hochtemperaturreaktionen kamen beheizbare Silikonölbäder zum Einsatz, die durch Kontakt-Thermometerkontrolle konstant bei den angegebenen Reaktions-temperaturen gehalten wurden. Mithilfe von Dünnschichtchromatographie wurde der Reaktions-fortschritt überprüft. Dazu kamen DC-Fertigfolien ALUGRAM® Xtra SIL G/UV_{254} der Firma Macherey-Nagel zum Einsatz. Zur Identifikation der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine wurde eine Iodkammer genutzt, da diese durch Oxidation zu den entsprechenden Radikalkationen eine Identifikation dieser über ihre tiefdunkle grüne bis violette Farbe zuließ. Für die flash-säulenchromatographische Auftrennung wurde das Rohprodukt zuvor an Celite-545® adsorbiert. Die händische Flash-Säulen-chromatographie wurde mit Kieselgel 60 (40 - 63 µm) der Firma Macherey-Nagel oder VWR Chemicals durchgeführt. Anschließend wurden die Produkte mit einem Stickstoffüberdruck von ca. 1.5-2.0 bar eluiert. Darüber hinaus wurde die säulenchromatische Auftrennung automatisiert mit einem Pure Chromatography System C-810 Flash der Firma Büchi durchgeführt. Als Laufmittel wurden sowohl destillierte Lösungsmittel (^{n}Hexan, Essigsäureethylester, Dichlormethan, Tetrahydrofuran), als auch kommerziell erhältliche reine Lösungsmittel (Triethylamin, Cyclohexan) verwendet. Bei Umkristallisa-tionen wurden Lösungsmittel mit einem Reinheitsgrad von ≥ 99.0 % verwendet. Nach vollständiger Lösung des zu reinigenden Rohproduktes durch Heizen bis zum Reflux wurde das Heizen beendet. Durch Verbleiben des Kolbens im Silikonölbad wurde ein langsames Abkühlen der Lösung mit der

Bildung von qualitativ hochwertigen Kristallen sichergestellt. Dabei wurde, besonders wenn Toluol zum Einsatz kam, eine langsame Konzentrationserhöhung durch Verdampfen des Lösungsmittels bei 22° C über bis zu vier Wochen genutzt, um die Kristallisation zu induzieren bzw. zu verstärken. Alle isolierten Produkte wurden final unter Feinvakuum (10^{-2} - 10^{-3} mbar) getrocknet.

5.1.2 Analytik zur Strukturaufklärung

Die NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Analytik wurde von der Abteilung CeMSA@HHU der Heinrich-Heine-Universität durchgeführt. ^{1}H-, ^{13}C-{^{1}H}-, ^{19}F-{^{1}H}-, DEPT-135-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance III 300 und 600 bei 298 K aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind auf das Signal des verbleibenden nicht deuterierten Lösungsmittels referenziert. Eingesetzt wurden Chloroform-*d* (^{1}H-NMR: δ 7.26; ^{13}C-{^{1}H}-NMR: δ 77.16), Dichlormethan-d_2 (^{1}H NMR: δ 5.32; ^{13}C-{^{1}H}-NMR: δ 53.84), THF-d_8 (^{1}H-NMR: δ 1.72, 3.58; ^{13}C-{^{1}H}-NMR: δ 67.21, 25.31), Aceton-d_6 (^{1}H-NMR: δ 2.05; ^{13}C-{^{1}H}-NMR: δ 29.84, 206.26) und DMSO-d_6 (^{1}H-NMR: δ 2.50; ^{13}C-{^{1}H}-NMR: δ 39.52).[126] ^{19}F-{^{1}H}-NMR-Spektren wurden im Lösungsmittel THF-d_8 aufgenommen, wobei als interner Standard 1,3,5-Trifluorbenzol (^{19}F-NMR: δ −107.67 in THF-d_8, Verschiebungen bestimmt gegen Trichlorfluormethan (δ 0.00)) genutzt wurde.[84,127] Die Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett) und m (Multiplett) abgekürzt. Unter Zuhilfenahme der DEPT-135-Spektren wurde die Zuordnung von quartären Kohlenstoffkernen (C_{quart}), Methin- (CH), Methylen- (CH_2) und Methylkernen (CH_3) vorgenommen. Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT TSQ 7000 (EI-MS), Jeol JMS-Q1600 (EI-MS), Finnigan LCQ Deca (ESI-MS), UHR-QTOF maxis 4G (HR-ESI-MS) oder MALDI-TOF Ultraflex (MALDI) gewonnen.

Die angegebenen IR-Spektren wurden durch ein Shimadzu IRAffinity-1 vermessen. Die IR-Banden wurden bei der Auswertung entsprechend ihrer Intensität mit den Begriffen s für stark, m für mittel und w für schwach abgekürzt. Die quantitativen Elementaranalysen zur Bestimmung von Wasserstoff-, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalt wurden auf einem Elementar Vario MICRO-Würfel am Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Die EPR-Spektren wurden mit einem Miniscope MS 300 der Magnettech GmbH vermessen. Die *g*-Faktoren wurden auf einen externen Standard von Mn^{2+} in ZnS referenziert (g = 2.118, 2.066, 2.027, 1.986, 1.946, 1.906). Die Einstellungen waren wie folgt: Mikrowellenfrequenz = 9.43 GHz, Zentrumsfeld = 3359 G; Sweep = 120 G; Modulationsamplitude = 2000 mG; Empfängerverstärkung = 4; Mikrowellendämpfung = 0 dB; Sweepzeit = 90 s. Die Simulationen des EPR-Spektrums wurde mit EasySpin (v 5.2.25 für Matlab R2020) durchgeführt.[128] Diese Analytik erfolgte in Kooperation mit der Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

Die Röntgenstrukturanalysen der Kristalle wurden mit einem Bruker Apex Duo CCD-Diffraktometer mit Mo-Kα-Strahlung (λ = 0.7101 Å) oder einem Rigaku XtaLAB Synergy S Diffraktometer mit Cu-Kα-Strahlung (λ = 1.54184 Å) durchgeführt. Die Analyse dieser Daten erfolgte mit OLEX2 durch Dr. J. Maurice

Pütz und Dr. Guido Reiß in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Die abschließende Analyse der Kristallstrukturen und -packungen und das Plotten der Bilder wurde mit ORTEP-3, Mercury und Crystal Explorer durchgeführt.[61,67,68] Dies erfolgte durch Dr. J. Maurice Pütz und mich.

5.1.3 (Opto)elektronische Analytik

Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem Potentiostat-Galvanostat VersaSTAT3 von Princeton Applied Research gemessen. Die Messbedingungen wurden wie folgt festgelegt: T = 298 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF$_6$], Spannungsvorschubgeschwindigkeit ν = 0.10-1.00 V s^{-1}, Pt- bzw. GC-Arbeits- und Pt-(Maschen)-Gegenelektrode, Ag/AgCl (3 M)-Referenzelektrode, referenziert mit DMFc/DMFc$^+$. Die spektroelektrochemischen Messungen wurden in einer Spektroelektrochemie-Zelle (SEC-Zelle) der Spezifikation TSC 1600 der Firma rhd instruments mit einem Autolab PGSTAT204-Potentiostat der Firma Metrom, einem Hamamatsu L10290 als Anregungsquelle und einem TIDAS S MMS Vis/NIR als Spektrometer durchgeführt. Dies erfolgte erneut in Kooperation mit der Johannes Gutenberg-Universität Mainz. Hier wurden die Messbedingungen wie folgt gewählt: T = 298 K, 0.1 M [^{n}Bu$_4$N][PF$_6$], ν = 0.10 V s^{-1}, Pt-Maschen-Arbeits- und GC-Gegenelektrode, Silberdraht-Pseudoreferenzelektrode). Die UV/Vis-Absorptionsmessungen wurden mit einem Spektrometer Lambda 19 der Firma Perkin Elmer durchgeführt, während Emissionsmessungen mit einem FLS 1000 der Firma Edinburgh Instruments mit einer 450 W Xenon-Gasentladungslampe für die Emissionsspektren durchgeführt wurden. Dabei entsprach die Anregungswellenlänge λ_{exc} der Wellenlänge des längstwelligen Absorptionsmaximums. Die *time-correlated single photon counting* (TCSPC)-Experimente wurden mit dem selben Gerät (FLS 1000 der Firma Edinburgh Instruments) mit einem gepulsten Diodenlaser EPL-450 mit einer Wellenlänge von 448.8 nm gewonnen.

5.1.4 Quantenchemische Berechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen wurden über den Hochleistungs-Rechencluster namens HILBERT des Zentrum für Informations- und Medientechnologie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit dem Programmpaket Gaussian 09 durchgeführt. Dabei wurden einzig Dichte-Funktional-basierte Methoden eingesetzt. Nach jeder Optimierung zum Erhalt der Minimumstrukturen (NIMAG = 0) bzw. Übergangszustände (NIMAG = 1) auf der Potentialhyperfläche wurde eine Frequenzanalyse angeschlossen, bevor weitere Berechnungen durchgeführt wurden.

5.2 Synthesevorschriften der Oxidationsprodukte der Bis[1]benzothieno[1,4]-thiazine

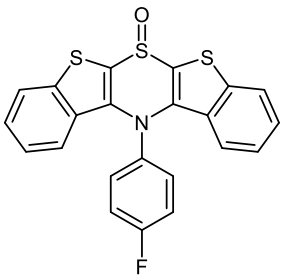
5.2.1 Synthesevorschrift der Sulfoxide der BBTT

5.2.1.1 AV1: Allgemeine Synthesevorschrift der Sulfoxide der *N-para*-Fluorphenyl-BBTT

Arbeitsvorschrift 1:

Die durchgeführte Reaktion bedarf keiner Schutzgasatmosphäre. In einem 25 mL Rundhalskolben wurde das gewünschte *N-para*-Fluorphenyl-BBTT (101 mg, 0.250 mmol, 1.00 Äq.) mit Kupfernitrat-Trihydrat (181 mg, 0.750 mmol, 3.00 Äq.) in Dichlormethan vorgelegt. Die Suspension wurde im Ultraschallbad zur Reaktion gebracht, anschließend mit Dichlormethan (100 mL) verdünnt und final die festen Bestandteile durch Filtration abgetrennt.

5.2.1.1.1 Synthese von 12-(4-Fluorphenyl)-12*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno[3,2-*e*][1,4]thiazin-6-oxid (**4c**)



SH 32.0 / **4c**

$C_{22}H_{12}FNS_3O$ / 421.52 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 1 dargestellt. Als Edukt wurde das *syn-syn-N-para*-Fluorphenyl-BBTT 12-(4-Fluorphenyl)-12*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno-[3,2-*e*][1,4]thiazin (**1c**) verwendet.

Die Suspension wurde im Ultraschallbad 0.5 h lang zur Reaktion gebracht, anschließend mit Dichlormethan (100 mL) verdünnt und final restliches Kupfernitrat-Trihydrat sowie feste andere Bestandteile durch Filtration abgetrennt. Das Rohprodukt wurde über ein Silica-Pad mit einem Lösungsmittelgradienten von Diethylether zu Dichlormethan fraktioniert filtriert. Das erhaltene Rohprodukt wurde in Ethanol (20 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: farblose Kristalle, 38.1 mg, 90.0 µmol, 36 %.

Smp.: 221 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, Dichlormethan-d_2) δ 6.19-6.28 (m, 2H), 7.04-7.16 (m, 2H), 7.35-7.54 (m, 4H), 7.66-7.79 (m, 2H), 7.85-7.94 (m, 2H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, Dichlormethan-d_2) δ 116.6 (C_{quart}), 118.5 (CH, d, $^2J_{CF}$ = 22.9 Hz), 124.3 (CH), 125.0 (CH), 125.5 (CH), 127.3 (CH), 131.1 (C_{quart}), 133.5 (CH, d, $^3J_{CF}$ = 8.8 Hz), 134.6 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 152.6 (C_{quart}, d, $^1J_{CF}$ = 241.6 Hz).

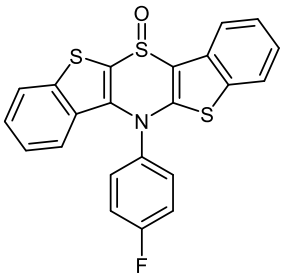
^{19}F-NMR (282 MHz, Dichlormethan-d_2) δ −108.36.

ESI-MS (m/z): 422.0 ($[C_{22}H_{12}FNS_3O]^+$).

IR: $\hat{\nu}$ / cm^{-1}:3075 (w), 1601 (w), 1587 (w), 1562 (w), 1525 (w), 1504 (m), 1470 (w), 1418 (m), 1369 (m), 1335 (w), 1308 (w), 1292 (w), 1271 (w), 1250 (w), 1227 (m), 1184 (w), 1146 (w), 1098 (m), 1090 (m), 1051 (s), 1034 (w), 1020 (m), 1011 (w), 990 (w), 976 (w), 957 (w), 941 (w), 922 (s), 853 (m), 822 (m), 768 (s), 659 (m), 750 (m), 732 (m), 725 (m), 660 (m), 648 (m), 630 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{12}FNS_3O$: C 62.69, H 2.87, N 3.32, S 22.82; gefunden: C 62.42, H 2.88, N 3.26, S 22.73.

5.2.1.1.2 Synthese von 12-(4-Fluorphenyl)-12*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin-6-oxid (**5c**)



SH 33.0 / **5c**

$C_{22}H_{12}FNS_3O$ / 421.52 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 1 synthetisiert. Als Edukt wurde das *syn-anti-N-para*-Fluorphenyl-BBTT 12-(4-Fluorphenyl)-12*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno-[2,3-*e*][1,4]thiazin (**2c**) verwendet.

Die Komponenten wurde 1.5 h lang im Ultraschallbad zur Reaktion gebracht. Nach Verdünnung mit Dichlormethan (200 mL) und Ethanol (15 mL) wurde restliches Kupfernitrat-Trihydrat sowie feste andere Bestandteile abfiltriert. Die erhaltene Lösung wurde am Rotationsverdampfer soweit eingeengt, dass das Dichlormethan weitestgehend entfernt wurde, wodurch das Produkt kristallin präzipitierte.

Ausbeute: hellgelbe Kristalle, 37.7 mg, 89.0 µmol, 36 %.

Smp.: 216 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, Dichlormethan-d_2) δ 6.31-6.41 (m, 1H), 7.06-7.18 (m, 1H), 7.29-7.56 (m, 5H), 7.57-7.75 (m, 3H), 7.88-7.95 (m, 1H), 8.08-8.14 (m, 1H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, Dichlormethan-d_2) δ 110.3 (C_{quart}), 118.5 (CH, d, $^2J_{CF}$ = 23.1 Hz), 119.7 (C_{quart}), 120.2 (CH), 122.3 (CH), 124.0 (CH), 124.6 (CH), 125.0 (CH), 125.1 (CH), 126.2 (CH), 127.2 (CH), 130.0 (C_{quart}), 131.6 (CH, d, $^3J_{CF}$ = 9.2 Hz), 133.2 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}, d, $^4J_{CF}$ = 3.4 Hz), 140.4 (C_{quart}), 150.0 (C_{quart}), 156.3 (C_{quart}, d, $^1J_{CF}$ = 212.4 Hz).

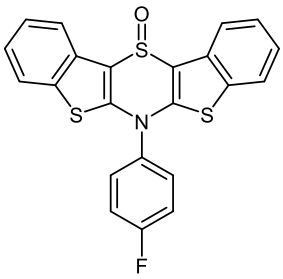
^{19}F-NMR (282 MHz, Dichlormethan-d_2) δ −108.48.

ESI-MS (m/z): 422.0 ($[C_{22}H_{12}FNS_3O]^+$).

IR: $\hat{\nu}$ / cm^{-1}: 3107 (w), 3076 (w), 1600 (w), 1560 (w), 1526 (w), 1501 (w), 1476 (w), 1458 (w), 1442 (w), 1423 (w), 1369 (m), 1301 (w), 1290 (w), 1236 (w), 1221 (m), 1152 (w), 1107 (w), 1092 (w), 1045 (m), 1009 (w), 986 (w), 958 (w), 935 (w), 866 (w), 854 (w), 844 (w), 764 (w), 746 (s), 721 (m), 689 (w), 625 (w), 611 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{12}FNS_3O$: C 62.69, H 2.87, N 3.32, S 22.82; gefunden: C 62.59, H 2.92, N 3.28, S 22.57.

5.2.1.1.3 Synthese von 6-(4-Fluorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin-12-oxid (**6c**)



SH 34.0 / **6c**

$C_{22}H_{12}FNS_3O$ / 421.52 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 1 dargestellt. Als Edukt wurde das *anti-anti-N-para*-Fluorphenyl-BBTT 6-(4-Fluorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno-[2,3-*e*][1,4]thiazin (**3c**) verwendet.

Im Ultraschallbad wurde diese Suspension 1.5 h lang zur Reaktion gebracht. Nach Verdünnung mit Dichlormethan (200 mL) und Ethanol (10 mL) wurde restliches Kupfernitrat-Trihydrat sowie feste andere Bestandteile abfiltriert. Die erhaltene Lösung wurde am Rotationsverdampfer so weit eingeengt, dass das Dichlormethan weitestgehend entfernt wurde, wodurch das Produkt kristallin präzipitierte.

Ausbeute: orange-hellbraune Kristalle, 88.4 mg, 210 µmol, 84 %.

Smp: 258 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, Dichlormethan-d_2) δ 7.33-7.46 (m, 4H), 7.49-7.59 (m, 2H), 7.59-7.76 (m, 4H), 8.15-8.24 (m, 2H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, Dichlormethan-d_2) δ 113.1 (C_{quart}), 118.9 (CH, d, $^2J_{CF}$ = 23.5 Hz), 120.7 (CH), 122.6 (CH), 125.4 (CH), 126.5 (CH), 133.4 (C_{quart}), 137.37 (C_{quart}, d, $^4J_{CF}$ = 3.2 Hz), 137.7 (C_{quart}), 147.6 (C_{quart}), 164.4 (C_{quart}, d, $^1J_{CF}$ = 252.3 Hz).*

^{19}F-NMR (282 MHz, Dichlormethan-d_2) δ −108.05.

EI-MS (m/z (%): 422 ([$^{12}C_{21}{}^{13}CH_{12}FNS_3O]^+$, 6), 421 ([$C_{22}H_{12}FNS_3O]^+$, 24), 405 ([$C_{22}H_{12}NS_3O]^+$, 14), 374 ([$C_{17}{}^{13}CH_{12}FNOS_3]^+$, 18), 373 ([$C_{18}H_{12}FNOS_3]^+$, 100), 310 ([$C_{16}H_8NS_3]^+$, 21), 278 ([$C_{11}H_2FNOS_3]^+$, 39), 180 ([$C_8H_4OS_2]^+$, 15), 120 (12).

IR: $\hat{\nu}$ / cm^{-1}: 3105 (w), 3073 (w), 3026 (w), 1543 (w), 1501 (w), 1485 (m), 1456 (w), 1441 (m), 1339 (m), 1331 (m), 1312 (w), 1263 (w), 1221 (w), 1184 (w), 1163 (w), 1150 (w), 1065 (w), 1036 (s), 1003 (w), 940 (w), 930 (w), 872 (w), 851 (w), 745 (s), 725 (s), 710 (w), 633 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{12}FNS_3O$: C 62.69, H 2.87, N 3.32, S 22.82; gefunden: C 62.79, H 2.95, N 3.33, S 22.57.

*Anmerkung: Es konnten nicht alle zu erwartenden Signale eindeutig gefunden werden. Im Spektrum tritt im Bereich von 130-132 ppm ein breites Signal auf, das fast in der Basislinie verschwindet. Dieses entspringt vermutlich dem fehlenden Signal, welches ein Dublett mit einer $^3J_{CF}$-Kopplungskonsante von ~ 9 Hz sein sollte. Die chemische Verschiebung des Signals stimmt dabei mit der erwarteten chemischen Verschiebung überein.

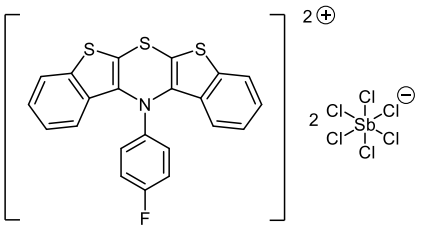
5.2.2 Synthesevorschriften der Dikationen der BBTT

5.2.2.1 AV2: Allgemeine Synthesevorschrift der Hexachloroantimonat(V)salze von *N-para*-Fluorphenyl-BBTT

Arbeitsvorschrift 2:

In einem Schlenkkolben wurde das entsprechende *N-para*-Fluorphenyl-BBTT **1c**/**2c**/**3c** (0.12 g, 0.30 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem Dichlormethan (9.0 mL) bei −78 ° vorgelegt. Unter starkem Rühren wurde eine Antimon(V)chloridlösung in Dichlormethan (1.0 M, 0.60 mmol, 2.1 Äq.) tropfenweise über 15 min hinzugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich instantan dunkel. Es wurde für weitere 45 min gerührt, bevor der entstandene Feststoff durch Filtration isoliert wurde. Dabei wurde der Faltenfilter mit Argon überschichtet. Das Produkt wurde anschließend gewaschen.

5.2.2.1.1 Synthese des Hexachloroantimonat(V)salzes von **1c**$^{2+}$



SH 17.0 / **1c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$

$C_{22}H_{12}Cl_{12}FNS_3Sb_2$ / 1074.44 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 2 dargestellt. Dabei wurde *syn-syn-N-para*-Fluorphenyl-BBTT 12-(4-Fluorphenyl)-12*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno-[3,2-*e*][1,4]thiazin (**1c**) als Edukt verwendet. Es wurde mit trockenem Dichlormethan (5 x 10 mL), Toluol (2 x 10 mL) und Diethylether (2 x 10 mL) gewaschen.

Ausbeute: dunkelblaues Pulver, 0.10 g, 0.09 mmol, 48 %.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6) δ 6.32-6.34 (m, 2H), 7.27-7.30 (m, 2H), 7.59-7.62 (m, 2H), 7.68-7.73 (m, 2H), 8.07-8.13 (m, 2H), 8.15-8.20 (m, 2H).

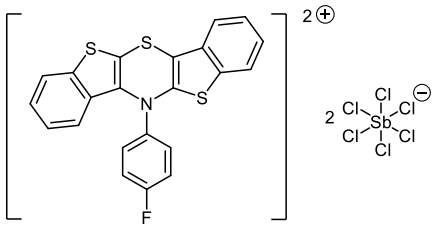
HR-ESI-MS berechnet für $[C_{22}H_{12}FNS_3]^{2+}$: 405.0110; gefunden: 405.0101.

ESI-MS (m/z) für $[SbCl_6]^{\bullet-}$: 330.8 $[^{121}Sb^{35}Cl_6]^-$, 332.8 $[^{121}Sb^{35}Cl_5{}^{37}Cl]^-$, 334.8 $[^{121}Sb^{35}Cl_4{}^{37}Cl_2]^-$, 336.8 $[^{121}Sb^{35}Cl_3{}^{37}Cl_3]^-$, 338.8 $[^{121}Sb^{35}Cl_2{}^{37}Cl_4]$, 340.8 $[^{121}Sb^{35}Cl^{37}Cl_5]$, 342.8 $[^{121}Sb^{37}Cl_6]$

IR: $\hat{\nu}$ / cm^{-1}: 3082 (w), 2355 (w), 1578 (m), 1565 (w), 1501 (m), 1481 (w), 1451 (w), 1445 (w), 1431 (w), 1428 (w), 1416 (w), 1315 (w), 1285 (m), 1256 (w), 1212 (w), 1196 (s), 1184 (s), 1179 (s), 1155 (s), 1144 (m), 1125 (m), 1103 (w), 1076 (w), 1042 (s), 1036 (s), 1013 (w), 993 (w), 951 (w), 945 (w), 849 (w), 822 (w), 775 (s), 762 (s), 721 (s), 711 (m).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{12}Cl_{12}FNS_3Sb_2$: C 24.59, H 1.13, N 1.30, S 8.95; gefunden: C 24.82, H 1.12, N 1.34, S 8.82.

5.2.2.1.2 Synthese des Hexachloroantimonat(V)salzes von **2c**$^{2+}$



SH 16.0 / **2c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$

$C_{22}H_{12}Cl_{12}FNS_3Sb_2$ / 1074.44 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 2 gewonnen, wobei *syn-anti-N-para*-Fluorphenyl-BBTT 12-(4-Fluorphenyl)-12*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (**2c**) als Edukt Verwendung fand. Es wurde mit trockenem Dichlormethan (10 x 6 mL) gewaschen.

Ausbeute: kornblumenblaues Pulver, 0.13 g, 0.12 mmol, 62 %.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6) δ 6.42-6.49 (m, 1H), 7.26-7.37 (m, 1H), 7.49-7.56 (m, 1H), 7.59-7.72 (m, 4H), 7.98-8.04 (m, 1H), 8.05-8.11 (m, 2H), 8.11-8.16 (m, 1H), 8.18-8.23 (m, 1H).

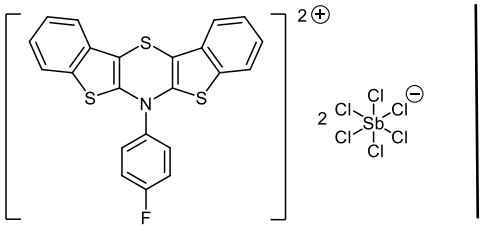
HR-ESI-MS berechnet für $[C_{22}H_{12}FNS_3]^{2+}$: 405.0110; gefunden: 405.0115.

ESI-MS (m/z) for $[SbCl_6]^{\bullet-}$: 330.8 ($[^{121}Sb^{35}Cl_6]^-$), 332.8 ($[^{121}Sb^{35}Cl_5{}^{37}Cl]^-$), 334.8 ($[^{121}Sb^{35}Cl_4{}^{37}Cl_2]^-$), 336.8 ($[^{121}Sb^{35}Cl_3{}^{37}Cl_3]^-$), 338.8 ($[^{121}Sb^{35}Cl_2{}^{37}Cl_4]^-$).

IR: $\hat{\nu}$ / cm^{-1} = 3107 (w), 3052 (w), 1580 (m), 1573 (m), 1554 (w), 1508 (w), 1499 (m), 1485 (w), 1464 (m), 1442 (w), 1404 (w), 1346 (m), 1337 (m), 1320 (w), 1312 (w), 1275 (s), 1254 (m), 1190 (s), 1162 (m), 1150 (m), 1125 (m), 1076 (w), 1043 (m), 1012 (w), 988 (w), 845 (w), 754 (s), 756 (s), 729 (w), 716 (m), 621 (w), 604 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{12}Cl_{12}FNS_3Sb_2$: C 24.59, H 1.13, N 1.30, S 8.95; gefunden: C 24.88, H 1.28, N 1.27, S 9.06.

5.2.2.1.3 Synthese des Hexachloroantimonat(V)salzes von **3c**$^{2+}$



SH 29.0 / **3c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$

$C_{22}H_{12}Cl_{12}FNS_3Sb_2$ / 1074.44 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 2 synthetisiert. Als Edukt wurde das *anti-anti-N-para*-Fluorphenyl-BBTT 6-(4-Fluorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno-[2,3-*e*][1,4]thiazin (**3c**) verwendet. Es wurde mit trockenem Dichlormethan (5 x 10 mL), Toluol (2 x 10 mL) und Diethylether (2 x 10 mL) gewaschen.

Ausbeute: dunkelviolettes Pulver, 0.18 g, 0.16 mmol, 82 %.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6) δ 7.52-7.58 (m, 2H), 7.66-7.72 (m, 4H), 8.00-8.05 (m, 2H), 8.05-8.13 (m, 2H), 8.18-8.22 (m, 2H).

HR-ESI-MS berechnet für $[C_{22}H_{12}FNS_3]^{2+}$: 405.0105; gefunden: 405.0113.

HR-ESI-MS berechnet für $[SbCl_6]^{\bullet-}$: 330.7175; gefunden: 330.7131.

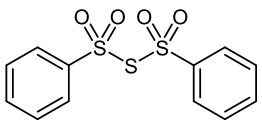
IR: $\hat{\nu}$ / cm^{-1}: 3095 (w), 1578 (m), 1497 (m), 1454 (w), 1437 (w), 1420 (w), 1406 (w), 1325 (m), 1297 (w), 1269 (m), 1246 (w), 1211 (s), 1167 (w), 1155 (m), 1130 (m), 1092 (w), 1063 (w), 1024 (w), 993 (w), 943 (w), 866 (w), 845 (m), 756 (s), 712 (m), 670 (w), 764 (w), 635 (w), 627 (w), 620 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{12}Cl_{12}FNS_3Sb_2$: C 24.59, H 1.13, N 1.30, S 8.95; gefunden: C 28.38, H 1.25, N 1.54, S 10.47.

5.3 Synthesevorschriften der *anti-anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine

5.3.1 Synthesevorschriften zu den Edukten der *anti-anti*-BBTT

5.3.1.1.1 Synthese von Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**11**)[129]



SH 31.0 / **11**

$C_{12}H_{10}O_4S_3$ / 314.39 g mol^{-1}

Natriumbenzolsulfinat (100 g, 609 mmol, 2.00 Äq.) wurde in trockenem Diethylether (400 mL) in einem 1000 mL Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Rückflusskühler und einem Anschluss zur Vakuum-Inertgas-Linie unter starkem Rühren suspendiert. Langsam wurde eine Lösung von Schwefeldichlorid in trockenem Diethylether (6.10 M, 305 mmol, 1.00 Äq.) über 2 h hinzugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 3 h bei 45 °C zum Rückfluss erhitzt.

Durch die Zugabe von Wasser (300 mL) wurde die Reaktion beendet. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (200 mL) gewaschen und in Aceton (450 mL) umkristallisiert.

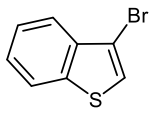
Ausbeute: farbloses Pulver, 50.3 g, 160 mmol, 52 %.

Smp.: 132 - 134 °C

^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.55-7.62 (m, 4H), 7.67-7.75 (m, 2H), 7.99-8.05 (m, 4H).

EI-MS (m/z (%): 250 ($[C_{12}H_{10}S_3]^+$, 30), 141 ($[C_6H_5O_2S]^+$, 69), 125 ($[C_6H_5OS]^+$, 23), 77 ($[C_6H_5]^+$, 100).

5.3.1.1.2 Synthese von 3-Brombenzo[*b*]thiophen (**10**)[130]



SH 19.0 / **10**

C_8H_5BrS / 213.09 g mol^{-1}

Die Reaktion bedarf keiner Schutzgasatmosphäre. In einem 500 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde Benzo[*b*]thiophen (50.0 g, 373 mmol, 1.00 Äq.) in Chloroform (300 mL) vorgelegt. Die Lösung wurde auf 0 °C heruntergekühlt und unter Rühren über 2 h langsam eine Lösung aus Brom in Chloroform (3.73 M, 373 mmol, 1.00 Äq.) hinzugetropft. Anschließend wurde 21 h lang bei 22 °C gerührt. Entstehendes HBr-Gas wurde über einen Schlauch in eine gesättigte NaOH-Lösung eingeleitet.

Verbliebenes Brom wurde durch Zugabe einer gesättigten Na_2SO_3-Lösung (150 mL) reduziert und so die Reaktion beendet. Es wurde mit Chloroform (3 x 100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Anschließend wurde das Rohprodukt durch eine Vakuumdestillation bei 19 mbar gereinigt, wobei das Produkt größtenteils bei einer Kopftemperatur von 137 °C und Badtemperatur von 178 °C gewonnen wurde.

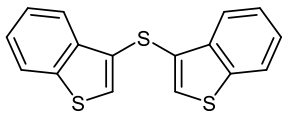
Ausbeute: hellgelbes Öl, 68.7 g, 322 mmol, 86 %.

^{1}H-NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.39-7.50 (m, 3H), 7.83-7.87 (m, 2H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, Chloroform-*d*) δ 107.8 (C_{quart}), 122.9 (CH), 123.2 (CH), 123.6 (CH), 125.2 (CH), 125.4 (CH), 137.7 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}).

GC-MS (m/z (%): 214 ([$C_8H_5{}^{81}BrS]^+$, 32), 212 ([$C_8H_5{}^{79}BrS]^+$, 42), 133 ([$C_8H_5S]^+$, 32), 89 ([$C_7H_5]^+$,100).

5.3.1.1.3 Synthese von Bis(benzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**12**)



SH 5.0 / **12**

$C_{16}H_{10}S_3$ / 298.44 g mol^{-1}

Methode A:[131]

In einem Schlenkkolben (250 mL) wurde 3-Brombenzo[*b*]thiophen (**10**, 22.0 g, 103 mmol, 2.00 Äq.) in trockenem Diethylether (125 mL) gelöst und auf −78 °C heruntergekühlt. Eine ^{n}Butyllithiumlösung in ^{n}Hexan (1.60 M, 103 mmol, 2.00 Äq.) wurde langsam hinzugetropft und die entstehende beige Suspension 1 h lang bei −78 °C gerührt. Portionsweise wurde Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**11**, 16.2 g, 51.5 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben und weitere 16 h lang gerührt.

Durch die Zugabe von Wasser (300 mL) wurde die Reaktion bei −78 °C beendet, die Reaktionstemperatur langsam auf 22 °C erhöht und anschließend mit Dichlormethan (3 x 300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Das Produkt (**12**) wurde durch Flash-Säulenchromatographie mit ^{n}Hexan als farbloser Feststoff gewonnen. Mischfraktionen wurden durch Überschichten mit ^{n}Hexan / Ethylacetat (100:1) und anschließende Umkristallisation in ^{n}Hexan (11 mL) gereinigt.

Ausbeute: farbloser Feststoff, 12.1 g, 40.5 mmol, 79 %.

Methode B:

In einem Schlenkrohr wurde 3-Brombenzo[*b*]thiophen (**10**, 533 mg, 2.50 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem Diethylether (2 mL) vorgelegt und auf −78 °C heruntergekühlt. Es wurde eine ^{n}Butyllithiumlösung in ^{n}Hexan (1.6 M, 2.50 mmol, 1.00 Äq.) hinzugetropft und für weitere 30 min lang gerührt. Nach Erwärmen auf 0 °C wurden alle flüssigen Komponenten unter Feinvakuum entfernt, der Rückstand in trockenem Diethylether (4 mL) gelöst und die Reaktionslösung erneut auf −78 °C heruntergekühlt. Nach der Zugabe von Schwefel (80.0 mg, 2.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde zuerst 30 min lang bei −78 °C und anschließend 30 min lang bei 0 °C weiter gerührt. Sodann wurde ^{para}Toluolsulfonsäurechlorid (477 mg, 2.50 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben, 30 min lang bei 0 °C weiter gerührt und dann 2 h lang bei 40 °C zum Rückfluss erhitzt. In einem zweiten Schlenkrohr wurde gleichzeitig 3-Brombenzo[*b*]-thiophen (**10**, 639 mg, 3.00 mmol, 1.20 Äq.) in Diethylether (2.4 mL) gelöst, auf −78 °C heruntergekühlt, eine ^{n}Butyllithiumlösung in ^{n}Hexan (1.6 M, 3.00 mmol, 1.20 Äq.) hinzugetropft und für 30 min lang gerührt. Nach Herunterkühlen der ersten Lösung von 40 °C auf −78 °C wurde die zweite Lösung langsam hinzugetropft. Nach Rühren für weitere 19 h lang bei −78 °C und 1 h lang bei 22 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (100 mL) beendet.

Es wurde mit Dichlormethan (3 x 100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Das Produkt (**12**) wurde durch Flash-Säulenchromatographie mit ^{n}Hexan gewonnen.

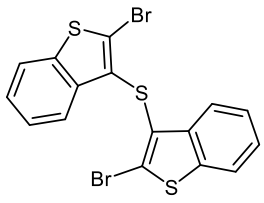
Ausbeute: farbloser Feststoff, 306 mg, 1.03 mmol, 41 %.

^{1}H-NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.33 (s, 2H), 7.37-7.44 (m, 4H), 7.83-7.96 (m, 4H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, Chloroform-*d*) δ 122.8 (CH), 123.1 (CH), 124.8 (CH), 125.1 (CH), 125.3 (C_{quart}), 127.6 (CH), 138.4 (C_{quart}), 140.2 (C_{quart}).

MALDI-TOF-MS (m/z): 298.2 ($[C_{16}H_{10}S_3]^+$).

5.3.1.1.4 Synthese von Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**13**)[131]



SH 8.0 / **13**

$C_{16}H_8Br_2S_3$ / 456.23 g mol^{-1}

Die durchgeführte Reaktion bedarf keiner Schutzgasatmosphäre. In einem Zweihalskolben (1000 mL) mit aufgesetztem Rückflusskühler und Tropftrichter wurde Bis(benzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**12**, 8.18 g, 27.4 mmol, 1.00 Äq.) in Chloroform (300 mL) vorgelegt. Unter Rühren wurde eine Lösung von Brom in Chloroform (65.8 M, 65.8 mmol, 2.40 Äq.) hinzugetropft. Es wurde 6 h lang bei 30 °C und weitere 16 h lang bei 22 °C gerührt. Entstehendes HBr-Gas wurde über einen Schlauch in eine gesättigte NaOH-Lösung eingeleitet.

Durch Zugabe einer gesättigten Na_2SO_3-Lösung (200 mL) wurde verbliebenes Brom reduziert und die Reaktion beendet. Es wurde mit Dichlormethan (3 x 250 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet.

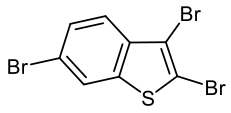
Ausbeute: hellbeiger Feststoff, 12.5 g, 27.4 mmol, 99 %.

^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.27-7.33 (m, 4H), 7.66-7.70 (m, 2H), 7.76-7.80 (m, 2H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, Chloroform-*d*) δ 121.5 (C_{quart}), 122.0 (CH), 123.0 (CH), 124.8 (C_{quart}), 125.3 (CH), 125.4 (CH), 139.1 (C_{quart}), 139.3 (C_{quart}).

EI-MS (m/z (%): 458 ([$C_{16}H_8{}^{81}Br_2S_3$]$^+$, 7), 456 ([$C_{16}H_8{}^{81}Br^{79}Br\ S_3$]$^+$, 13), 454 ([$C_{16}H_8{}^{79}Br_2S_3$]$^+$, 6), 377 ([$C_{16}H_8{}^{81}BrS_3$]$^+$, 18), 375 ([$C_{16}H_8{}^{79}BrS_3$]$^+$, 16), 298 ([$C_{16}H_8{}^{34}SS_2$/ $C_{16}H_8{}^{33}S_2S$]$^+$, 15), 297 ([$C_{16}H_8{}^{33}SS_2$]$^+$, 21), 296 ([$C_{16}H_8S_3$]$^+$, 100), 252 (20), 251 (15), 148 (42), 132 (17), 120 (20).

5.3.1.1.5 Synthese von 2,3,6-Tribrombenzo[*b*]thiophen (**18**)[91]



SH 111.0 / **18**

$C_8H_3Br_3S$ / 370.88 g mol^{-1}

Die durchgeführte Reaktion bedarf keiner Schutzgasatmosphäre. In einem Vierhalskolben (2000 mL) mit aufgesetztem Rückflusskühler und Tropftrichter wurde Benzo[*b*]thiophen (67.0 g, 499 mmol, 1.00 Äq.) mit Kaliumacetat (194 g, 2.24 mol, 4.50 Äq.) in Dichlormethan (800 mL) suspendiert. Eine Lösung von Brom in Chloroform (2.24 M, 2.24 mol, 4.50 Äq) wurde über 3 h hinzugetropft, sodass das Reaktionsgemisch konstant am Sieden gehalten wurde. Anschließend wurde 8 h lang bei 50 °C zum Rückfluss erhitzt, bevor für weitere 16 h bei 22 °C gerührt wurde. Entstehendes HBr-Gas wurde über einen Schlauch in eine gesättigte NaOH-Lösung eingeleitet.

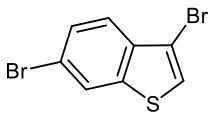
Durch langsame Zugabe einer gesättigten Na_2SO_3-Lösung (200 mL) bei 0 °C wurde verbliebenes Brom reduziert und die Reaktion beendet. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches wurde durch Zugabe von Natriumhydroxid auf eine pH-Wert von ca. 6 eingestellt. Es wurde mit Dichlormethan (4 x 400 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Das Rohprodukt wurde in Ethylacetat (150 mL) umkristallisiert und das Produkt final nach Waschen mit Ethylacetat (50 mL) und ^{n}Hexan (50 mL) gewonnen.

Ausbeute: beiger Feststoff, 82.7 g, 223 mmol, 61 %.

^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.49-7.63 (m, 2H), 7.83-7.89 (m, 1H).

EI-MS (m/z (%): 374 ([$C_8H_3{}^{81}Br_3S$]$^+$, 27), 372 ([$C_8H_3{}^{81}Br_2{}^{79}BrS$]$^+$, 83), 370 ([$C_8H_3{}^{81}Br{}^{79}Br_2S$]$^+$, 100), 368 ([$C_8H_3{}^{79}Br_3S$]$^+$, 41), 293 ([$C_8H_3{}^{81}Br_2S$]$^+$, 16), 291 ([$C_8H_3{}^{81}Br{}^{79}BrS$]$^+$, 28), 289 ([$C_8H_3{}^{79}Br_2S$]$^+$, 14), 212 ([$C_8H_3{}^{81}BrS$]$^+$, 30), 210 ([$C_8H_3{}^{79}BrS$]$^+$, 29), 131 ([$C_8H_3S$]$^+$, 16), 105 ([$C_8HS$]$^+$, 19), 87 ([$C_8H_4$]$^+$, 16).

5.3.1.1.6 Synthese von 3,6-Dibrombenzo[*b*]thiophen (**19**)[56,92]



SH 113.0 / **19**

$C_8H_4Br_2S$ / 291.99 g mol^{-1}

In einem Schlenkrohr wurde 2,3,6-Tribrombenzo[*b*]thiophen (**18**, 82.7 g, 223 mmol, 1.00 Äq.) in THF (800 mL) gelöst und unter Rühren auf −78 °C heruntergekühlt. Es wurde eine ^{n}Butyllithiumlösung in ^{n}Hexan (2.45 M, 223 mmol, 1.00 Äq.) hinzugetropft und für weitere 30 min lang gerührt, bevor Methanol (71.4 mL, 2.23 mol, 10.0 Äq.) zum Abfang der lithiierten Spezies hinzugegeben wurde.

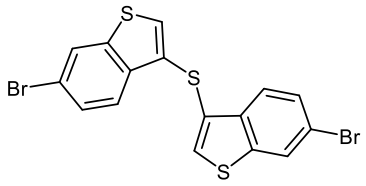
Nach Auftauen auf 22 °C wurde die Reaktionslösung mit Wasser (50.0 mL) versetzt, anschließend mit Chloroform (3 x 200 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt in ^{n}Hexan (250 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: beige Nadeln, 53.3 g, 183 mmol, 82 %.

^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.41 (s, 1H), 7.57 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1H), 7.68 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.6 Hz, 1H), 8.00 (d, $^{4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1H),

EI-MS (m/z (%): 294 ([$C_8H_4{}^{81}Br_2S]^+$, 50), 292 ([$C_8H_4{}^{81}Br^{79}BrS]^+$, 100), 290 ([$C_8H_4{}^{79}Br_2S]^+$, 54), 213 ([$C_8H_4{}^{81}BrS]^+$, 14), 211 ([$C_8H_4{}^{79}BrS]^+$, 13), 132 ([$C_8H_4S]^+$, 38).

5.3.1.1.7 Synthese von Bis(6-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**20**)[56,92]



SH 114.0 / **20**

$C_{16}H_8Br_2S_3$ / 456.23 g mol^{-1}

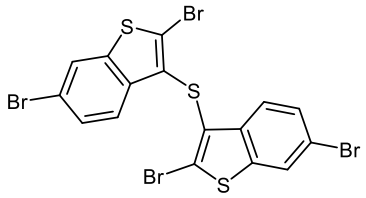
In einem Schlenkrohr wurde 3,6-Dibrombenzo[*b*]thiophen (**19**, 52.8 g, 181 mmol, 2.00 Äq.) in Diethylether (800 mL) gelöst und unter Rühren auf −78 °C heruntergekühlt. Es wurde eine ^{n}Butyllithiumlösung in ^{n}Hexan (2.45 M, 181 mmol, 2.00 Äq.) langsam hinzugetropft und für 30 min gerührt, bevor Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**11**, 28.4 g, 90.5 mol, 1.00 Äq.) portionsweise hinzugegeben wurde. Die Reaktionslösung wurde 17 h lang bei −78 °C gerührt, bevor Wasser (100 mL) hinzugegeben wurde.
Anschließend wurde die Reaktionslösung abfiltriert, der Rückstand mit Chloroform (300 mL) gewaschen und anschließend das Filtrat mit Chloroform (3 x 400 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Das Produkt wurde durch Flash-Säulenchromatographie mit ^{n}Hexan zu ^{n}Hexan / Ethylacetat (100:1) als Eluent gewonnen.

Ausbeute: farbloses Öl, 33.7 g, 73.8 mmol, 82 %.

^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.29 (s, 2H), 7.50 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2H), 7.72 (d, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, 2H), 7.99 (d, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2H).

EI-MS (m/z (%): 458 ([$C_{16}H_8{}^{81}Br_2S_3$]$^+$, 52), 456 ([$C_{16}H_8{}^{81}Br^{79}Br\ S_3$]$^+$, 100), 454 ([$C_{16}H_8{}^{79}Br_2S_3$]$^+$, 63), 377 ([$C_{16}H_8{}^{81}BrS_3$]$^+$, 27), 375 ([$C_{16}H_8{}^{79}BrS_3$]$^+$, 25), 298 ([$C_{16}H_8{}^{34}SS_2$/ $C_{16}H_8{}^{33}S_2S$]$^+$, 5), 297 ([$C_{16}H_8{}^{33}SS_2$]$^+$, 7), 296 ([$C_{16}H_8S_3$]$^+$, 31), 148 (30), 120 (10).

5.3.1.1.8 Synthese von Bis(2,6-dibrombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**21**)[56,92]



SH 115.0 / **21**

$C_{16}H_6Br_4S_3$ / 614.02 g mol^{-1}

Bis(6-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**20**, 33.7 g, 73.8 mmol 1.00 Äq.) wurde in einem 500 mL Rundhalskolben in DMF (250 mL) vorgelegt und auf 0 °C heruntergekühlt. Zu dieser Lösung wurde portionsweise *N*-Bromsuccinimid (26.2 g, 148 mmol, 2.00 Äq.) hinzugegeben. Es wurde 2 h lang bei 0 °C gerührt, bevor bei 22 °C für weitere 16 h lang gerührt wurde.

Durch langsame Zugabe einer gesättigten Na_2SO_3-Lösung (200 mL) wurde verbliebenes Brom reduziert. Zudem präzipitierte das Produkt in Form eines lachsfarbenen Pulvers. Nach Filtration wurde der Rückstand mit Wasser (500 mL), Ethylacetat (100 mL) und Diethylether (100 mL) gewaschen. Dieser wurde anschließend mit Aceton suspendiert und nach erneuter Filtration das Produkt als der Rückstand final isoliert.

Ausbeute: lachsfarbenes Pulver, 29.9 g, 48.7 mmol, 66 %.

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 7.48 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2H), 7.65 (d, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, 2H), 8.08 (d, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2H).

EI-MS (m/z (%): 618 ($[C_{16}H_6{}^{81}Br_4S_3]^+$, 8), 616 ($[C_{16}H_6{}^{81}Br_3{}^{79}BrS_3]^+$, 25), 614 ($[C_{16}H_6{}^{81}Br_2{}^{79}Br_2S_3]^+$, 35), 612 ($[C_{16}H_6{}^{81}Br{}^{79}Br_3S_3]^+$, 24), 610 ($[C_{16}H_6{}^{79}Br_4S_3]^+$, 6), 537 ($[C_{16}H_6{}^{81}Br_3S_3]^+$, 5), 535 ($[C_{16}H_6{}^{81}Br_2{}^{79}BrS_3]^+$, 10), 533 ($[C_{16}H_6{}^{81}Br{}^{79}Br_2S_3]^+$, 9), 531 ($[C_{16}H_6{}^{79}Br_3S_3]^+$, 3), 456 ($[C_{16}H_6{}^{81}Br_2S_3]^+$, 59), 454 ($[C_{16}H_6{}^{81}Br{}^{79}Br_2S_3]^+$, 100), 452 ($[C_{16}H_6{}^{79}Br_2S_3]^+$, 55), 375 ($[C_{16}H_6{}^{81}BrS_3]^+$, 15), 373 ($[C_{16}H_6{}^{79}BrS_3]^+$, 12), 294 ($[C_{16}H_6S_3]^+$, 16), 163 ($[C_8H_3S_2]^+$, 6), 131 ($[C_8H_3S]^+$, 6), 131 ($[C_7H_4]^+$, 7).

5.3.2 Synthesevorschriften der Buchwald-Hartwig-Kupplung zu *anti-anti*-BBTT

5.3.2.1 AV3: Allgemeine Synthesevorschriften der *anti-anti*-BBTT aus halogenierten Sulfanen

Arbeitsvorschrift 3a:

Es wurden Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**13**, 1.00 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)palladium, DPPF und Natrium^{tert}butoxid (3.00 Äq.) in einem Schlenkrohr vorgelegt. Zudem wurden das gewünschte Anilin (1.00 Äq.) sowie trockenes Toluol als Lösungsmittel hinzugefügt. Dabei wurde nach Hinzugabe aller Feststoffe erneut sekuriert. Die Komponenten wurden unter Rühren bei 110 °C zur Reaktion gebracht.

Alle Rohprodukte wurden durch Flash-Säulenchromatographie sowie nachfolgende Umkristallisation gereinigt.

Arbeitsvorschrift 3b:

In einem Schlenkrohr wurde Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**13**, 1.00 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)palladium, Xantphos und Natrium^{tert}butoxid (3.00 Äq.) vorgelegt. Zudem wurde das entsprechende Anilin (1.00 Äq.) als Aminkomponente und trockenes Toluol als Lösungsmittel hinzugefügt. Nach Hinzugabe aller Feststoffe wurde erneut sekuriert. Die Reaktion erfolgte durch Rühren der Komponenten bei 110 °C.

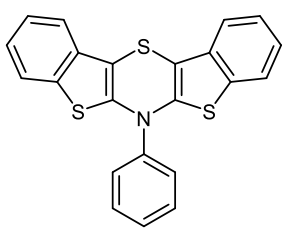
Alle Rohprodukte wurden durch Flash-Säulenchromatographie sowie nachfolgende Umkristallisation gereinigt.

Arbeitsvorschrift 3c:

In einem Schlenkrohr wurden Bis(2,6-dibrombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**21**, 1.00 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)palladium, BINAP sowie Natrium^{tert}butoxid (3.00 Äq.) als Base vorgelegt. Anschließend wurde das entsprechende Anilin (1.00 Äq.) als Aminkomponente und Toluol als Lösungsmittel hinzugefügt. Nach Hinzugabe aller Feststoffe wurde erneut sekuriert. Die Reaktionslösung wurde bei 110 °C gerührt.

Alle Rohprodukte wurden durch Flash-Säulenchromatographie sowie zumeist durch nachfolgende Umkristallisation gereinigt.

5.3.2.1.1 Synthese von 6-Phenyl-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (**7**)[25]



SH 104.0 / **7**

$C_{22}H_{13}NS_3$ / 387.53 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 3a synthetisiert.

Tabelle 47: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N*-Phenyl-BBTT (**7**).

Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (13)	**Anilin**	**Pd(dba)$_2$**	**DPPF**	**Natrium^{tert}butoxid**	**Lösungsmittel / Reaktionszeit**
2.00 mmol	2.00 mmol	7.50 mol%	15.0 mol%	6.00 mmol	12.0 mL Toluol
912 mg	186 mg	86.3 mg	166 mg	577 mg	24 h

Nach Zugabe von gesättigter NaCl-Lösung wurde mit 1,2-Dichlorethan (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Die flash-säulenchromatographischen Reinigung wurde mit ^{n}Hexan / THF (100:1) durchgeführt. Das Produkt wurde ohne Umkristallisation durch Waschen mit Pentan (50 mL) im Ultraschallbad gewonnen.

Ausbeute: oranges Pulver, 487 mg, 1.26 mmol, 63 %.

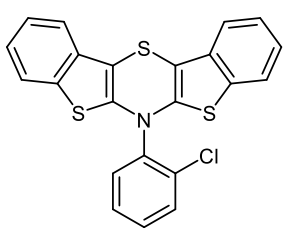
Smp.: 170.5 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 7.15-7.23 (m, 2H), 7.29-7.41 (m, 4H), 7.48-7.63 (m, 6H), 7.64-7.71 (m, 2H).

EI-MS (m/z (%): 403 ([$C_{22}H_{13}NS_3O$]$^+$, 6), 387 ([$C_{22}H_{13}NS_3$]$^+$, 100), 355 ([$C_{22}H_{13}NS_2$]$^+$, 30), 310 ([$C_{16}H_8NS_3$]$^+$, 72), 283 (8), 278 ([$C_{16}H_8NS_2$]$^+$, 19).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{13}NS_3$: C 68.19, H 3.38, N 3.61, S 24.82; gefunden: C 67.97, H 3.53, N 3.55, S 24.90.

5.3.2.1.2 Synthese von 6-(2-Chlorphenyl)-6H-benzo[4,5]thieno[3,2--b]benzo[4,5]thieno[2,3-e][1,4]-thiazin (**8b**)[25]



SH 76.0 / **8b**

$C_{22}H_{12}ClNS_3$ / 421.98 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 3a dargestellt.

Tabelle 48: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho*-Chlorphenyl-BBTT (**8b**).

Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (13)	**2-Chloranilin**	**Pd(dba)$_2$**	**DPPF**	**Natrium^{tert}butoxid**	**Lösungsmittel / Reaktionszeit**
5.00 mmol	5.00 mmol	7.50 mol%	15.0 mol%	15.0 mmol	30.0 mL Toluol
2.28 g	638 mg	216 mg	416 mg	1.44 g	52 h

Nach Zugabe von gesättigter NaCl-Lösung (50 mL) wurde mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Das Produkt wurde per Flash-Säulenchromatographie mit einem Lösungsmittelgradienten aus ^{n}Hexan / Triethylamin / THF von 100:3:0 zu 100:3:3 als Laufmittel eluiert. Die Umkristallisation erfolgte in Toluol (35 mL).

Ausbeute: gelb-hellbraune Kristalle, 1.11 g, 2.64 mmol, 53 %.

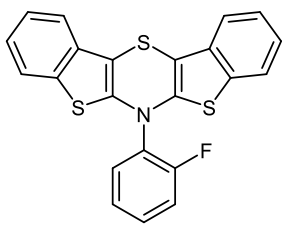
Smp.: 180 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 7.14-7.24 (m, 2H), 7.29-7.41 (m, 4H), 7.51-7.63 (m, 4H), 7.67-7.74 (m, 1H), 7.74-7.83 (m, 1H).

EI-MS (m/z (%): 423 ($[C_{22}H_{12}{}^{37}ClNS_3]^+$, 37), 421 ($[C_{22}H_{12}{}^{35}ClNS_3]^+$, 93), 386 ($[C_{22}H_{12}ClNS_3]^+$, 34), 310 ($[C_{16}H_8NS_3]^+$, 100), 278 ($[C_{16}H_8NS_2]^+$, 17).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{12}ClNS_3$: C 62.62, H 2.87, N 3.32, S 22.79; gefunden: C 62.51, H 3.12, N 3.13, S 22.70.

5.3.2.1.3 Synthese von 6-(2-Fluorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]-thiazin (**8c**)



SH 23.0 / **8c**

$C_{22}H_{12}FNS_3$ / 405.52 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 3a synthetisiert.

Tabelle 49: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho*-Fluorphenyl-BBTT (**8c**).

Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (13)	**2-Fluoranilin**	**Pd(dba)$_2$**	**DPPF**	**Natrium*tert*butoxid**	**Lösungsmittel / Reaktionszeit**
0.500 mmol	0.500 mmol	7.50 mol%	15.0 mol%	1.50 mmol	3.00 mL Toluol
228 mg	48.3 µL	21.6 mg	41.6 mg	144 mg	24 h

Durch Zugabe einer gesättigten Na_2SO_3-Lösung (100 mL) wurde die Reaktion beendet. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 100 mL) extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und diese mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Die Flash-Säulenchromatographie wurde mit ^{n}Hexan / Triethylamin (100:2) durchgeführt. Das erhaltene Produkt wurde in ^{n}Hexan (60 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: gelbe Nadeln, 135 mg, 0.33 mmol, 67 %.

Smp.: 182 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 7.17-7.24 (m, 2H), 7.31-7.47 (m, 6H), 7.57-7.66 (m, 3H), 7.72-7.79 (m, 1H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, THF-d_8) δ 100.2 (C_{quart}), 118.8 (CH, d, $^2J_{CF}$ = 19.4 Hz), 120.3 (CH), 122.9 (CH), 124.3 (CH), 126.2 (CH), 126.9 (CH, d, $^3J_{CF}$ = 4.2 Hz), 130.7 (C_{quart}, d, $^2J_{CF}$ = 12.2 Hz), 132.7 (CH), 133.3 (CH, d, $^3J_{CF}$ = 8.1 Hz), 134.4 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 160.9 ($C_{quart,}$ d, $^1J_{CF}$ = 253.6 Hz).

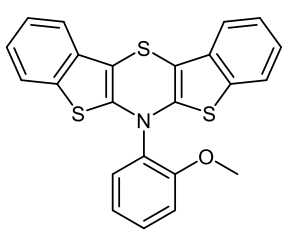
^{19}F-NMR (282 MHz, THF-d_8) δ −119.50.

HR-ESI-MS berechnet für $[C_{22}H_{12}FNS_3]^+$: 405.0110; gefunden: 405.0119.

IR: $\hat{\nu}$ / cm^{-1}: 3051 (w), 3026 (w), 1589 (w), 1568 (m), 1547 (w), 1504 (m), 1489 (m), 1456 (m), 1435 (s), 1350 (w), 1288 (m), 1275 (m), 1261 (m), 1240 (m), 1215 (w), 1204 (w), 1167 (w), 1157 (w), 1130 (w), 1105 (m), 1065 (w), 1015 (m), 953 (w), 925 (w), 865 (w), 850 (w), 826 (w), 772 (m), 758 (w), 745 (s), 719 (s), 712 (m), 687 (m).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{12}FNS_3$: C 65.16, H 2.98, N 3.45, S 23.72; gefunden C 64.88, H 3.03, N 3.50, S 23.52.

5.3.2.1.4 Synthese von 6-(2-Methoxyphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (**8e**)



SH 27.0 / **8e**

$C_{23}H_{15}NOS_3$ / 417.56 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 3a dargestellt.

Tabelle 50: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho*-Methoxyphenyl-BBTT (**8e**).

Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (13)	**2-Anisidin**	**Pd(dba)$_2$**	**DPPF**	**Natrium^{tert}butoxid**	**Lösungsmittel / Reaktionszeit**
0.500 mmol	0.500 mmol	7.50 mol%	15.0 mol%	1.50 mmol	3.00 mL Toluol
228 mg	56.5 µL	21.6 mg	41.6 mg	144 mg	24 h

Durch Zugabe einer gesättigten Na_2SO_3-Lösung (100 mL) wurde die Reaktion beendet. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 100 mL) extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und diese mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Die Flash-Säulenchromatographie wurde mit einem Lösungsmittelgradienten von ^{n}Hexan / Dichlormethan / Triethylamin von 100:1:2 zu 100:5:2 durchgeführt. Das erhaltene Produkt wurde in Ethanol (25 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: gelbe Kristalle, 45.6 mg, 0.11 mmol, 22 %.

Smp.: 140 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 3.82 (s, 3H), 7.09-7.17 (m, 3H), 7.23-7.28 (m, 3H), 7.32-7.35 (m, 2H), 7.52-7.57 (m, 4H).

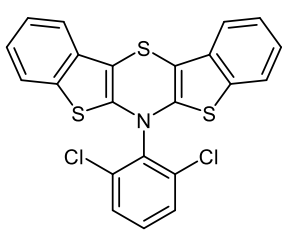
^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, THF-d_8) δ 56.3 (CH_3), 98.4 (C_{quart}), 114.3 (CH), 120.0 (CH), 122.2 (CH), 122.7 (CH), 123.6 (CH), 125.9 (CH), 131.1 (C_{quart}), 132.2 (CH), 132.7 (CH), 134.3 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 158.3(C_{quart}).

HR-ESI-MS berechnet für $[C_{23}H_{15}NOS_3]^+$: 417.0310; gefunden: 417.0312.

IR: $\hat{\nu}$ / cm^{-1}: 3061 (w), 3026 (w), 2967 (w), 2938 (m), 2835 (w), 1595 (w), 1568 (w), 1555 (w), 1508 (s), 1493 (m), 1468 (w), 1456 (m), 1433 (s), 1346 (w), 1304 (w), 1297 (s), 1275 (w), 1260 (w), 1242 (m), 1182 (w), 1167 (w), 1155 (w), 1117 (w), 1063 (w), 1043 (m), 1022 (m), 993 (w), 951 (w), 904 (w), 850 (w), 836 (w), 810 (w), 754 (s), 737 (s), 722 (m), 712 (s), 691 (m), 645 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{15}NOS_3$: C 66.16, H 3.62, N 3.35, S 23.03; gefunden C 65.93, H 3.47, N 3.32, S 22.93.

5.3.2.1.5 Synthese von 6-(2,6-Chlorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]-thiazin (**9bb**)



SH 25.0 / **9bb**

$C_{22}H_{11}Cl_2NS_3$ / 456.42 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 3b gewonnen.

Tabelle 51: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dichlorphenyl-BBTT (**9bb**).

Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (13)	**2,6-Dichloranilin**	**Pd(dba)$_2$**	**XantPhos**	**Natrium^{tert}butoxid**	**Lösungsmittel / Reaktionszeit**
2.50 mmol	2.50 mmol	7.50 mol%	15.0 mol%	7.50 mmol	45 mL Toluol
1.14 g	405 mg	108 mg	208 mg	720 mg	46 h

Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter Na_2SO_3-Lösung (100 mL) verdünnt. Anschließend wurde mit Dichlormethan (3 x 75 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Das Produkt wurde durch Flash-Säulenchromatographie mit einem Lösungsmittelgradienten von ^{n}Hexan / Toluol / THF / Triethylamin von 100:2:0:2 zu 100:2:10:2 eluiert. Das Produkt wurde in einem Gemisch aus ^{n}Hexan und Ethanol (50 mL, 1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: gelbes Pulver, hellbraune Kristalle, 519 mg, 1.14 mmol, 46 %.

Smp.: 301 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 7.19-7.25 (m, 2H), 7.31-7.36 (m, 2H), 7.36-7.41 (m, 2H), 7.59 (t, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, 1H), 7.61 (d, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, 2H), 7.67-7.72 (m, 2H).

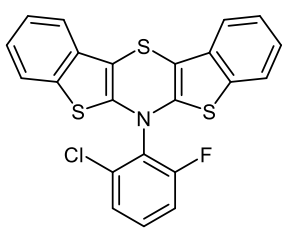
^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8) δ 99.9 (C_{quart}), 120.4 (CH), 123.0 (CH), 124.3 (CH), 126.2 (CH), 131.1 (CH), 133.4 (CH), 134.2 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 138.7 (C_{quart}), 139.3 (C_{quart}).

HR-ESI-MS berechnet für $[C_{22}H_{11}Cl_2NS_3]^+$: 454.9425; gefunden: 454.9426.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 3065 (w), 2160 (w), 1576 (m), 1518 (s), 1447 (m), 1437 (s), 1344 (w), 1285 (s), 1271 (m), 1242 (s), 1192 (m), 1159 (m), 1115 (w), 1074 (m), 1061 (m), 1020 (m), 839 (m), 781 (s), 768 (m), 743 (s), 718 (s).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{11}Cl_2NS_3$: C 57.89, H 2.43, N 3.07, S 21.07; gefunden: C 57.90, H 2.48, N 2.99, S 21.07.

5.3.2.1.6 Synthese von 6-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (**9bc**)



SH 106.0 / **9bc**

$C_{22}H_{11}ClFNS_3$ / 439.97 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 3b gewonnen.

Tabelle 52: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Chlorfluorphenyl-BBTT (**9bc**).

Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan	**2-Chlor-, 6-Fluoranilin**	**$Pd(dba)_2$**	**Xantphos**	**Natrium*tert*butoxid**	**Lösungsmittel/ Reaktionszeit**
10.0 mmol	10.0 mmol	5.00 mol%	10.0 mol%	30.0 mmol	180 mL Toluol
4.56 g	1.47 g	288 mg	576 mg	2.88 g	56 h

Die Reaktion wurde durch die Zugabe von destilliertem Wasser (20 mL) beendet. Es wurde mit Ethylacetat (3 x 100 mL), mit 1,2-Dichlorethan (100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Das Säulenmaterial wurde mit ^{n}Hexan konditioniert, wobei das Produkt mit einem Lösungsmittelgradienten von ^{n}Hexan zu ^{n}Hexan / Ethylacetat (100:2) als Laufmittel eluiert wurde. Das Produkt wurde nach Umkristallisation in Toluol (50 mL) rein gewonnen.

Ausbeute: braune Kristalle, 3.43 g, 7.80 mmol, 78 %.

Smp.: 245 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 7.18-7.26 (m, 2H), 7.32-7.48 (m, 5H), 7.53-7.68 (m, 4H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8) δ 100.3 (C_{quart}), 117.3 (CH, d, $^2J_{CF}$ = 20.4 Hz), 120.5 (CH), 123.0 (CH), 124.4 (CH), 126.2 (CH), 127.9 (C_{quart}, d, $^3J_{CF}$ = 3.6 Hz), 128.5 (C_{quart}, d, $^2J_{CF}$ = 15.1 Hz), 133.7 (CH, d, $^3J_{CF}$ = 9.3 Hz), 134.2 (CH), 137.3 (C_{quart}), 138.1 (C_{quart}), 140.0 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}, d, $^1J_{CF}$ = 255.8 Hz).

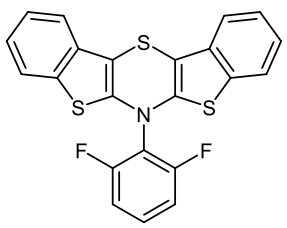
^{19}F-NMR (282 MHz, THF) δ −116.0.

EI-MS (m/z (%): 441.0 ($[C_{22}H_{11}{}^{37}ClFNS_3]^+$, 27), 439.0 ($[C_{22}H_{11}{}^{35}ClFNS_3]^+$, 59), 403.9 ($[C_{22}H_{11}FNS_3]^+$, 2), 363.0 ($[C_{16}H_7{}^{37}ClFNS_3]^+$, 5), 310.0 ($[C_{18}H_8NS_3]^+$, 100), 278.0 ($[C_{16}H_8NS_2]^+$, 19), 219.5 (17).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 3076 (w), 2963 (w), 1589 (w), 1571 (w), 1518 (m), 1454 (m), 1433 (m), 1344 (w), 1269 (m), 1238 (m), 1180 (w), 1151 (w), 1109 (w), 1065 (w), 1020 (w), 951 (w), 901 (m), 839 (w), 789 (s), 743 (s), 716 (s), 683 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{11}ClFNS_3$: C 60.06, H 2.52, N 3.18, S 21.86; gefunden: C 60.33, H 2.64, N 3.16, S 22.82.

5.3.2.1.7 Synthese von 6-(2,6-Fluorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]-thiazin (**9cc**)



SH 24.0 / **9cc**

$C_{22}H_{11}F_2NS_3$ / 423.51 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 3b synthetisiert.

Tabelle 53: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Difluorphenyl-BBTT (**9cc**).

Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (13)	**2,6-Difluoranilin**	**Pd(dba)$_2$**	**XantPhos**	**Natrium^{tert}butoxid**	**Lösungsmittel / Reaktionszeit**
0.500 mmol	0.500 mmol	7.50 mol%	15.0 mol%	15.0 mmol	9.00 mL Toluol
228 mg	53.9 µL	21.6 mg	41.6 mg	144 mg	24 h

Durch Flash-Säulenchromatographie mit ^{n}Hexan / Triethylamin (100:2) und anschließende Umkristallisation in ^{n}Hexan (60 mL) wurde das Produkt isoliert.

Ausbeute: hellbraune Kristalle, 0.14 g, 0.32 mmol, 64 %.

Smp.: 215-216 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 7.19-7.27 (m, 2H), 7.27-7.43 (m, 6H), 7.59-7.65 (m, 2H), 7.65-7.73 (m, 1H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8) δ 100.7 (C_{quart}), 114.2 (CH, dd, $^{2}J_{CF}$ = 20.1 Hz, $^{4}J_{CF}$ = 3.5 Hz), 119.7 (C_{quart}, t, $^{2}J_{CF}$ = 16.4 Hz), 120.5 (CH), 123.0 (CH), 124.5 (CH), 126.3 (CH), 133.62 (CH, t, $^{3}J_{CF}$ = 10.1 Hz), 134.2 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 162.0 (C_{quart}, dd, $^{1}J_{CF}$ = 255.3, $^{3}J_{CF}$ = 3.1 Hz).

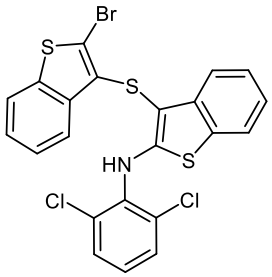
^{19}F-NMR (282 MHz, THF-d_8) δ −117.4.

HR-ESI-MS berechnet für $[C_{22}H_{12}FNS_3]^+$: 423.0022; gefunden: 423.0024.

IR: $\hat{\nu}$ / cm^{-1}: 3065 (w), 2890 (w), 2968 (w), 2901 (w), 1612 (w), 1589 (m), 1578 (m), 1555 (m), 1518 (s), 1499 (m), 1472 (s), 1456 (m), 1435 (s), 1383 (w), 1350 (w), 1304 (w), 1288 (s), 1265 (m), 1242 (s), 1158 (w), 1153 (w), 1128 (w), 1063 (m), 1023 (w), 1005 (s), 949 (m), 940 (w), 930 (w), 795 (m), 765 (w), 751 (m), 741 (s), 716 (s), 706 (m), 685 (w), 645 (w), 634 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{11}F_2NS_3$: C 62.39, H 2.62, N 3.31, S 22.71; gefunden C 62.15, H 2.59, N 3.31, S 22.95.

5.3.2.1.8 Synthese von 3-((2-Brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)thio)-*N*-(2,6-dichlorphenyl)benzo[*b*]-thiophen-2-amin (**16**)



SH 25.1 / **16**

$C_{22}H_{12}BrCl_2NS_3$ / 537.33 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 3b hergestellt.

Tabelle 54: Experimentelle Details zur Synthese von 3-((2-Brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)thio)-*N*-(2,6-dichlorophenyl)-benzo[*b*]thiophen-2-amin (**16**).

Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (13)	**2,3-Dichloranilin**	**Pd(dba)$_2$**	**XantPhos**	**Natrium*tert*butoxid**	**Lösungsmittel**
10.0 mmol	10.0 mmol	5.00 mol%	10.0 mol%	30.0 mmol	130 mL
4.56 g	1.62 g	288 mg	576 mg	2.88 g	Toluol

Zur Flash-Säulenchromatographie wurde ein Lösungsmittelgradient aus *n*Hexan zu *n*Hexan / THF (50:1) genutzt. Anschließend wurde das eluierte Produkt in Toluol (25 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: farblose Kristalle, 835 mg, 1.55 mmol, 16 %.

Smp.: 183 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, Chloroform-*d*): δ 6.75 (s, 1H, NH), 7.10-7.20 (m, 2H), 7.24-7.36 (m, 3H), 7.36-7.45 (m, 2H), 7.50 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 1H), 7.63-7.71 (m, 1H), 7.79 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 1H),8.00-8.08 (m, 1H).

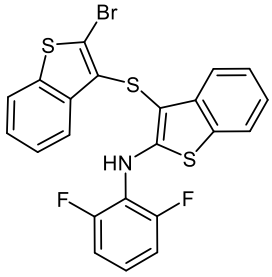
^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 6.95-7.03 (m, 1H), 7.12-7.20 (m, 1H), 7.23-7.32 (m, 2H), 7.32-7.38 (m, 1H), 7.44 (d, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, 1H),7.49-7.58 (m, 2H), 7.61 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 1H), 7.69-7.79 (m, 1H), 8.22-8.30 (m, 1H), 8.35 (s, 1H, NH).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 96.7 (C_{quart}), 120.3 (C_{quart}), 121.0 (CH), 122.6 (CH), 122.9 (CH), 123.0 (CH), 124.6 (CH), 125.8 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 128.0 (C_{quart}), 129.9 (CH), 130.2 (CH), 131.6 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 138.1 (C_{quart}), 139.7 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 141.8 (C_{quart}), 156.3 (C_{quart}).

EI-MS (m/z (%): 540.9 ([$C_{22}H_{12}{}^{81}Br^{37}Cl_2NS_3$]$^+$, 2), 538.9 ([$C_{22}H_{12}{}^{81}Br^{37}Cl^{35}ClNS_3$]$^+$; [$C_{22}H_{12}{}^{79}Br^{37}Cl_2NS_3$]$^+$, 9), 536.8 ([$C_{22}H_{12}{}^{81}Br^{35}Cl_2NS_3$]$^+$; [$C_{22}H_{12}{}^{79}Br^{37}Cl^{35}ClNS_3$]$^+$ 19), 534.9 ([$C_{22}H_{12}{}^{79}Br^{35}Cl_2NS_3$]$^+$, 11), 458.0 ([$C_{22}H_{12}{}^{35}Cl^{37}ClNS_3$]$^+$, 8), 456.0 ([$C_{22}H_{12}{}^{35}Cl_2NS_3$]$^+$, 11), 423.0 ([$C_{22}H_{12}{}^{37}ClNS_3$]$^+$, 8), 421.0 ([$C_{22}H_{12}{}^{35}ClNS_3$]$^+$, 4), 310.0 ([$C_{16}H_9NS_3$]$^+$, 7), 296.0 ([$C_{16}H_8S_3$]$^+$, 25), 290.0 ([$C_{14}H_7{}^{37}ClNS_2$]$^+$, 42), 289.0 ([$^{13}CC_{13}H_7{}^{35}ClNS_2$]$^+$, 21), 288.0 ([$C_{14}H_7{}^{35}ClNS_2$]$^+$, 19), 253.0 ([$C_{14}H_7NS_2$]$^+$, 13), 210.5 (17), 91.0 (21).

HPLC (99 %) + HR-ESI-MS berechnet für [$C_{22}H_{12}BrCl_2NS_3$]$^+$: 536.8672; gefunden [$C_{22}H_{12}BrCl_2NS_3$+H]$^+$: 537.8742.

5.3.2.1.9 Synthese von 3-((2-Brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)thio)-*N*-(2,6-difluorphenyl)benzo[*b*]-thiophen-2-amin (**17**)



SH 24.1 / **17**

$C_{22}H_{12}BrF_2NS_3$ / 504.43 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 3b dargestellt.

Tabelle 55: Experimentelle Details zur Synthese von 3-((2-Brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)thio)-*N*-(2,6-difluorphenyl)-benzo[*b*]thiophen-2-amin (**17**).

Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (13)	**2,6-Difluoranilin**	**$Pd(dba)_2$**	**XantPhos**	**Natrium*tert*butoxid**	**Lösungsmittel / Reaktionszeit**
0.500 mmol	0.500 mmol	3.00 mol%	5.00 mol%	1.50 mmol	9.00 mL Toluol
228 mg	53.9 µL	8.63 mg	8.68 mg	144 mg	24 h

Das Rohprodukt wurde durch zweifache Flash-Säulenchromatographie zuerst mit einem Lösungsmittelgradienten von Cyclohexan / Aceton von 200:1 zu 200:7 und anschließend mit ^{n}Hexan gereinigt. Das Produkt wurde anschließend in ^{n}Hexan (10 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: beiges Pulver, 64.5 mg, 0.128 mmol, 26 %.

Smp.: 153 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 6.97-7.03 (m, 1H), 7.08-7.18 (m, 3H), 7.25-7.38 (m, 3H), 7.46 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 1H), 7.58 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 1H), 7.72-7.77 (m, 1H), 8.16-8.21 (m, 1H), 8.29 (s, 1H, NH).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8) δ 98.4 (C_{quart}), 113.2 (CH, dd, $^2J_{CF}$ = 22.5 Hz, $^4J_{CF}$ = 1.5 Hz), 120.2 (C_{quart}), 120.7 (C_{quart}, t, $^2J_{CF}$ = 15.7 Hz), 121.2 (CH), 122.7 (CH), 122.9 (CH), 123.3 (CH), 124.4 (CH), 125.9 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 128.1 (C_{quart}), 128.3 (CH, t, $^3J_{CF}$ = 9.8 Hz), 131.8 (C_{quart}), 139.9 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 156.5 (C_{quart}), 160.0 (C_{quart}, dd, $^1J_{CF}$ = 249.3 Hz, $^3J_{CF}$ = 4.6 Hz).

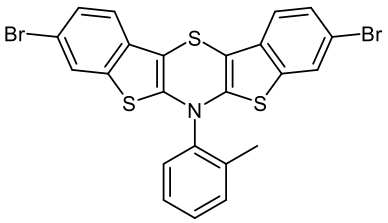
^{19}F-NMR (282 MHz, THF-d_8) δ −119.9.

MALDI-TOF-MS (m/z): 505 ($[C_{22}H_{12}{}^{81}BrF_2NS_3]^+$), 503 ($[C_{22}H_{12}{}^{79}BrF_2NS_3]^+$).

IR: $\hat{\nu}$ / cm^{-1}: 3325 (w), 2880 (w), 1587 (w), 1544 (m), 1497 (w), 1472 (m), 1458 (w), 1439 (m), 1416 (w), 1341 (w), 1302 (w), 1279 (w), 1240 (m), 1094 (w), 1059 (w), 1020 (w), 997 (m), 961 (w), 907 (w), 876 (w), 860 (w), 841 (w), 785 (m), 758 (m), 746 (s), 725 (w), 696 (w), 625 (w), 604 (s).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{12}BrF_2NS_3$: C 52.38, H 2.40, N 2.78, S 19.07; gefunden C 52.17, H 2.62, N 2.64, S 18.84.

5.3.2.1.10 Synthese von 3,9-Dibrom-6-(*o*-tolyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno-[2,3-*e*][1,4]thiazin (**22d**)



SH 100.0 / **22d**

$C_{23}H_{13}Br_2NS_3$ / 559.35 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 3c dargestellt.

Tabelle 56: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho*-Methylphenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22d**).

Bis(2,6-dibrombenzo[*b*]-thiophen-3-yl)sulfan (21)	**2-Methylanilin**	**$Pd(dba)_2$**	**BINAP**	**Natrium*tert*butoxid**	**Lösungsmittel / Reaktionszeit**
1.00 mmol	1.00 mmol	3.00 mol%	5.00 mol%	3.00 mmol	4.00 mL Toluol
614 mg	107 mg	17.3 mg	31.1 mg	288 mg	24 h

Bei der flash-säulenchromatographischen Reinigung wurde das Säulenmaterial mit ^{n}Hexan / Triethylamin (100:1) konditioniert. Das Produkt wurde bei der ersten Reinigung durch ^{n}Hexan / Triethylamin (100:1) und bei der zweiten Reinigung durch ^{n}Hexan als Laufmittel eluiert.

Ausbeute: oranges Pulver, 345 mg, 0.262 mmol, 31 %.

Smp.: 224-226 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 2.46 (s, 3H), 7.20 (d, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 2H), 7.37-7.54 (m, 5H), 7.53-7.60 (m, 1H), 7.79 (d, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2H).

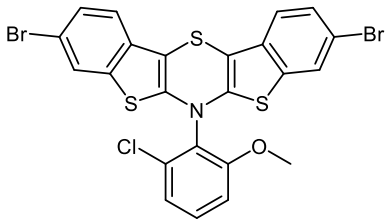
^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8) δ 17.7 (CH_3), 98.7 (C_{quart}), 116.9 (C_{quart}), 121.4 (CH), 125.5 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 130.6 (CH), 131.7 (CH), 133.5 (CH), 135.9 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 139.2 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 142.7 (C_{quart}).

EI-MS (m/z (%): 560.9 ($[C_{23}H_{13}{}^{81}Br_2NS_3]^+$, 60), 558.9 ($[C_{23}H_{13}{}^{79}Br^{81}BrNS_3]^+$, 100), 556.9 ($[C_{23}H_{13}{}^{79}Br_2NS_3]^+$, 48), 469.8 ($[C_{16}H_6{}^{81}Br_2NS_3]^+$, 39), 467.8 ($[C_{16}H_6{}^{79}Br^{81}BrNS_3]^+$, 65), 465.8 ($[C_{23}H_{13}{}^{79}Br_2NS_3]^+$, 30), 455.8 ($[C_{16}H_6{}^{81}Br_2S_3]^+$, 20), 453.8 ($[C_{16}H_6{}^{81}Br^{79}BrS_3]^+$, 32), 451.8 ($[C_{16}H_6{}^{79}Br_2S_3]^+$, 16), 388.9 ($[C_{16}H_6{}^{81}BrNS_3]^+$, 29), 386.9 ($[C_{16}H_6{}^{79}BrNS_3]^+$, 28), 308.0 ($[C_{16}H_6NS_3]^+$, 14), 293.9 ($[C_{16}H_6S_3]^+$, 15).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 1562 (w), 1544 (m), 1504 (s), 1445 (s), 1387 (w), 1285 (m), 1271 (m), 1259 (m), 1233 (m), 1132 (w), 1114 (w), 1080 (w), 1051 (w), 961 (w), 943 (w), 847 (m), 793 (s), 758 (m), 725 (m), 692 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{13}Br_2NS_3$: C 49.39, H 2.34, N 2.50, S 17.19; gefunden: C 49.51, H 2.54, N 2.45, S 17.38.

5.3.2.1.11 Synthese von 3,9-Dibrom-6-(2-chlor-6-methoxyphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo-[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (**22be**)



SH 112.0 / **22be**

$C_{23}H_{12}Br_2ClNOS_3$ / 609.79 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 3c dargestellt.

Tabelle 57: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Chlormethoxyphenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22be**).

Bis(2,6-dibrombenzo[*b*]-thiophen-3-yl)sulfan (21)	**2-Chlor-, 6-Methoxyanilin**	**Pd(dba)$_2$**	**BINAP**	**Natrium*tert*butoxid**	**Lösungsmittel / Reaktionszeit**
15.0 mmol	15.0 mmol	5.00 mol%	10.0 mol%	45.0 mmol	60.0 mL Toluol
9.21 g	2.36 g	216 mg	467 mg	4.32 g	42 h

Nach Filtration mit Celite und Waschen mit Wasser (100 mL) wurde das Filtrat mit Dichlormethan (3 x 250 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Das Produkt wurde durch zweifache flash-säulenchromatographische Reinigung isoliert, wobei die erste Reinigung durch ^{n}Hexan / THF (5:1) und die zweite durch einen Lösungsmittel-gradienten von Cyclohexan / THF von 5:1 zu 5:2 erfolgte.

Ausbeute: oranges Pulver, 982 mg, 1.61 mmol, 11 %.

Smp.: 321-324 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 3.86 (s, 3H), 7.20 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.5 Hz, 2H), 7.22-7.29 (m, 2H), 7.50 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2H), 7.56 (t, $^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, 1H), 7.79 (d, $^{4}J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2H).

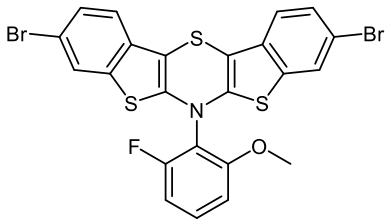
^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8) δ 57.1 (CH_3), 98.7 (C_{quart}), 112.9 (CH), 116.8 (C_{quart}), 121.4 (CH), 123.2 (CH), 125.5 (CH), 127.9 (C_{quart}), 129.4 (CH), 133.4 (CH), 135.6 (C_{quart}), 136.3 (C_{quart}), 137.5 (C_{quart}), 141.9 (C_{quart}), 160.2 (C_{quart}).

ESI-MS (m/z): 606.8 ([$C_{23}H_{12}{}^{79}Br_2{}^{35}ClNOS_3$]$^+$), 608.8 ([$C_{23}H_{12}{}^{79}Br^{81}Br^{35}ClNOS_3$]; [$C_{23}H_{12}{}^{79}Br_2{}^{37}ClNOS_3$]$^+$), 610.8 ([$C_{23}H_{12}{}^{81}Br_2{}^{35}ClNOS_3$]; [$C_{23}H_{12}{}^{79}Br^{81}Br^{37}ClNOS_3$]$^+$), 612.8 ([$C_{23}H_{12}{}^{81}Br_2{}^{37}ClNOS_3$]$^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 1582 (w), 1539 (w), 1506 (m), 1445 (s), 1386 (w), 1287 (s), 1261 (m), 1237 (m), 1053 (s), 945 (w), 847 (w), 787 (s), 746 (m), 646 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{12}Br_2ClNOS_3$: C 45.30, H 1.98, N 2.30, S 15.77; gefunden: C 45.54, H 2.27, N 2.17, S 15.80.

5.3.2.1.12 Synthese von 3,9-Dibrom-6-(2-fluor-6-methoxyphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo-[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (**22ce**)



SH 129.0 / **22ce**

$C_{23}H_{12}Br_2FNOS_3$ / 593.34 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 3c gewonnen.

Tabelle 58: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Fluormethoxyphenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22ce**).

Bis(2,6-dibrombenzo[*b*]-thiophen-3-yl)sulfan (21)	**2-Methoxy, 6-Fluoranilin**	**$Pd(dba)_2$**	**BINAP**	**Natrium*tert*butoxid**	**Lösungsmittel / Reaktionszeit**
1.00 mmol	1.00 mmol	5.00 mol%	10.0 mol%	3.00 mmol	4.00 mL Toluol
614 mg	141 mg	28.8 mg	62.2 mg	288 g	48 h

Durch flash-säulenchromatographische Reinigung mit ^{n}Hexan / THF (100:3) konnte das Produkt eluiert werden, bevor es durch Umkristallisation in Toluol (5 mL) rein gewonnen wurde.

Ausbeute: oranges Pulver, 261 mg, 0.440 mmol, 44 %.

Smp.: 264 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 3.87 (s, 3H), 6.95-7.05 (m, 1H), 7.07-7.14 (m, 1H), 7.16-7.24 (m, 2H), 7.50 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2H), 7.53-7.64 (m, 1H), 7.77-7.82 (m, 2H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8) δ 57.1 (CH_3), 98.9 (C_{quart}), 109.7 (CH, d, $^{2}J_{CF}$ = 22.7 Hz), 109.8 (CH), 116.9 (C_{quart}), 118.6 (C_{quart}, d, $^{2}J_{CF}$ = 14.8 Hz), 121.4 (CH), 125.5 (CH), 129.5 (CH), 133.6 (CH, d, $^{3}J_{CF}$ = 10.5 Hz), 135.6 (C_{quart}), 136.3 (C_{quart}), 142.5 (C_{quart}), 159.9 (C_{quart}, d, $^{3}J_{CF}$ = 2.7 Hz), 162.0 (C_{quart}, d, $^{1}J_{CF}$ = 252.0 Hz).

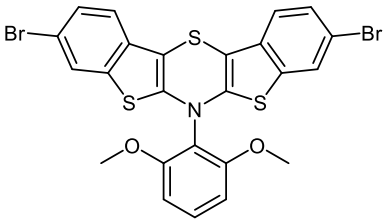
^{19}F-NMR (282 MHz, THF) δ −121.67.

EI-MS (m/z (%)): 595 ($[C_{23}H_{12}{}^{81}Br_2FNS_3]^+$, 60), 593 ($[C_{23}H_{12}{}^{79}Br^{81}BrFNS_3]^+$, 100), 591 ($[C_{23}H_{12}{}^{79}Br_2FNS_3]^+$, 56), 514 ($[C_{23}H_{12}{}^{81}BrFNS_3]^+$, 12), 512 ($[C_{23}H_{12}{}^{79}BrFNS_3]^+$, 10), 470 ($[C_{16}H_6{}^{81}Br_2NS_3]^+$, 28), 468 ($[C_{16}H_6{}^{79}Br^{81}BrNS_3]^+$, 48), 466 ($[C_{16}H_6{}^{79}Br_2NS_3]^+$, 23), 389 ($[C_{16}H_6{}^{81}BrS_3]^+$, 16), 387 ($[C_{16}H_6{}^{79}BrS_3]^+$, 14), 297 (17).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 1610 (w), 1582 (w), 1564 (w), 1543 (w), 1504 (m), 1477 (m), 1437 (m), 1387 (w), 1287 (m), 1252 (m), 1233 (m), 1086 (s), 949 (m), 853 (w), 791 (s), 743 (m), 658 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{12}Br_2FNOS_3$: C 46.56, H 2.04, N 2.36, S 16.21; gefunden: C 46.87, H 2.31, N 2.30, S 16.40.

5.3.2.1.13 Synthese von 3,9-Dibrom-6-(2,6-dimethoxyphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]-thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (**22ee**)



SH 94.0 / **22ee**

$C_{24}H_{15}Br_2NO_2S_3$ / 605.38 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 3c synthetisiert.

Tabelle 59: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dimethoxyphenyl-3,9-dibrom-BBTT (**22ee**).

Bis(2,6-dibrombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (21)	**2,6-Dimethoxy-anilin**	**$Pd(dba)_2$**	**BINAP**	**Natrium^{tert}butoxid**	**Lösungsmittel / Reaktionszeit**
2.00 mmol	2.00 mmol	3.00 mol%	5.00 mol%	6.00 mmol	8.00 mL Toluol
1.23 g	306 mg	34.6 mg	62.2 mg	576 mg	48 h

Das Produkt wurde mit einem Lösungsmittelgradienten von ^{n}Hexan / Tetrahydrofuran von 100:0 zu 10:1 bei der ersten Flash-Säulenchromatographie eluiert. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Waschen mit ^{n}Pentan (15 mL) im Ultraschallbad gereinigt. Danach wurde eine zweite flash-säulenchromatographische Reinigung mit Cyclohexan / Tetrahydrofuran / Triethylamin (100:5:2) durchgeführt. Nach dem erneuten Waschen mit ^{n}Pentan (10 mL) im Ultraschallbad wurde das Produkt rein isoliert.

Ausbeute: oranges Pulver, 87.7 mg, 0.145 mmol, 7 %.

Smp.: 352-353 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 3.82 (s, 6H), 6.80 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 2H), 7.12 (d, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 2H), 7.43-7.49 (m, 3H), 7.70 (d, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8) δ 56.6 (CH_3), 97.7 (C_{quart}), 105.7 (CH), 116.4 (C_{quart}), 118.7 (C_{quart}), 121.0 (CH), 125.2 (CH), 129.1 (CH), 132.9 (CH), 135.5 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 143.6 (C_{quart}), 159.4 (C_{quart}).

EI-MS (m/z (%): 608.9 ([$C_{24}H_{15}{}^{81}Br_2NO_2S_3$]$^+$, 12), 606.9 ([$C_{24}H_{15}{}^{79}Br^{81}BrN\,O_2S_3$]$^+$, 25), 604.9 ([$C_{24}H_{15}{}^{79}Br_2N\,O_2S_3$]$^+$, 20), 455.8 ([$C_{16}H_6{}^{81}Br_2S_3$]$^+$, 58), 453.8 ([$C_{16}H_6{}^{79}Br^{81}BrS_3$]$^+$, 100), 451.8 ([$C_{16}H_6{}^{79}Br_2S_3$]$^+$, 48), 374.9 ([$C_{16}H_6{}^{81}BrS_3$]$^+$, 26), 372.8 ([$C_{16}H_6{}^{79}BrS_3$]$^+$, 24), 293.9 ([$C_{16}H_6S_3$]$^+$, 32), 226.9 (28), 146.9 (34).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 1587 (m), 1562 (w), 1541 (m), 1504 (m), 1481 (m), 1440 (m), 1389 (w), 1296 (m), 1261 (s), 1236 (w), 1117 (s), 1051 (w), 995 (w), 945 (m), 849 (m), 790 (s), 741 (m), 659 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{24}H_{15}Br_2NO_2S_3$: C 47.62, H 2.50, N 2.31, S 15.89; gefunden: C 47.93, H 2.58, N 2.28, S 15.88.

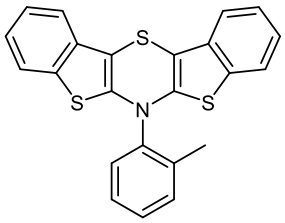
5.3.3 Synthesevorschrift zur Dehalogenierung von *anti-anti*-BBTT

5.3.3.1 AV4: Allgemeine Synthesevorschrift zur Dehalogenierung der *anti-anti*-3,9-dibrom-BBTT

Arbeitsvorschrift 4:

In einem Schlenkrohr wurde das entsprechende 3,9-dibromierte-BBTT (**22**, 1.00 Äq.) mit TMEDA (2.40 Äq.) in THF gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei −78 °C gerührt, während eine ^{n}Butyllithiumlösung in ^{n}Hexan (2.40 Äq.) langsam hinzugetropft wurde. Nachdem die Reaktionslösung 2 h lang gerührt wurde, wurde Methanol (10.0 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung für weitere 30 min bei 22 °C gerührt.

5.3.3.1.1 Synthese von 6-(*o*-Tolyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (**8d**)



SH 102.0 / **8d**

$C_{23}H_{15}NS_3$ / 401.56 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 4 gewonnen.

Tabelle 60: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho*-Methylphenyl-BBTT (**8d**).

3,9-Dibrom-6-(*o*-tolyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (22d)	**TMEDA**	**^{n}Butyllithium** (1.60 M)	**Methanol**	**Lösungsmittel**
0.372 mmol	0.892 mmol	0.892 mmol	3.72 mmol	1.50 mL
208 mg	104 mg	558 µL	152 µL	THF

Nach Zugabe von destilliertem Wasser (20 mL) wurde mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Waschen mit ^{n}Pentan (10 mL) im Ultraschallbad gereinigt.

A usbeute: oranges Pulver, 99.2 mg, 0.247 mmol, 66 %.

Smp.: 167 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 2.48 (s, 3H), 7.14-7.22 (m, 2H), 7.28-7.51 (m, 8H), 7.53-7.60 (m, 2H).

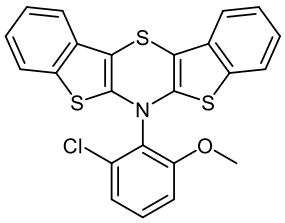
^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8) δ 17.8 (CH_3), 98.8 (C_{quart}), 120.1 (CH), 122.8 (CH), 123.9 (CH), 126.1 (CH), 129.1 (CH), 130.8 (CH), 131.4 (CH), 133.3 (CH), 134.5 (C_{quart}), 137.5 (C_{quart}), 139.4 (C_{quart}), 141.8 (C_{quart}), 142.0 (C_{quart}).

EI-MS (m/z (%): 401.0 ([$C_{23}H_{15}NS_3$]$^{+}$, 34), 310.0 ([$C_{16}H_8NS_3$]$^{+}$, 29), 296.0 ([$C_{16}H_8S_3$]$^{+}$, 100), 148.0 ([C_8H_7NS]$^{+}$, 20).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 1562 (m), 1545 (w), 1506 (s), 1452 (m), 1431 (s), 1286 (m), 1267 (m), 1244 (m), 1198 (m), 1169 (w), 1155 (w), 1113 (w), 1063 (m), 1015 (m), 955 (w), 945 (w), 857 (w), 818 (w), 745 (s), 735 (s), 728 (s), 719 (s), 689 (m), 648 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{15}NS_3$: C 68.79, H 3.77, N 3.49, S 23.95; gefunden: C 68.76, H 4.01, N 3.44, S 23.89.

5.3.3.1.2 Synthese von 6-(2-Chlor-6-methoxyphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno-[2,3-*e*][1,4]thiazin (**9be**)



SH 119.0 / **9be**

$C_{23}H_{14}ClNOS_3$ / 452.00 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 4 dargestellt.

Tabelle 61: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Chlormethyoxyphenyl-BBTT (**9be**).

3,9-Dibrom-6-(2-chlor-6-methoxyphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*]-[1,4]thiazin (22be)	**TMEDA**	**^{n}Butyllithium** (1.60 M)	**Methanol**	**Lösungsmittel**
0.715 mmol	1.72 mmol	1.72 mmol	7.15 mmol	20.0 mL
436 mg	199 mg	1.11 mL	289 µL	THF

Nach Zugabe von destilliertem Wasser (25 mL) wurde mit Dichlormethan (3 x 40 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch dreifaches Waschen mit ^{n}Pentan (jeweils 20 mL) im Ultraschallbad gereinigt.

Ausbeute: oranges Pulver, 313 mg, 0.692 mmol, 97 %.

Smp.: 282 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 3.85 (s, 3H), 7.13-7.20 (m, 2H), 7.20-7.39 (m, 6H), 7.54 (t, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 1H), 7.54-7.58 (m, 2H).

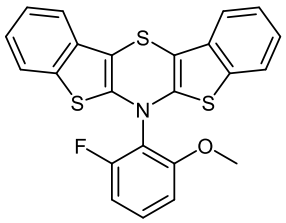
^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8) δ 57.0 (CH_3), 98.6 (C_{quart}), 112.7 (CH), 120.1 (CH), 122.8 (CH), 123.0 (CH), 123.8 (CH), 125.9 (CH), 128.4 (C_{quart}), 133.1 (CH), 134.1 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 137.7 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 160.4 (C_{quart}).

HR-ESI-MS berechnet für $[C_{23}H_{14}ClNOS_3]^{+}$: 450.9926; gefunden: 450.9928.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 1584 (m), 1572 (m), 1514 (s), 1454 (m), 1433 (s), 1283 (s), 1261 (m), 1242 (s), 1155 (w), 1045 (s), 943 (w), 854 (w), 785 (m), 741 (s), 718 (s).

Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{14}ClNOS_3$: C 61.12, H 3.12, N 3.10, S 21.28; gefunden: C 61.40, H 3.31, N 3.05, S 21.16.

5.3.3.1.3 Synthese von 6-(2-Fluor-6-methoxyphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno-[2,3-*e*][1,4]thiazin (**9ce**)



SH 128.0 / **9ce**

$C_{23}H_{14}FNOS_3$ / 435.55 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 4 synthetisiert.

Tabelle 62: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Fluormethoxyphenyl-BBTT (**22ce**).

3,9-Dibrom-6-(2-fluor-6-methoxyphenyl)-6*H*-benzo[4,5]-thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (22ce)	**TMEDA**	**^{n}Butyllithium** (2.45 M)	**Methanol**	**Lösungs-mittel**
1.34 mmol	3.22 mmol	3.22 mmol	11.3 mmol	50.0 mL
766 mg	373 mg	1.31 mL	457 µL	THF

Nach Zugabe von destilliertem Wasser (50 mL) wurde mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Das Produkt wurde nach Umkristallisation in Toluol (10 mL) isoliert.

Ausbeute: gelbe Kristalle, 300 mg, 0.688 mmol, 52 %.

Smp.: 196-201 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 3.85 (s, 3H), 6.93-7.02 (m, 1H), 7.02-7.10 (m, 1H), 7.12-7.23 (m, 2H), 7.26-7.41 (m, 4H), 7.49-7.61 (m, 3H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8) δ 57.0 (CH_3, d, $^5J_{CF}$ = 3.4 Hz, OMe), 98.9 (C_{quart}), 109.6 (CH, d, $^2J_{CF}$ = 17.9 Hz), 109.7 (CH, d, $^4J_{CF}$ = 5.8 Hz), 119.1 (C_{quart}, d, $^2J_{CF}$ = 14.9 Hz), 120.1 (CH), 122.8 (CH), 123.9 (CH), 126.0 (CH), 133.2 (CH, d, $^3J_{CF}$ = 10.5 Hz), 134.1 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 141.8 (C_{quart}), 160.2 (C_{quart}, d, $^3J_{CF}$ = 3.1 Hz), 162.2 (C_{quart}, d, $^1J_{CF}$ = 251.8 Hz).

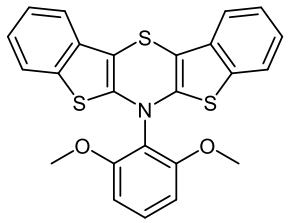
^{19}F-NMR (282 MHz, THF) δ −119.8.

HR-ESI-MS berechnet für $[C_{23}H_{14}FNOS_3]^+$: 435.0222; gefunden: 435.0217.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 1609 (w), 1572 (m), 1514 (s), 1495 (m), 1477 (s), 1435 (s), 1302 (w), 1287 (s), 1242 (m), 1155 (w), 1083 (s), 937 (w), 791 (m), 765 (m), 739 (s), 716 (s), 637 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{14}FNOS_3$: C 63.43, H 3.24, N 3.22, S 22.08; gefunden: C 63.15, H 3.41, N 3.11, S 21.79.

5.3.3.1.4 Synthese von 6-(2,6-Dimethoxyphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno-[2,3-*e*][1,4]thiazin (**9ee**)



SH 105.0 / **9ee**

$C_{24}H_{17}NO_2S_3$ / 447.59 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 4 dargestellt.

Tabelle 63: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dimethoxyphenyl-BBTT (**9ee**).

3,9-Dibrom-6-(2,6-dimethoxyphenyl)-6*H*-benzo[4,5]-thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (22ee)	**TMEDA**	**^{n}Butyllithium** (1.60 M)	**Methanol**	**Lösungsmittel**
0.0758 mmol	0.182 mmol	0.182 mmol	0.758 mmol	2.50 mL
45.9 g	21.1 mg	114 µL	457 µL	THF

Nach Zugabe von destilliertem Wasser (20 mL) wurde mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Waschen mit Ethylacetat (5 mL) und ^{n}Pentan (10 mL) im Ultraschallbad gereinigt.

Ausbeute: oranges Pulver, 31.1 mg, 0.0695 mmol, 92 %.

Smp.: 267-268 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 3.82 (s, 6H), 6.79-6.84 (m, 2H), 7.09-7.16 (m, 2H), 7.19-7.25 (m, 2H), 7.28-7.35 (m, 2H), 7.43-7.54 (m, 3H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8) δ 56.5 (CH_3), 97.7 (C_{quart}), 105.6 (CH), 119.2 (C_{quart}), 119.8 (CH), 122.5 (CH), 123.2 (CH), 125.7 (CH), 132.5 (CH), 133.9 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 142.9 (C_{quart}), 159.6 (C_{quart}).

HPLC (99 %) + **HR-ESI-MS** berechnet für $[C_{24}H_{17}NO_2S_3]^+$: 448.0455; gefunden: 448.0499.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 2961 (w), 2837 (w), 1589 (m), 1570 (m), 1555 (w), 1512 (s), 1477 (s), 1456 (m), 1433 (s), 1346 (w), 1290 (s), 1258 (s), 1244 (m), 1175 (w), 1157 (w), 1113 (s), 1065 (w), 1034 (w), 1018 (w), 949 (w), 789 (m), 738 (s), 714 (s), 640 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{24}H_{17}NO_2S_3$: C 64.40, H 3.83, N 3.13, S 21.49; gefunden: C 64.24, H 3.89, N 3.10, S 21.36.

5.3.4 Synthesevorschrift der Kumada-Kupplung an *anti-anti*-BBTT

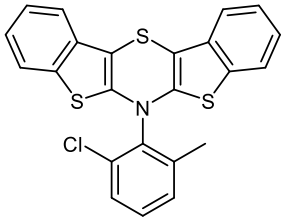
5.3.4.1 AV5: Allgemeine Synthesevorschrift zur Kumada-Kupplung zu *anti-anti-N-ortho(,ortho‘)*-(di)methylierten-Phenyl-BBTT

Arbeitsvorschrift 5:

In einem Schlenkrohr wurde das an der *N*-Aryleinheit chlorierte BBTT (1.00 Äq.) und PEPPSI-IPr (5.00-15.0 mol%) in THF vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 65 °C gerührt, während eine Lösung von Methylmagnesiumchlorid in THF (3.00 M) mittels Spritzenpumpe hinzugetropft wurde. Nach vollständiger Zugabe wurde zur Vervollständigung der Reaktion weitere 2 h lang gerührt.

Die Reaktion wurde durch die Zugabe von destilliertem Wasser (20 mL) beendet. Es wurde mit HCl-Lösung (1 M, 1 mL) angesäuert, mit Ethylacetat (3 x 20-50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Säulenchromatographie gereinigt.

5.3.4.1.1 Synthese von 6-(2-Chlor-6-methylphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno-[2,3-*e*][1,4]thiazin (**9bd**)



SH 45.0 / **9bd**

$C_{22}H_{14}ClNS_3$ / 436.00 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 5 gewonnen.

Tabelle 64: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho‘*-Chlormethoxyphenyl-BBTT (**9bd**).

6-(2,6-Dichlorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]-benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (9bb)	**PEPPSI-IPr**	**MeMgCl** (3.00 M)	**Lösungsmittel**
0.500 mmol	10.0 mmol%	1.10 mmol	6.00 mL
228 mg	34.0 mg	367 µL	THF

Die Lösung von Methylmagnesiumchlorid in THF (3.00 M, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) wurde mit einer Geschwindigkeit von 2.00 µL min^{-1} hinzugetropft. Da das gewünschte Produkt **9bd** das Intermediat der Reaktion zu **9dd** darstellt wurde nur 30 min lang gerührt, um die zweite Kumada-Kupplung bestmöglich zu unterdrücken. Das Produkt wurde per Flash-Säulenchromatographie mit ^{n}Hexan als Laufmittel eluiert. Anschließend wurde das eluierte Produkt in Toluol (5 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: braune Kristalle und gelbes Pulver, 97.9 mg, 0.225 mmol, 45 %.

Smp.: 268 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 2.53 (s, 3H), 7.16-7.23 (m, 2H), 7.28-7.40 (m, 4H), 7.40-7.45 (m, 1H), 7.48 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1H), 7.51-7.56 (m, 1H), 7.56-7.63 (m, 2H).

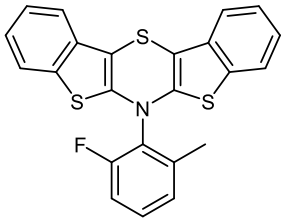
^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 18.3 (CH_3), 98.6 (C_{quart}), 120.2 (CH), 122.9 (CH), 124.0 (CH), 126.14 (CH), 129.9 (CH), 131.5 (CH), 132.4 (CH), 134.1 (C_{quart}), 136.9 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 138.5 (C_{quart}), 140.1 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}).

HR-ESI-MS berechnet für $[C_{23}H_{14}ClNS_3]^+$: 434.9971; gefunden: 434.9969.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 2972 (w), 1591 (w), 1572 (m), 1514 (s), 1456 (m), 1435 (m), 1375 (w), 1348 (w), 1285 (s), 1240 (s), 1177 (w), 1155 (w), 1150 (w), 1080 (w), 1063 (m), 1018 (w), 864 (m), 839 (m), 773 (s), 743 (s), 718 (s), 681 (m).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{11}Cl_2NS_3$: C 63.36, H 3.24, N 3.21, S 22.06; gefunden: C 63.16, H 3.26, N 3.19, S 21.82.

5.3.4.1.2 Synthese von 6-(2-Fluor-6-methylphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (**9cd**)



SH 108.0 / **9cd**

$C_{23}H_{14}FNS_3$ / 419.55 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 5 gewonnen.

Tabelle 65: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Fluormethylphenyl-BBTT (**9cd**).

6-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]-benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (9bc)	**PEPPSI-IPr**	**MeMgCl** (3.00 M)	**Lösungsmittel**
1.00 mmol	5.00 mmol% + 5.00 mmol%	1.20 mmol + 0.300 mmol	12.0 mL
439 mg	34.0 mg + 34.0 mg	400 µL + 100 µL	THF

Die Lösung von Methylmagnesiumchlorid in THF (3.00 M, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) wurde mit einer Geschwindigkeit von 4.00 µL min^{-1} hinzugetropft. die Reaktion nach der in der Arbeitsvorschrift 5 beschriebenen Methode nicht vollständig war, wurde zuerst erneut PEPPSI-IPr (34.0 mg, 5.00 mmol%) hinzugegeben und die Reaktionslösung für weitere 0.75 h bei 80 °C gerührt. Danach wurde weiteres Grignardreagenz (3.00 M, 0.300 mmol, 0.300 Äq.) mit 8.00 µL min^{-1} hinzugetropft und für weitere 0.5 h gerührt. Die Flash-Säulenchromatographie wurde mit ^{n}Hexan geführt. Anschließend wurde das eluierte Produkt in Toluol (5 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: gelbe Kristalle, 110 mg, 0.263 mmol, 26 %.

Smp.: 220-221 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 2.50 (s, 3H), 7.16-7.23 (m, 2H), 7.23-7.42 (m, 6H), 7.45-7.55 (m, 1H), 7.55-7.63 (m, 2H).

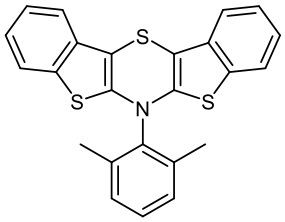
^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 17.4 (CH_3), 99.0 (C_{quart}), 115.8 (CH, d, $^{2}J_{CF}$ = 20.0 Hz), 120.3 (CH), 122.9 (CH), 124.1 (CH), 126.2 (CH), 128.2 (CH, d, $^{4}J_{CF}$ = 3.5 Hz), 129.2 (C_{quart}, d, $^{2}J_{CF}$ = 12.7 Hz), 132.8 (CH, d, $^{3}J_{CF}$ = 8.9 Hz), 134.1 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 142.7 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}, d, $^{1}J_{CF}$ = 252.4 Hz).

^{19}F-NMR (282 MHz, THF) δ −120.37.

HPLC (99 %) + **HR-ESI-MS** berechnet für $[C_{23}H_{14}FNS_3]^+$: 420.0306; gefunden: 420.0340.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 1570 (w), 1514 (m), 1470 (w), 1514 (s), 1456 (m), 1433 (m), 1375 (w), 1279 (s), 1240 (m), 1155 (w), 1165 (w), 1016 (w), 941 (w), 783 (m), 741 (s), 716 (s).

5.3.4.1.3 Synthese von 6-(2,6-Dimethylphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (**9dd**)



SH 45.0 / **9dd**

$C_{24}H_{17}NS_3$ / 415.59 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 5 gewonnen.

Tabelle 66: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dimethylphenyl-BBTT (**9dd**).

6-(2,6-Dichlorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]-benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (9bb)	**PEPPSI-IPr**	**MeMgCl** (3.00 M)	**Lösungsmittel**
1.00 mmol	10.0 mmol%	2.40 mmol	12.0 mL
456 mg	67.9 mg	800 µL	THF

Die Lösung von Methylmagnesiumchlorid in THF (3.00 M, 2.40 mmol, 2.40 Äq.) wurde mit einer Geschwindigkeit von 4.00 µL min^{-1} hinzugetropft. Zur Flash-Säulenchromatographie wurde mit einem Lösungsmittelgradienten aus ^{n}Hexan / THF von 100:0 zu 100:3 geführt. Anschließend wurde das eluierte Produkt in Toluol (5 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: orange Kristalle und oranges Pulver, 177 mg, 0.436 mmol, 44 %.

Smp.: 226-227 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 2.46 (s, 6H), 7.13-7.20 (m, 2H), 7.24-7.30 (m, 4H), 7.32-7.40 (m, 3H), 7.56 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.9 Hz, 2H).

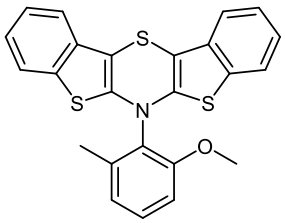
^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 18.0 (CH_3), 97.6 (C_{quart}), 120.0 (CH), 122.8 (CH), 123.8 (CH), 126.1 (CH), 130.6 (CH), 131.3 (CH), 134.0 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 139.9(C_{quart}), 140.2 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}).

ESI-MS (m/z): 310 ([$C_{16}H_8NS_3$]$^{+}$), 415 ($C_{24}H_{17}NS_3$).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 2916 (w), 1591 (w), 1568 (m), 1510 (s), 1456 (m), 1435 (m), 1371 (m), 1348 (w), 1283 (s), 1240 (s), 1157 (m), 1130 (w), 1096 (w), 1090 (w), 1063 (m), 1018 (m), 972 (w), 951 (m), 928 (w), 766 (s), 741 (s), 718 (s), 687 (m).

Elementaranalyse berechnet für $C_{24}H_{17}NS_3$: C 69.36, H 4.12, N 3.37, S 23.14; gefunden: C 69.23, H 4.24, N 3.29, S 23.08.

5.3.4.1.4 Synthese von 6-(2-Methoxy-6-methylphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno-[2,3-*e*][1,4]thiazin (**9de**)



SH 126.0 / **9de**

$C_{24}H_{17}NOS_3$ / 415.59 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 5 gewonnen.

Tabelle 67: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Methoxymethylphenyl-BBTT (**9de**).

6-(2-Chlor-6-methoxyphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]-benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (9be)	**PEPPSI-IPr**	**MeMgCl**	**Lösungsmittel**
0.609 mmol	15.0 mmol%	0.730 mmol	8.0 mL
275 mg	61.9 mg	243 µL	THF

Die Lösung von Methylmagnesiumchlorid in THF (3.00 M, 0.730 mmol, 1.20 Äq.) wurde mit einer Geschwindigkeit von 12.0 µL min^{-1} hinzugetropft. Die flash-säulenchromatographische Reinigung wurde mit ^{n}Hexan / THF (100:2) geführt. Anschließend wurde das eluierte Produkt durch Überschichten mit ^{n}Pentan (25 mL) rein isoliert.

Ausbeute: gelbes Pulver, 101 mg, 0.282 mmol, 46 %.

Smp.: 248 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 2.45 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 6.97-7.08 (m, 2H), 7.10-7.18 (m, 2H), 7.22-7.28 (m, 2H), 7.29-7.37 (m, 2H), 7.38-7.46 (m, 1H), 7.51-7.56 (m, 2H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 17.6 (CH_3), 56.4 (CH_3), 97.6 (C_{quart}), 111.4 (CH), 119.9 (CH), 122.7 (CH), 123.5 (CH), 123.8 (CH), 125.9 (CH), 129.8 (C_{quart}), 132.1 (CH), 134.1 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 158.8 (C_{quart}).

HR-ESI-MS berechnet für $[C_{24}H_{17}NOS_3]^+$: 431.0472; gefunden: 431.0471.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 1587 (w), 1570 (w), 1558 (m), 1508 (s), 1473 (m), 1456 (m), 1435 (s), 1279 (s), 1260 (m), 1240 (s), 1082 (s), 1065 (m), 1018 (w), 910 (w), 850 (w), 789 (w), 758 (m), 741 (s), 716 (s).

Elementaranalyse berechnet für $C_{24}H_{17}NOS_3$: C 66.79, H 3.97, N 3.25, S 22.29; gefunden: C 66.75, H 3.88, N 3.19, S 22.43.

5.3.5 Synthesevorschrift der Cyanierung an *anti-anti*-BBTT

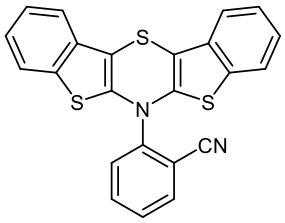
5.3.5.1 AV 6: Allgemeine Synthesevorschrift zur palladiumkatalysierten Cyanierung zu *ortho(,ortho'*)-(di)cyanierten-*N*-Phenyl-BBTT

Arbeitsvorschrift 6:

Das an der *N*-Aryleinheit chlorierte BBTT (1.00 Äq.), PEPPSI-IPr, Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat und Natriumcarbonat (2.50-5.00 Äq.) wurden in DMF in einem Schlenkrohr vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 160 °C gerührt, während eine Lösung von PEPPSI-IPr in DMF (0.1 M) mit einer Tropfgeschwindigkeit von 100 µL h^{-1} mittels Spritzenpumpe hinzugetropft wurde. Nach vollständiger Zugabe wurde 8 h lang gerührt.

Die Reaktionslösung wurde 0.5 h lang bei 22 °C mit einer gesättigten $FeSO_4$-Lösung (10 mL) gerührt, bevor die Reaktionslösung filtriert und der Rückstand mit THF (25 mL) gewaschen wurde. Das Filtrat wurde mit Ethylacetat (3 x 20-50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Säulenchromatographie sowie die nachfolgende Umkristallisation gereinigt.

5.3.5.1.1 Synthese von 2-(6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin-6-yl)-benzonitril (**8a**)



SH 116.0 / **8a**

$C_{23}H_{12}N_2S_3$ / 412.54 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 6 gewonnen.

Tabelle 68: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho*-Cyanophenyl-BBTT (**8a**).

6-(2-Chlorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-b]-benzo[4,5]thieno[2,3-e][1,4]thiazin (8c)	**PEPPSI-IPr**	**$K_4[Fe(CN)_6] \cdot H_20$**	**Na_2CO_3**	**Lösungsmittel**
1.00 mmol	2.50 mmol% + 2.50 mmol%	0.250 mmol	2.5 mmol	5.00 mL
422 mg	17.0 mg + 17.0 mg	106 mg	273 mg	DMF

Das Produkt wurde per Flash-Säulenchromatographie mit ^{n}Hexan / THF mit einem Lösungsmittelgradienten von 20:1 zu 10:1 als Laufmittel eluiert. Anschließend wurde das eluierte Produkt in Toluol (20 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: rote Kristalle, 211 mg, 0.511 mmol, 51 %.

Smp.: 236 °C

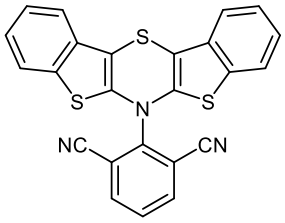
^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 7.16-7.32 (m, 2H), 7.33-7.44 (m, 4H), 7.60-7.67 (m, 2H), 7.70-7.79 (m, 1H), 7.88-8.11 (m, 3H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 101.8 (C_{quart}), 115.9 (C_{quart}), 116.0 (C_{quart}), 120.6 (CH), 123.0 (CH), 124.6 (CH), 126.3 (CH), 131.7 (CH), 132.0 (CH), 134.6 (C_{quart}), 136.1 (CH), 136.1 (CH), 137.1 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}).

EI-MS (m/z (%): 428 ($[C_{23}H_{12}N_2OS_3]^+$, 16), 412 ($[C_{23}H_{12}N_2S_3]^+$, 93), 380 (43), 310 ($[C_{16}H_8NS_3]^+$, 100), 278 ($[C_{16}H_8NS_2]]^+$, 28).

Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{12}N_2S_3$: C 66.96, H 2.93, N 6.79, S 23.31; gefunden: C 66.82, H 3.11, N 6.63, S 23.24.

5.3.5.1.2 Synthese von 2-(6*H*-Benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin-6-yl)isophthalonitril (**9aa**)



SH 109.0 / **9aa**

$C_{24}H_{11}N_3S_3$ / 437.55 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 6 gewonnen.

Tabelle 69: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dicyanophenyl-BBTT (**9aa**).

6-(2,6-Dichlorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]-benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (9bb)	**PEPPSI-IPr**	**$K_4[Fe(CN)_6] \cdot H_20$**	**Na_2CO_3**	**Lösungs-mittel**
1.00 mmol	2.50 mmol% + 7.50 mmol%	0.500 mmol	5.00 mmol	5.00 mL
456 mg	17.0 mg + 50.9 mg	211 mg	545 mg	DMF

Das Produkt wurde per Flash-Säulenchromatographie mit ^{n}Hexan / THF mit einem Lösungsmittelgradienten von 5:1 zu 5:3 als Laufmittel eluiert. Anschließend wurde das eluierte Produkt in Toluol (20 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: schwarze, rote, lachsfarbene Kristalle und schwarzes Pulver, 201 mg, 0.458 mmol, 46 %.

Smp.: 302-303 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 7.23-7.36 (m, 2H), 7.37-7.49 (m, 4H), 7.67 (d, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, 2H), 7.97 (t, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 1H), 8.36 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 2H).

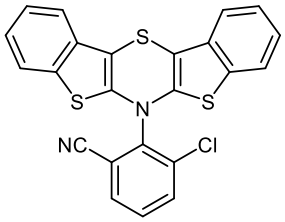
^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 103.3 (C_{quart}), 114.6 (C_{quart}), 118.3 (C_{quart}), 121.1 (CH), 123.2 (CH), 125.2 (CH), 126.5 (CH), 133.0 (CH), 134.6 (C_{quart}), 137.0 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 140.3 (CH), 170.6 (C_{quart}).

EI-MS (m/z (%): 437 ($[C_{24}H_{11}N_3S_3]^+$, 71), 310 ($[C_{16}H_8NS_3]^+$, 100), 278 ($[C_{16}H_8NS_2]]^+$, 16).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 2239 (w), 1563 (w), 1520 (m), 1452 (m), 1434 (m), 1269 (w), 1232 (m), 1155 (w), 1065 (w), 1018 (w), 955 (w), 912 (w), 808 (m), 752 (s), 720 (m).

Elementaranalyse berechnet für $C_{24}H_{11}N_3S_3$: C 65.88, H 2.53, N 9.60, S 21.98; gefunden: C 65.93, H 2.65, N 9.45, S 21.67.

5.3.5.1.3 Synthese von 2-(6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin-6-yl)-3-chlorbenzonitril (**9ab**)



SH 109.0 / **9ab**

$C_{23}H_{11}ClN_2S_3$ / 446.99 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 6 isoliert.

Tabelle 70: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Chlorcyanophenyl-BBTT (**9ab**).

6-(2,6-Dichlorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (9bb)	**PEPPSI-IPr**	**$K_4[Fe(CN)_6] \cdot H_20$**	**Na_2CO_3**	**Lösungs-mittel**
1.00 mmol	2.50 mmol% + 17.5 mmol%	5.00 mmol	5.00 mmol	5.00 mL
456 mg	17.0 mg + 119 mg	2.11 g	545 mg	DMF

Da die in der Arbeitsvorschrift 6 beschriebene Methode fast vollständig zur Bildung von **9aa** führte, mussten die Reaktionsbedingungen zur Synthese von **9ab** abgeändert werden. Dazu wurde die Katalysatorbeladung (17.0 + 119 mg, 2.50 + 17.5 mmol%) sowie die Tropfgeschwindigkeit auf 250 µL h^{-1} erhöht. Außerdem wurde die Reaktionszeit nach der vollständigen Zugabe von PEPPSI-IPr auf 1 h verringert.

Die Reinigung per Flash-Säulenchromatographie erfolgte mit ^{n}Hexan / THF mit einem Lösungsmittelgradienten von 20:1 zu 5:4. Anschließend wurde das eluierte Produkt in Toluol (15 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: dunkelrote Kristalle und schwarzes Pulver, 73.1 mg, 0.164 mmol, 16 %.

Smp.: 295-296 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 7.21-7.29 (m, 2H), 7.34-7.45 (m, 4H), 7.61-7.67 (m, 2H), 7.79 (t, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, 1H), 7.99-8.09 (m, 2H).

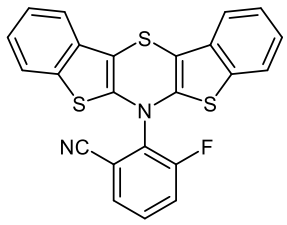
^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 101.5 (C_{quart}), 115.3 (C_{quart}), 119.0 (C_{quart}), 120.7 (CH), 123.1 (CH), 124.7 (CH), 126.4 (CH), 133.5 (CH), 134.4 (CH), 134.6 (CH), 137.2 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}).

EI-MS (m/z (%): 464 ([$C_{23}H_{11}{}^{37}ClN_2S_3O$]$^+$, 4), 462 ([$C_{23}H_{11}{}^{35}ClN_2S_3O$]$^+$, 9), 447 ([$C_{23}H_{11}{}^{37}ClN_2S_3$]$^+$, 20), 445 ([$C_{23}H_{11}{}^{35}ClN_2S_3$]$^+$, 7), 416 (8), 414 (20), 412 (9), 399 (12), 310 ([$C_{16}H_8NS_3$]$^+$, 100), 278 ([$C_{16}H_8NS_2$]$^+$, 22), 123 (16).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 2233 (w), 1576 (w), 1560 (w), 1522 (m), 1456 (w), 1444 (m), 1433 (m), 1279 (m), 1238 (m), 1180 (w), 1151 (w), 1057 (w), 1020 (w), 953 (w), 850 (w), 795 (m), 756 (s), 719 (s), 681 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{11}ClN_2S_3$: C 61.80, H 2.48, N 6.27, S 21.52; gefunden: C 62.02, H 2.74, N 6.14, S 21.46.

5.3.5.1.4 Synthese von 2-(6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin-6-yl)-3-fluorbenzonitril (**9ac**)



SH 117.0 / **9ac**

$C_{23}H_{11}FN_2S_3$ / 430.53 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 6 dargestellt.

Tabelle 71: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Cyanofluorphenyl-BBTT (**9ac**).

6-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (9bc)	**PEPPSI-IPr**	**$K_4[Fe(CN)_6] \cdot H_20$**	**Na_2CO_3**	**Lösungs-mittel**
1.00 mmol	2.50 mmol% + 2.50 mmol%	0.250 mmol	2.50 mmol	5.00 mL
440 mg	17.0 mg + 17.0 mg	105.5 mg	265 mg	DMF

Die Flash-Säulenchromatographie wurde mit einem Lösungsmittelgradienten von ^{n}Hexan / THF von 20:1 zu 5:1 geführt. Anschließend wurde das eluierte Produkt in Toluol (10 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: hellbraune Kristalle, 197 mg, 0.458 mmol, 46 %.

Smp.: 260-264 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 7.21-7.32 (m, 2H), 7.37-7.46 (m, 4H), 7.63-7.70 (m, 2H), 7.77-7.92 (m, 3H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 102.0 (C_{quart}), 115.0 (C_{quart}, d, $^3J_{CF}$ = 4.3 Hz), 118.2 (CH, d, $^4J_{CF}$ = 1.4 Hz), 120.8 (CH), 123.1 (CH), 124.0 (CH, d, $^2J_{CF}$ = 20.0 Hz), 124.9 (CH), 126.4 (CH), 131.7 (CH, d, $^3J_{CF}$ = 3.9 Hz), 132.5 (C_{quart}, d, $^2J_{CF}$ = 15.1 Hz), 134.4 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}, d, $^1J_{CF}$ = 256.6 Hz).

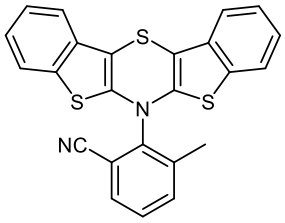
^{19}F-NMR (282 MHz, THF) δ −117.5.

EI-MS (m/z (%): 446 ($[C_{23}H_{11}FN_2S_3O]^+$, 5), 430 ($[C_{23}H_{11}FN_2S_3]^+$, 100), 398 ($[C_{22}H_{10}N_2S_3]^+$, 10), 310 ($[C_{16}H_8NS_3]^+$, 94), 278 ($[C_{16}H_8NS_2]^+$, 20), 215 (20).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 2237 (w), 1573 (m), 1521 (m), 1470 (m), 1456 (m), 1433 (s), 1279 (s), 1257 (m), 1238 (s), 1155 (w), 1063 (w), 1016 (w), 957 (m), 802 (s), 772 (w), 745 (s), 721 (m).

Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{11}FN_2S_3$: C 64.17, H 2.58, N 6.51, S 22.34; gefunden: C 64.24, H 2.58, N 6.47, S 22.44.

5.3.5.1.5 Synthese von 2-(6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin-6-yl)-3-methylbenzonitril (**9ad**)



SH 118.0 / **9ad**

$C_{24}H_{14}NS_3$ / 426.57 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 6 gewonnen.

Tabelle 72: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Cyanomethylphenyl-BBTT (**9ad**).

6-(2-Chlor-6-methylphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (9bd)	**PEPPSI-IPr**	**$K_4[Fe(CN)_6] \cdot H_20$**	**Na_2CO_3**	**Lösungs-mittel**
1.38 mmol	2.50 mmol% + 2.50 mmol%	0.344 mmol + 0.344 mmol	2.50 mmol	7.00 mL
600 mg	23.4 mg + 23.4 mg	145 mg + 145 mg	366 mg	DMF

Nachdem die Reaktion nach der in Arbeitsvorschrift 6 beschriebenen Methode nicht vollständig abgelaufen war, wurde erneut Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat (145 mg, 0.344 mmol, 0.250 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung für weitere 5 h bei 185 °C gerührt.

Die Flash-Säulenchromatographie wurde mit einem Lösungsmittelgradienten von ^{n}Hexan / THF von 20:1 zu 10:1 geführt. Anschließend wurde das eluierte Produkt in Toluol (15 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: gelbe Kristalle, 112 mg, 0.262 mmol, 19 %.

Smp.: 307 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 2.54 (s, 3H), 7.19-7.27 (m, 2H), 7.31-7.44 (m, 4H), 7.59-7.64 (m, 2H), 7.67 (t, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 1H), 7.76-7.90 (m, 2H).

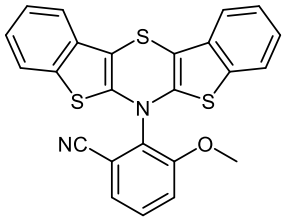
^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 17.8 (CH_3), 100.1 (C_{quart}), 116.2 (C_{quart}), 117.0 (C_{quart}), 120.5 (CH), 123.0 (CH), 124.5 (CH), 126.3 (CH), 132.1 (CH), 133.7 (C_{quart}), 134.3 (CH), 137.4 (C_{quart}), 138.0 (CH), 139.5 (C_{quart}), 142.2 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}).

HR-ESI-MS berechnet für $[C_{24}H_{14}NS_3]^+$: 426.0319; gefunden: 426.0316

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 2229 (w), 1570 (m), 1518 (m), 1456 (m), 1433 (s), 1377 (w), 1281 (m), 1234 (m), 1157 (w), 1060 (w), 1016 (w), 953 (w), 941 (w), 914 (w), 797 (m), 756 (s), 743 (s), 719 (s), 687 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{24}H_{14}NS_3$: C 67.58, H 3.31, N 6.57, S 22.55; gefunden: C 67.89, H 3.36, N 6.43, S 22.29.

5.3.5.1.6 Synthese von 2-(6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin-6-yl)-3-methoxybenzonitril (**9ae**)



SH 122.0 / **9ae**

$C_{24}H_{14}N_2OS_3$ / 442.57 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 6 gewonnen.

Tabelle 73: Experimentelle Details zur Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Cyanomethoxyphenyl-BBTT (**9ae**).

6-(2-Chlor-6-methoxyphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (9be)	**PEPPSI-IPr**	**$K_4[Fe(CN)_6] \cdot H_20$**	**Na_2CO_3**	**Lösungs-mittel**
0.500 mmol	5.00 mmol% + 10.0 mmol%	0.125 mmol	2.50 mmol	3.50 mL
226 mg	16.9 mg + 33.9 mg	52.8 mg	265 mg	DMF

Das Produkt wurde per Flash-Säulenchromatographie mit ^{n}Hexan / THF in einem Verhältnis von 33:1 als Laufmittel eluiert. Nachfolgend wurde eine zweite flash-säulenchromatographische Reinigung mit ^{n}Hexan / Dichlormethan in einem Verhältnis von 10:1 angeschlossen.

Ausbeute: oranges Pulver, 21.6 mg, 0.049 mmol, 1 %.

Smp.: 292 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 3.88 (s, 3H), 7.21 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2H), 7.30-7.42 (m, 4H), 7.54 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, 1H), 7.57-7.64 (m, 3H), 7.73 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 57.2 (CH_3) 99.8 (C_{quart}), 115.9 (C_{quart}), 117.4 (C_{quart}), 119.6 (C_{quart}), 120.3 (CH), 122.9 (CH), 124.3 (CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 132.0 (CH), 133.9 (CH), 134.1 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 159.3 (C_{quart}).

HPLC (99%) + **HR-ESI-MS** berechnet für $[C_{24}H_{14}N_2OS_3]^+$: 442.0268; gefunden: 442.0265.

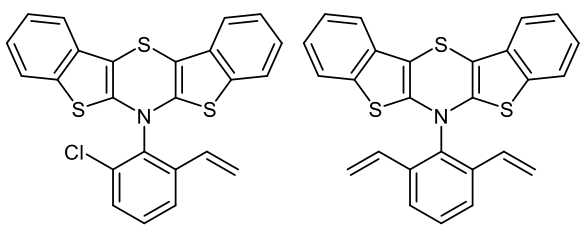
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 2955 (w), 2922 (w), 2851 (w), 1620 (w), 1602 (w), 1599 (w), 1524 (m), 1472 (m), 1456 (w), 1433 (m), 1279 (m), 1260 (m), 1238 (m), 1184 (w), 1159 (w), 1072 (m), 1016 (w), 961 (w), 955 (w), 907 (w), 797 (m), 778 (m), 746 (s), 721 (m), 694 (w), 617 (w).

5.4 Synthesevorschriften gehörig zum Anhang

5.4.1 Synthesevorschrift der Suzuki-Kupplung an *anti-anti*-BBTT

5.4.1.1 Synthesevorschrift zur Suzuki-Kupplung zu *anti-anti-ortho*-vinylierten-*N*-Phenyl-BBTT

5.4.1.1.1 Synthese von 6-(2-Chlor-6-vinylphenyl)-6H-benzo[4,5]thieno[3,2-b]benzo[4,5]thieno[2,3-e][1,4]thiazin (**9bg**) und 6-(2,6-Divinylphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno-[2,3-*e*][1,4]thiazin (**9gg**)



SH 121.0 / **9bg** bzw. **9gg**

$C_{24}H_{14}ClNS_3$ bzw. $C_{26}H_{17}NS_3$ / 448.01 bzw. 439.61 g mol^{-1}

In einem Schlenkrohr wurden 6-(2,6-Dichlorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno-[2,3-*e*][1,4]thiazin (**9bb**, 228 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.), PEPPSI-IPr (34.0 mg, 10.0 mol%), trockenes Natriumcarbonat (318 mg, 3.00 mmol, 6.00 Äq.) in DMF (4.00 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 20.5 h lang bei 160 °C gerührt, während eine Lösung von Vinylboronsäure-pinakolester in DMF (1.75 M, 1.75 mmol, 3.50 Äq.) mit einer Tropfgeschwindigkeit von 62.5 µL min^{-1} mittels Spritzenpumpe hinzugetropft wurde. Nach vollständiger Zugabe wurde für weitere 4.5 h gerührt.

Die Reinigung erfolgte flash-säulenchromatographisch mit ^{n}Hexan / THF mit einem Lösungsmittel-gradienten von 200:1 zu 100:1 sowie durch eine anschließende Umkristallisation in Toluol (10 mL). Dabei wurde einzig das Produktgemisch von **9bg** und **9gg** erhalten. Das Stoffmengenverhältnis wurde durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie mit 11 (**9bg**):1 (**9gg**) bestimmt.

Ausbeute: gelbe Kristalle, 48.8 mg, **9bg**: 0.100 mmol, 20 %; **9gg**: 0.009 mmol, 2 %.

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8): δ 5.44 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 11.1 Hz, $^{2}J_{HH}$ = 0.9 Hz, 1H), 6.02 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 17.5 Hz, $^{2}J_{HH}$ = 0.9 Hz, 1H), 7.14-7.27 (m, 3H), 7.27-7.45 (m, 4H), 7.52-7.65 (m, 4H), 7.82-7.87 (m, 1H).

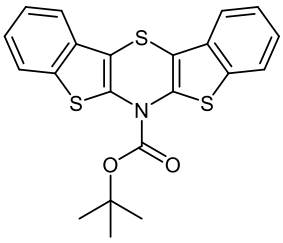
^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8): δ 98.9 (C_{quart}), 119.8 (CH_2), 120.2 (CH), 122.9 (CH), 124.1 (CH), 126.1 (CH), 126.5 (CH), 131.5 (CH), 132.0 (CH), 132.5 (CH), 134.3 (C_{quart}), 136.9 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 141.8 (C_{quart}).

ESI-MS (m/z): 447 ([$C_{24}H_{13}ClNS_3$]$^{+}$).

5.4.2 Synthesevorschrift zum Boc-geschützten *anti-anti*-6*H*-BBTT

5.4.2.1 Synthesevorschrift der Ullmann-Kupplung zu *anti-anti*-BBTT

5.4.2.1.1 Synthese von *tert*-Butyl-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazine-6-carboxylat (**34**)



SH 62.0 / **34**

$C_{21}H_{17}NO_2S_3$ / 411.55 g mol^{-1}

In einem Schlenkrohr wurden Kupfer(I)iodid (19.0 mg, 20.0 mol%) und DMEDA (43.0 µL, 80.0 mol%) mit trockenem Kaliumcarbonat (207 mg, 1.50 mmol, 3.00 Äq.) vorgelegt. Anschließend wurde Toluol (2.25 mL) als Lösungsmittel hinzugefügt und diese Komponenten 30 min lang bei 20 °C gerührt. Danach wurden Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (228 g, 0.500 mmol, 1.00 Äq.) und *N*-^{tert}Butyl-carbamat (76.1 mg, 0.650 mmol, 1.30 Äq.) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren 24 h lang bei 110 °C zur Reaktion gebracht.

Das Material zur Flash-Säulenchromatographie wurde mit ^{n}Hexan / Triethylamin (50:1) konditioniert. Anschließend wurde die Reaktionslösung in ^{n}Hexan / Toluol (1:1, 10.00 mL) aufgetragen. Mittels eines Lösungsmittelgradienten von ^{n}Hexan zu ^{n}Hexan / THF (33:1) wurde das Rohprodukt eluiert. Nach Umkristallisation in ^{n}Hexan (10 mL) wurde das Produkt in Form von farblosen Nadeln erhalten.

Ausbeute: farblose Nadeln, 18.2 mg, 41.2 µmol, 8 %.

Smp.: 181 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8) δ 1.69 (s, 9H), 7.31-7.44 (m, 4H), 7.59-7.64 (m, 2H), 7.76-7.81 (m, 2H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d_8) δ 28.5 (CH_3), 86.7 (C_{quart}), 112.8 (C_{quart}), 121.5 (CH), 123.0 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (CH), 134.6 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 138.6 (C_{quart}), 150.8 (C_{quart}).

EI-MS (m/z (%): 411.0 ([$C_{21}H_{17}NO_2S_3$]$^+$, 3), 355.0 ([$C_{17}H_9NO_2S_3$]$^+$, 26), 312.0 ([$C_{15}{}^{13}CH_8NS_3$]$^+$, 2), 311.1 ([$C_{16}H_9NS_3$]$^+$, 53), 310.0 ([$C_{16}H_8NS_3$]$^+$, 100), 278.0 (21), 57.1 ([C_4H_9]$^+$, 54).

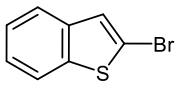
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 3065 (w), 2992 (w), 2965 (w), 1724 (m), 1566 (w), 1537 (w), 1508 (m), 1433 (m), 1389 (w), 1368 (w), 1344 (m), 1298 (m), 1275 (m), 1252 (m), 1240 (m), 1190 (w), 1146 (m), 1086 (m), 1051 (m), 1016 (w), 932 (w), 851 (m), 814 (w), 743 (s), 723 (s), 685 (m).

Elementaranalyse berechnet für $C_{21}H_{17}NO_2S_3$: C 61.29, H 4.16, N 3.40, S 23.37; gefunden: C 61.06, H 4.16, N 3.40, S 23.37.

5.4.3 Synthesevorschriften zu Benzo[*b*]thiophen-basierten Systemen

5.4.3.1 Synthesevorschriften zur Synthese halogenierter Benzo[*b*]thiophene

5.4.3.1.1 Synthese von 2-Brombenzo[*b*]thiophen (**24**)



SH 36.0 / **24**

C_8H_5BrS / 213.09 g mol^{-1}

Es wurde Benzo[*b*]thiophen (2.68 g, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (100 mL) gelöst und die entstandene Lösung auf −78 °C heruntergekühlt. Durch langsame Zugabe einer *n*Butyllithiumlösung in *n*Hexan (1.55 M, 26.0 mmol, 1.30 Äq.) wurde eine gelbe bis hellbraune Lösung erhalten, welche für 1 h weiter bei −78 °C gerührt wurde. Anschließend wurde 1,2-Dibromethan (2.41 mL, 28.0 mmol, 1.40 Äq.) hinzugetropft und anschließend 1.5 h lang weiter gerührt.

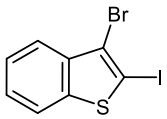
Durch Zugabe von destilliertem Wasser (10 mL) bei −78 °C wurde die Reaktion beendet. Nach der Zugabe von Ethylacetat (100 mL) wurde die organische Phase mit destilliertem Wasser (3 x 50 mL) gewaschen und anschließend mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie mit Cyclohexan gereinigt. Anschließend wurden verbliebenes Edukt unter Feinvakuum bei 45 °C über 4 h entfernt.

Ausbeute: beiger Feststoff, 3.29 g, 15.4 mmol, 77 %.

^{1}H-NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.29-7.37 (m, 3H), 7.65-7.76 (m, 2H).

GC-MS (m/z (%): 214 ($[C_8H_5{}^{81}BrS]^+$, 30), 212 ($[C_8H_5{}^{79}BrS]^+$, 33), 133 ($[C_8H_5S]^+$, 32), 89 ($[C_7H_5]^+$,100).

5.4.3.1.2 Synthese von 3-Brom-2-iodbenzo[*b*]thiophen (**29**)[132]



SH 53.0 / **29**

C_8H_4BrIS / 338.99 g mol^{-1}

Es wurde 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen (7.30 g, 25.0 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (100 mL) gelöst und die entstandene Lösung auf −78 °C heruntergekühlt. Durch langsame Zugabe einer *n*Butyllithiumlösung in *n*Hexan (1.55 M, 25.0 mmol, 1.00 Äq.) wurde eine beige Suspension erhalten, welche 0.5 h lang bei −78 °C gerührt wurde. Anschließend wurde eine Lösung von Iod in THF (0.300 M, 30.0 mmol, 1.20 Äq) hinzugetropft, bis sich die Lösung nach der Zugabe nicht mehr direkt entfärbte. Anschließend wurde für 1 h weiter gerührt.

Durch Zugabe von destilliertem Wasser (200 mL) bei −78 °C wurde die Reaktion beendet. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter Na_2SO_3-Lösung (100 mL) versetzt und über 1 h langsam auf 20 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wurde mit Dichlormethan (3 x 100 mL) extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Das Produkt wurde mit *n*Pentan (25 mL) im Ultraschallbad für 0.5 h suspendiert.

Ausbeute: gelbgrüner Feststoff, 8.45 g, 24.9 mmol, 99 %.

^{1}H-NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.30-7.44 (m, 2H), 7.72-7.80 (m, 2H).

EI-MS (m/z (%): 339.7 ([$C_8H_4{}^{81}BrIS]^+$, 100), 337.7 ([$C_8H_4{}^{79}BrIS]^+$, 93), 212.9 ([$C_8H_4{}^{81}BrS]^+$, 21), 210.9 ([$C_8H_4{}^{79}BrS]^+$, 21), 131.9 ([$C_8H_4S]^+$, 71).

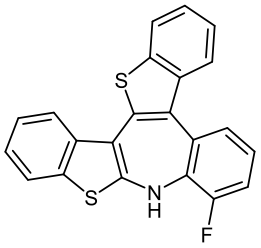
5.4.3.2 AV10: Allgemeine Synthesevorschrift der Buchwald-Hartwig-Kupplung an halogenierten Benzo[*b*]thiophenen

Arbeitsvorschrift 10:

In einem sekurierten Schlenkrohr wurde das gewünschte (di)halogenierte Benzo[*b*]thiophen (**23**/**27**), Bis(dibenzylidenaceton)palladium, der Ligand sowie die Base vorgelegt. Anschließend wurde das entsprechende Anilin als Aminkomponente und das Lösungsmittel hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde 17.5 h lang bei 110 °C gerührt.

Das Rohprodukt wurde durch eine automatisierte Flash-Säulenchromatographie mit ^{n}Hexan / Ethylacetat mit einem Lösungsmittelgradienten von 100:0 zu 25:1 mit einer FlashPure EcoFlex Silica 40g Säule gereinigt. Zur Erhöhung der Reinheit wurden die Produkte teilweise umkristallisiert.

5.4.3.2.1 Synthese von 8-Fluor-9*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]thieno[3,2-*d*]benzo[4,5]thieno[3,2-*f*]azepin (**26**)



SH 39.1 / **26**

$C_{22}H_{12}FNS_2$ / 373.46 g mol^{-1}

Das Produkt wurde nach Arbeitsvorschrift 10 dargestellt.

Tabelle 74: Experimentelle Details zur Buchwald-Hartwig-Kupplung zu 8-Fluor-9*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]thieno[3,2-*d*]-benzo[4,5]thieno[3,2-*f*]azepin (**26**).

2-Brombenzo[*b*]thiophen (24)	**2,6-Difluoranilin**	**$Pd(dba)_2$**	**XantPhos**	**Natrium^{tert}butoxid**	**Lösungsmittel**
1.00 mmol	0.100 mmol	15.0 mol%	15.0 mol%	1.50 mmol	3.00 mL
213 mg	53.8 µL	43.1 mg	43.3 mg	144 mg	Toluol

Das Rohprodukt wurde über ein Silicagel-Pad mit ^{n}Hexan / Ethylacetat (10:1) filtriert, bevor die Flash-Säulenchromatographie angeschlossen wurde. Anschließend wurde das Produkt in ^{n}Hexan (40 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: gelbe Nadeln, Ausbeute via ^{19}F-{^{1}H}-NMR-Spektroskopie bestimmt mit 45 %.

^{1}H-NMR (300 MHz, Dichlormethan-d_2) δ 5.95 (d, $^{4}J_{HH}$ = 3.9 Hz, 1H), 7.06-7.21 (m, 2H), 7.26-7.35 (m, 1H), 7.35-7.50 (m, 4H), 7.70 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.9 Hz, 1H), 7.87-7.99 (m, 2H), 8.24 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, 1H).

^{13}C-NMR (151 MHz, Dichlormethan-d_2) δ 115.1 (CH, d, $^{2}J_{CF}$ = 20.1 Hz), 117.1 (C_{quart}), 122.1 (CH), 123.0 (CH), 123.1 (CH), 123.2 (CH), 124.5 (CH), 125.2 (CH), 125.3 (CH), 125.3 (CH), 125.9 (CH), 126.3 (CH, d,

$^{3}J_{CF}$ = 3.5 Hz), 131.5 (C_{quart}), 132.8 (C_{quart}, d, $^{3}J_{CF}$ = 3.3 Hz), 134.8 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 137.1 C_{quart}), 138.5 (C_{quart}), 138.7 (C_{quart}, d, $^{2}J_{CF}$ = 14.1 Hz), 139.6 (C_{quart}) , 150.5 (C_{quart}), 154.7 (C_{quart}, d, $^{1}J_{CF}$ = 240.4 Hz).

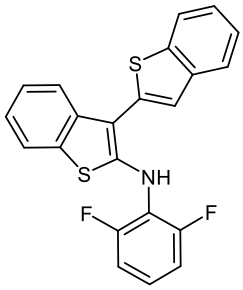
^{19}F-NMR (565 MHz, Dichlormethan-d_2) δ −133.14.

EI-MS (m/z (%): 373 ($[C_{22}H_{12}FNS_2]^+$, 11), 267 ($[C_{15}{}^{13}CH_9FNS]^+$, 19), 266 ($[C_{16}H_9FNS]^+$, 100), 221 ($[C_{14}H_7NS]^+$, 17), 133 ($[C_8H_5S]^+$, 17).

IR: $\hat{\nu}$ / cm^{-1}: 3399 (w), 3383 (w), 2357 (w), 2324 (w), 1614 (w), 1589 (w), 1560 (w), 1477 (w), 1454 (w), 1431 (m), 1355 (w), 1294 (w), 1246 (w), 1229 (w), 1180 (w), 1157 (w), 1099 (w), 1063 (w), 1024 (w), 1003 (w), 820 (w), 781 (m), 764 (s), 748 (w), 725 (s), 708 (w), 689 (w), 627 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{12}FNS_2$: C 70.75, H 3.24, N 3.75, S 17.17; gefunden C 70.52, H 3.24, N 3.60, S 17.09.

5.4.3.2.2 Synthese von *N*-(2,6-Difluorphenyl)-[2,3'-bibenzo[*b*]thiophen]-2'-amin (**27**)



SH 39.0 / **27**

$C_{22}H_{13}F_2NS_2$ / 393.47 g mol^{-1}

Tabelle 75: Experimentelle Details zur Buchwald-Hartwig-Kupplung zu *N*-(2,6-Difluorphenyl)-[2,3'-bibenzo[*b*]thiophen]-2'-amin (**27**).

2-Brombenzo[*b*]thiophen (24)	**2,6-Difluoranilin**	**$Pd(dba)_2$**	**XantPhos**	**Natrium*tert*butoxid**	**Lösungsmittel**
0.400 mmol	0.100 mmol	15.0 mol%	15.0 mol%	0.600 mmol	1.20 mL
85.2 mg	10.8 µL	17.3 mg	17.4 mg	76.8 mg	Toluol

Die Reaktion wurde abweichend zur AV10 bei 70 °C geführt. Das Rohprodukt wurde über ein Silicagel-Pad mit ^{n}Hexan / Ethylacetat (3:1) filtriert. Anschließend wurde das Produkt wie in AV10 beschrieben durch eine automatisierte Flash-Säulenchromatographie gereinigt.

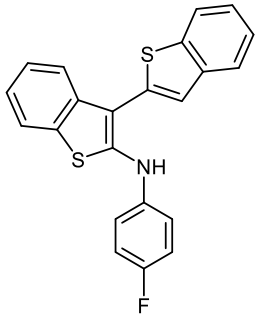
Ausbeute: orangerotes Harz, 20.8 mg, 0.0529 mmol, 53 %.

^{1}H-NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 5.99 (s, 1H), 6.89 (t, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2H), 6.95-7.08 (m, 1H), 7.12-7.18 (m, 1H), 7.23-7.37 (m, 3H), 7.44 (s, 1H), 7.57 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 1H), 7.69-7.84 (m, 3H).

^{19}F-NMR (282 MHz, THF-d_8) δ −121.67.

EI-MS (m/z (%): 393.0 ($[C_{22}H_{13}F_2NS_2]^+$, 100), 373.0 ($[C_{22}H_{12}FNS_2]^+$, 35), 346.1 (25), 345 ($[C_{21}H_{13}NS_2]^+$, 43), 252.9 ($[C_{15}H_9S_2]^+$, 52), 221.0 ($[C_{15}H_9S]^+$, 57), 176.1 (10), 139.0 (22), 120.0 (24), 113.1 ($[C_6H_3F_2]^+$, 15), 101.0 ($[C_8H_5]^+$, 12).

5.4.3.2.3 Synthese von *N*-(4-Fluorphenyl)-[2,3'-bibenzo[*b*]thiophen]-2'-amin (**32**)



SH 63.2 / **32**

$C_{22}H_{14}FNS_2$ / 375.48 g mol^{-1}

Das Produkt konnte nach Arbeitsvorschrift 10 unter variablen Bedingungen synthetisiert werden.

Methode A:

Tabelle 76: Experimentelle Details zur Buchwald-Hartwig-Kupplung zu *N*-(4-Fluorphenyl)-[2,3'-bibenzo[*b*]thiophen]-2'-amin (**32**).

2-Brombenzo[*b*]thiophen (24)	**4-Fluoranilin**	**$Pd(dba)_2$**	**$[^tBu_3PH]BF_4$**	**Natrium^{tert}butoxid**	**Lösungsmittel**
1.50 mmol	0.500 mmol	5.00 mol%	10.0 mol%	2.50 mmol	3.50 mL
319 mg	47.4 µL	14.4 mg	15.0 mg	240 mg	1,4-Dioxan

Das Produkt wurde nach Umkristallisation in ^{n}Hexan / Ethylacetat (3:1, 15 mL) gewonnen.

Ausbeute: rosa Kristalle, 47.7 mg, 0.105 mmol, 21 %.

Methode B:

Tabelle 77: Experimentelle Details zur Buchwald-Hartwig-Kupplung zu *N*-(4-Fluorphenyl)-[2,3'-bibenzo[*b*]thiophen]-2'-amin (**32**).

2-Brombenzo[*b*]thiophen (24)	**4-Fluoranilin**	**$Pd(dba)_2$**	**XantPhos**	**Natrium^{tert}butoxid**	**Lösungsmittel**
1.00 mmol	0.500 mmol	15.0 mol%	15.0 mol%	1.50 mmol	3.00 mL
213 mg	47.4 µL	43.1 mg	43.3 mg	144 mg	Toluol

Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter NaCl-Lösung (100 mL) versetzt. Der pH-Wert wurde mit einem Wert von > 14 bestimmt. Es wurde mit Dichlormethan (2 x 50 mL) extrahiert. Durch tropfenweise Zugabe von HCl-Lösung (1 M) wurde der pH-Wert auf einen Wert von 7 gebracht. Es wurde erneut mit Dichlormethan (2 x 50 mL) extrahiert. Anschließend wurde der pH-Wert weiter auf einen Wert von 1 erniedrigt. Es wurde erneut mit Dichlormethan (2 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Anschließend wurde das Rohprodukt durch ein Silica-Pad mit ^{n}Hexan / Ethylacetat (10:1) filtriert. Anschließend wurde das Produkt AV10 folgend durch eine automatisierte Flash-Säulenchromatographie gereinigt. Nach Umkristallisation mit ^{n}Hexan (10 mL) wurde das Produkt in Form von rosa Nadeln gewonnen.

Ausbeute: rosa Nadeln, 46.0 mg, 0.123 mmol, 25 %.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 7.00-7.15 (m, 4H), 7.26-7.46 (m, 4H), 7.70 (s, 1H), 7.83-7.93 (m, 3H), 7.93-8.00 (m, 1H), 8.69 (s, 1H).

^{13}C-{^{1}H}-NMR (151 MHz, DMSO-d_6) δ 115.2 (C_{quart}), 115.7 (CH, d, $^{2}J_{CF}$ = 22.4 Hz), 117.9 (CH, d, $^{3}J_{CF}$ = 7.9 Hz), 120.9 (CH), 122.2 (CH), 122.6 (CH), 123.6 (CH), 123.7 (CH), 123.8 (CH), 124.3 (2 x CH), 125.1 (CH), 132.7 (C_{quart}), 135.0 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 139.1 (C_{quart}), 139.7 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}, d, $^{4}J_{CF}$ = 1.8 Hz), 145.7 (C_{quart}), 156.8 (C_{quart}, d, $^{1}J_{CF}$ = 236.7 Hz).

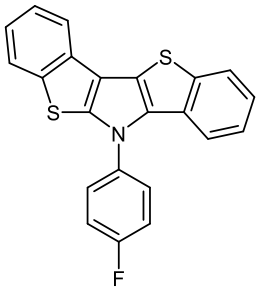
^{19}F-NMR (282 MHz, DMSO-d_6) δ −123.19.

EI-MS (m/z (%): 376.2 ($[C_{21}{}^{13}CH_{14}FNS_2]^+$, 19), 374.9 ($[C_{22}H_{14}FNS_2]^+$, 100), 358.0 (12), 253.0 (43), 221.0 (23).

IR: $\hat{\nu}$ / cm^{-1}: 3372 (w), 3053 (w), 1574 (w), 1532 (w), 1504 (s), 1484 (w), 1452 (w), 1431 (m), 1346 (w), 1312 (m), 1301 (w), 1288 (w), 1223 (m), 1213 (m), 1182 (w), 1153 (w), 1103 (w), 1065 (w), 1022 (w), 1007 (w), 983 (w), 942 (w), 912 (w), 874 (w), 827 (s), 791 (w), 762 (m), 746 (s), 725 (s), 708 (m), 689 (w), 660 (w), 645 (w), 621 (w), 603 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{14}FNS_2$: C 70.37, H 3.76, N 3.73, S 17.08; gefunden C 70.61, H 3.82, N 3.68, S 17.18.

5.4.3.2.4 Synthese von 6-(4-Fluorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*d*]pyrrol (**33**)



SH 63.3 / **33**

$C_{22}H_{12}FNS_2$ / 373.46 g mol^{-1}

Das Produkt konnte nach Arbeitsvorschrift 10 unter variablen Bedingungen synthetisiert werden.

Tabelle 78: Experimentelle Details zur Buchwald-Hartwig-Kupplung von 6-(4-Fluorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo-[4,5]thieno[2,3-*d*]pyrrol (**33**).

2-Brom, 3-Iodbenzo[*b*]thiophen (29)	**4-Fluoranilin**	**$Pd(dba)_2$**	**XantPhos**	**Natrium*tert*butoxid**	**Lösungsmittel**
1.00 mmol	0.500 mmol	5.00 mol%	10.0 mol%	1.50 mmol	5.00 mL
338 mg	47.4 µL	14.4 mg	28.9 mg	144 mg	Toluol

Ausbeute: farbloser Feststoff, 15.3 mg, 0.0410 mmol, 8 %.

^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.22-7.30 (m, 2H), 7.30-7.37 (m, 3H), 7.37-7.43 (m, 1H), 7.49 (t, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 1H), 7.65-7.74 (m, 2H), 7.78 (d, $^4J_{HH}$ = 3.1 Hz, 1H), 7.86-7.91 (m, 1H), 7.94 (d, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 1H).

^{13}C-NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ 117.1 (C_{quart}), 117.2 (CH, d, $^2J_{CF}$ = 23.1 Hz), 118.8 (C_{quart}), 118.9 (CH), 121.1 (CH), 123.0 (CH), 123.3 (CH), 123.8 (CH), 124.3 (CH), 124.6 (CH), 125.4 (CH), 127.0 (CH, d, $^3J_{CF}$ = 8.8 Hz), 127.1 (C_{quart}), 131.3 (C_{quart}), 135.0 (C_{quart}, d, $^4J_{CF}$ = 3.3 Hz), 135.9 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 162.2 (C_{quart}, d, $^1J_{CF}$ = 248.6 Hz).

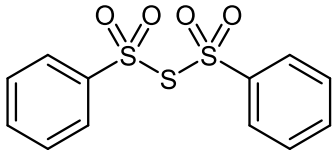
^{19}F-NMR (282 MHz, Chloroform-*d*) δ −112.4.

EI-MS (m/z (%): 375.1 ($[C_{20}{}^{13}C_2H_{12}FNS_2]^+$, 11), 374.1 ($[C_{21}{}^{13}CH_{12}FNS_2]^+$, 26), 373.0 ($[C_{22}H_{12}FNS_2]^+$, 100), 374.1 ($[C_{21}{}^{13}CH_{12}FNS_2]^+$, 26), 372.0 ($[C_{22}H_{11}FNS_2]^+$, 19), 278.0 (21), 246.0 (10), 239.0 (17), 186.5 (14).

6 Molekülverzeichnis

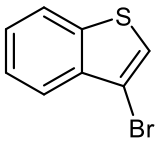
Moleküle, die nicht im Rahmen dieser Arbeit synthetisch erschlossen wurden, sind in grau dargestellt. Synthetisierte Moleküle sind in schwarz dargestellt und mit der zugehörigen Synthesevorschrift sowie Laborjounalnummer in Kapitel 5 zu finden.

Elektrophile

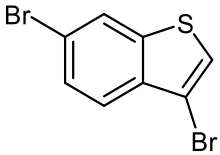


11

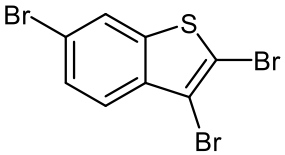
Benzo[*b*]thiophen-basierte Produkte



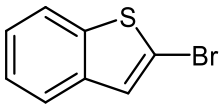
10



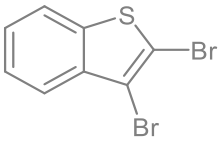
19



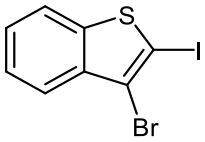
18



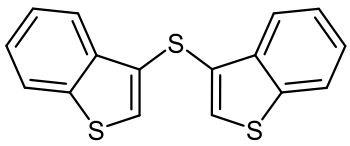
24



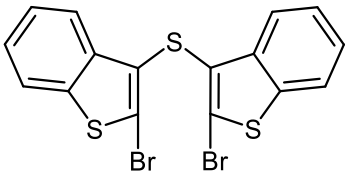
28



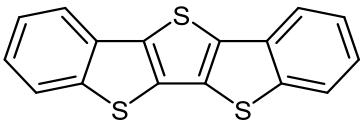
29



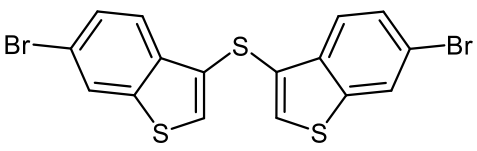
12



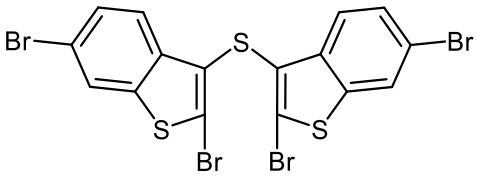
13



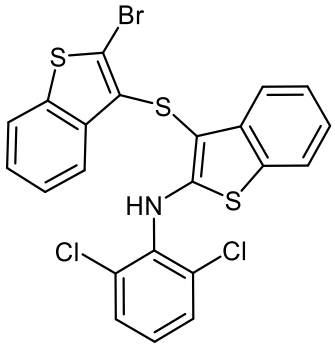
14



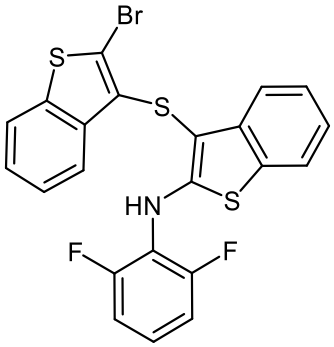
20



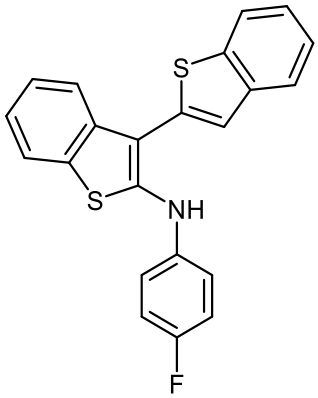
21



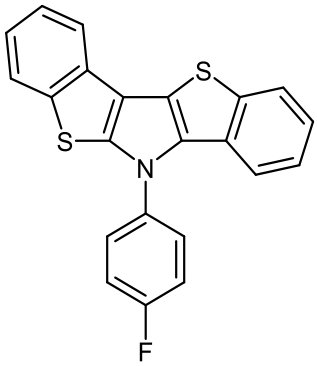
16



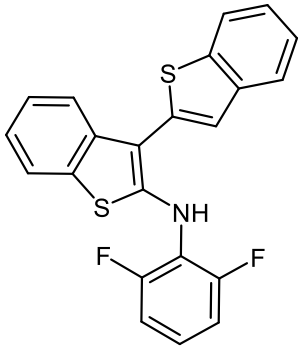
17



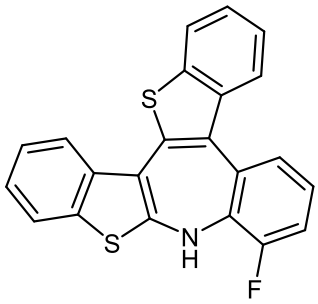
32



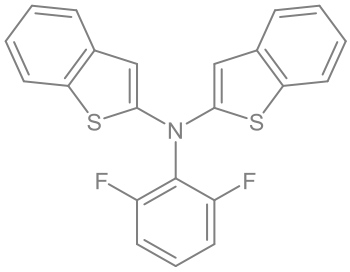
33



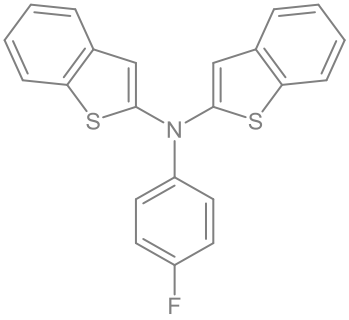
27



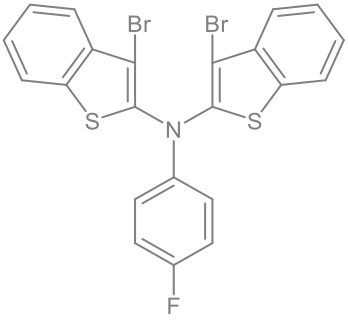
26



25

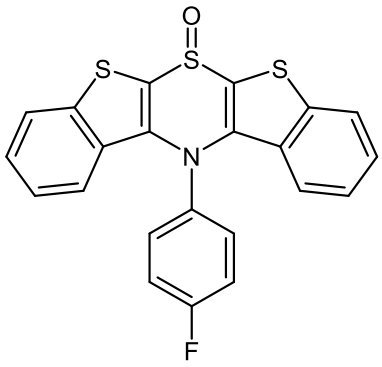


30

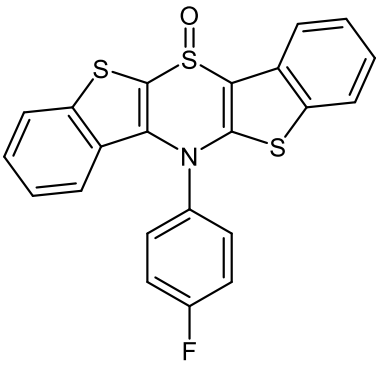


31

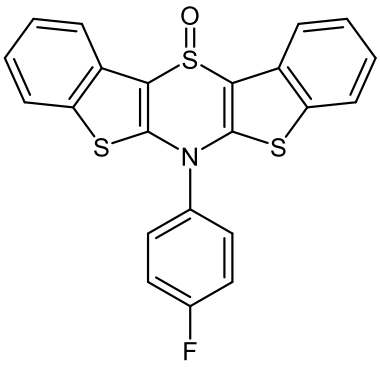
Sulfoxide der regioisomeren Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine



4c

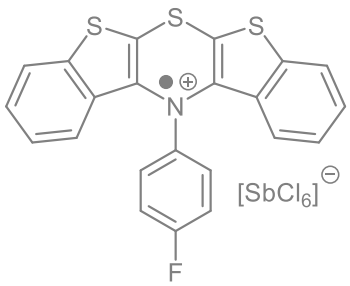


5c

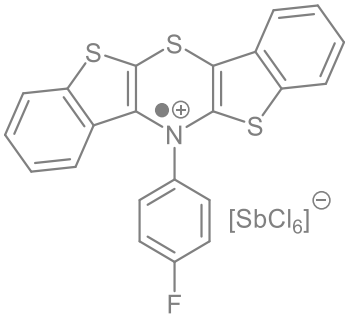


6c

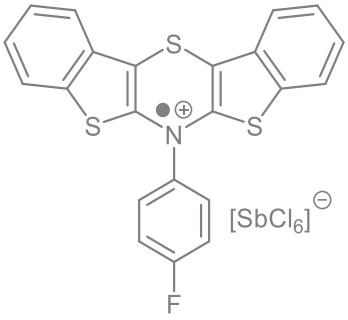
Radikalkationen und Dikationen der regioisomeren Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine



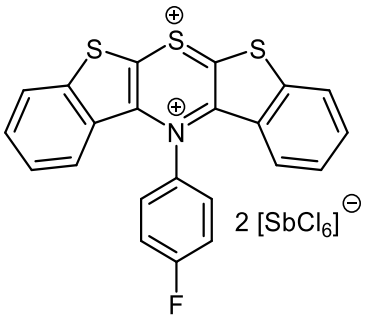
1c$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$



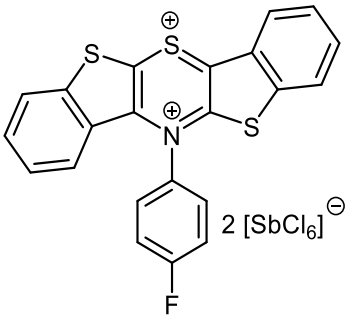
2c$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$



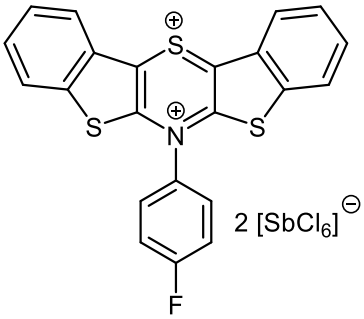
3c$^{\bullet+}$ $SbCl_6^-$



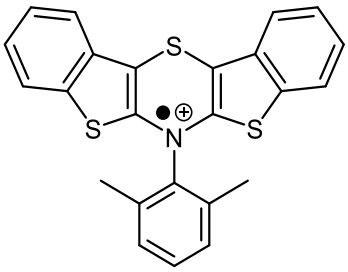
1c^{2+} 2 $SbCl_6^-$



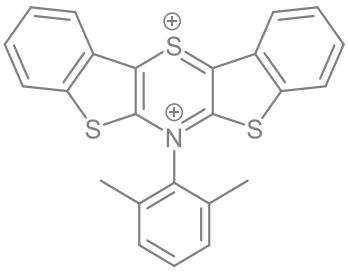
2c^{2+} 2 $SbCl_6^-$



3c^{2+} 2 $SbCl_6^-$

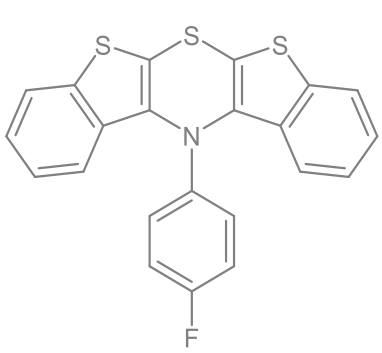


9dd$^{\bullet+}$

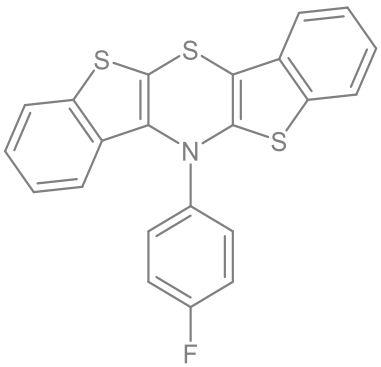


9dd^{2+}

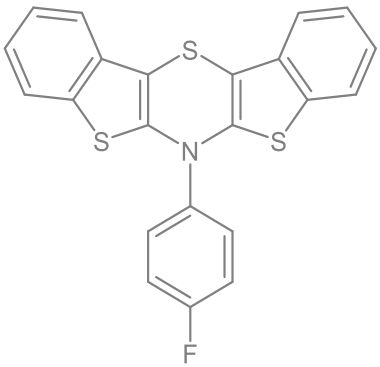
Am Grundgerüst nicht substituierte Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine



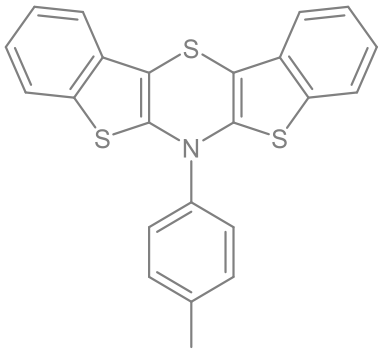
1c



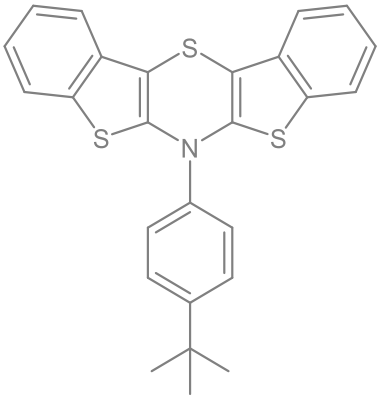
2c



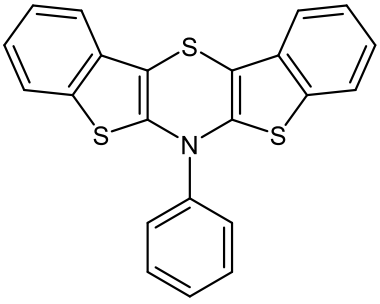
3c



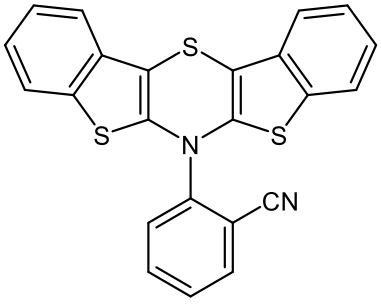
3d



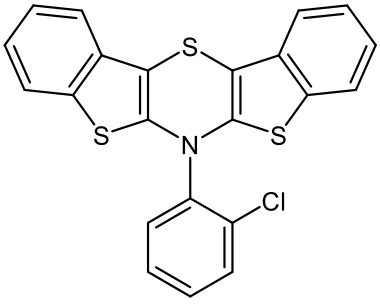
3f



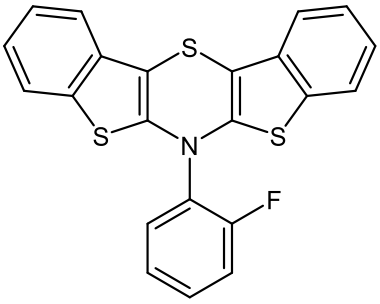
7



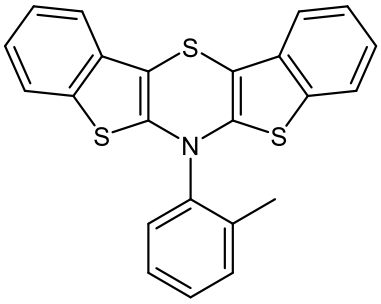
8a



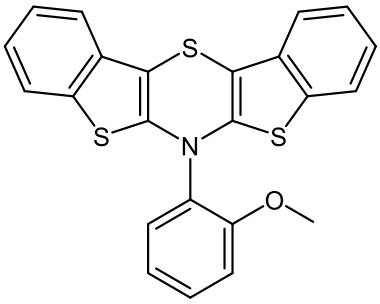
8b



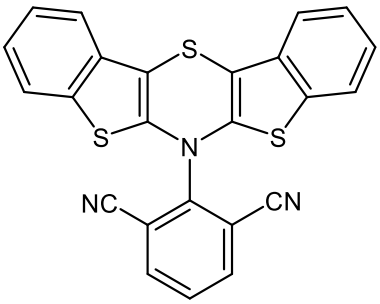
8c



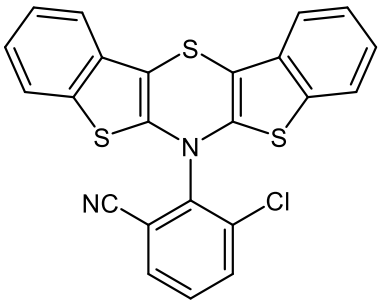
8d



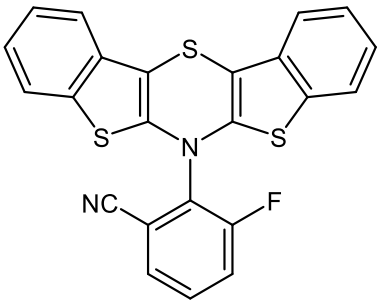
8e



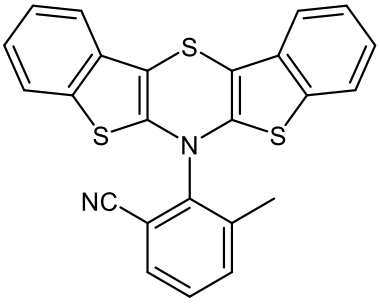
9aa



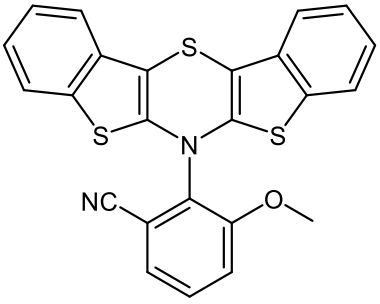
9ab



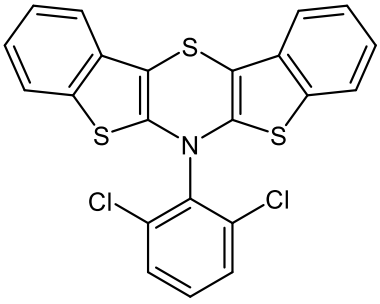
9ac



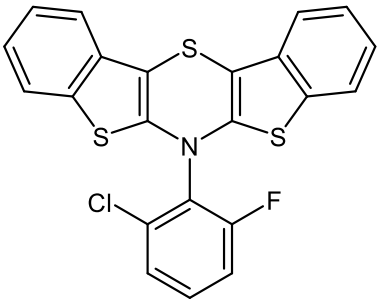
9ad



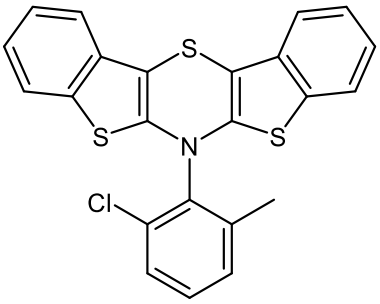
9ae



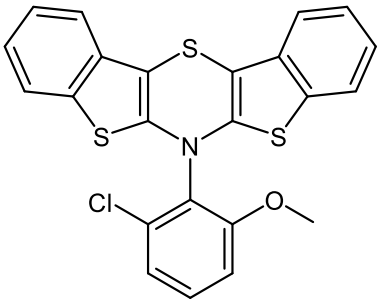
9bb



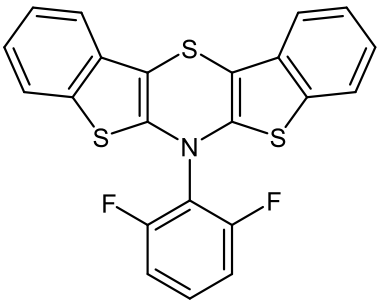
9bc



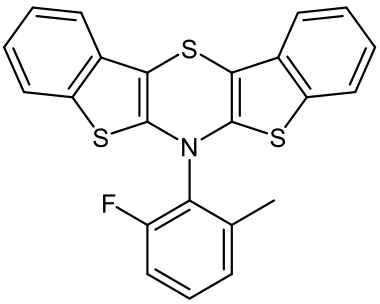
9bd



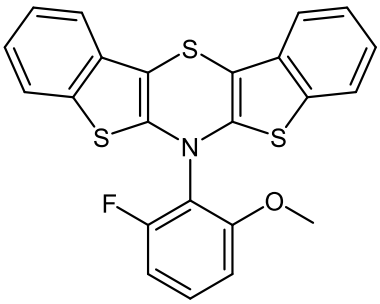
9be



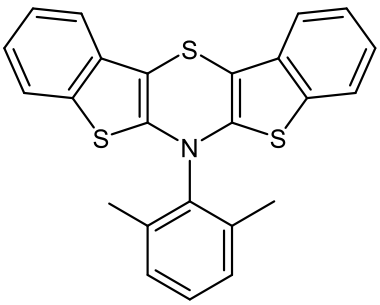
9cc



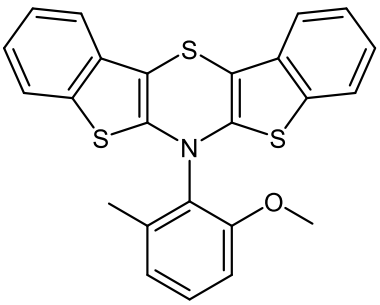
9cd



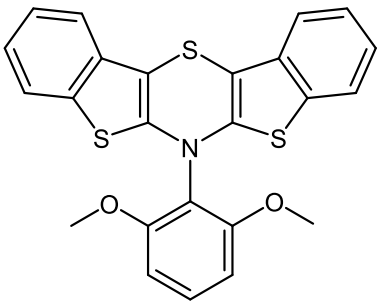
9ce



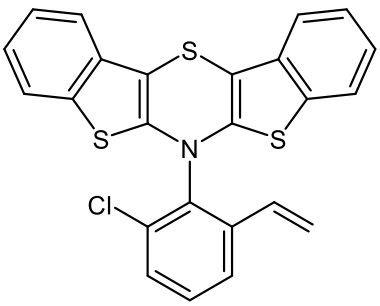
9dd



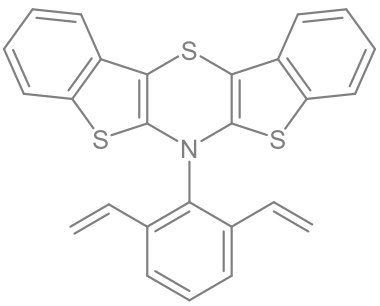
9de



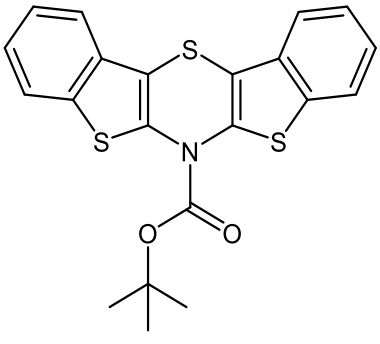
9ee



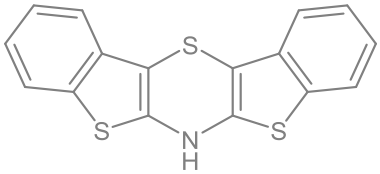
9bg



9gg

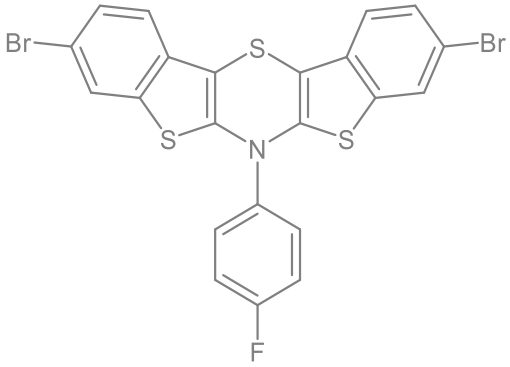


34

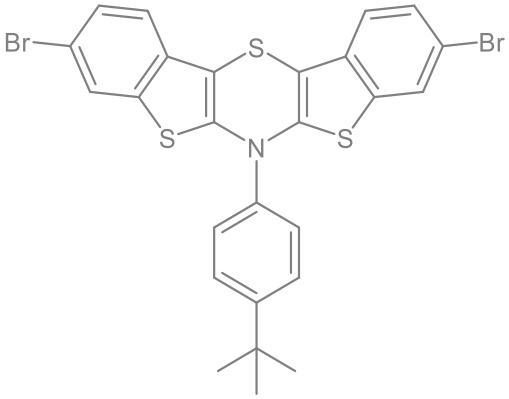


23

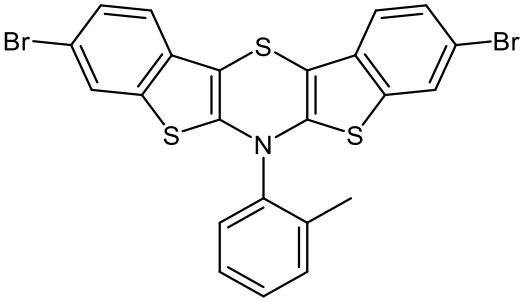
***anti-anti*-3,9-dibrom-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine**



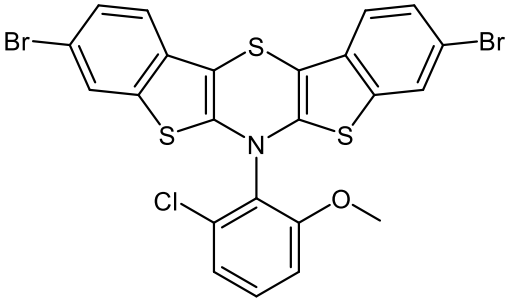
15c



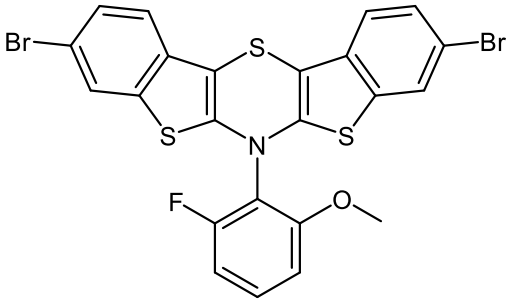
15f



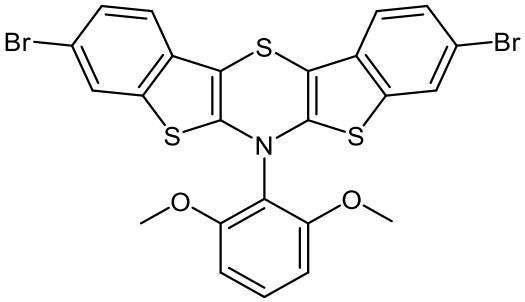
22d



22be



22ce

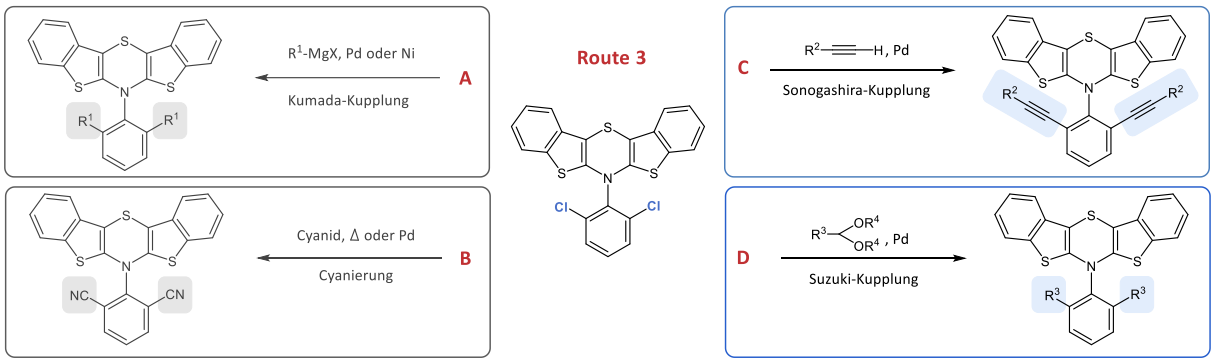


22ee

7 Anhang

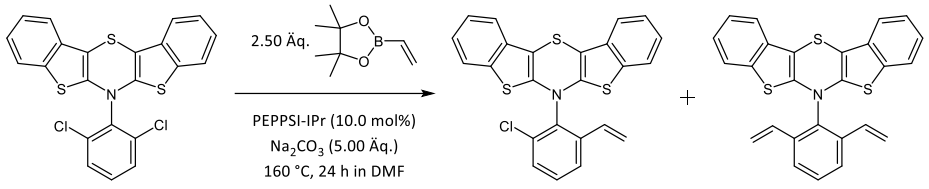
7.1 Ergänzende Synthesen zu *anti-anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen

Hinsichtlich des Konzepts einer beabsichtigten Konformationsplanarisierung sind auch andere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kreuzkupplungsmethoden zur *ortho,ortho'*-Funktionalisierung der *N*-Aryleinheiten denkbar (vgl. Kapitel 3.4.2.4). Dazu wurden die Suzuki- und Sonogashira-Kupplung synthetisch aufgegriffen (Schema 25).



Schema 25: Konzeption übergangsmetallkatalysierter Funktionalisierungsreaktionen am *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Dichlorphenyl-BBTT (**9bb**) zu möglichen neuen Substitutionsmustern (blau) (Route 3: C) Sonogashira-Kupplung und D) Suzuki-Kupplung).

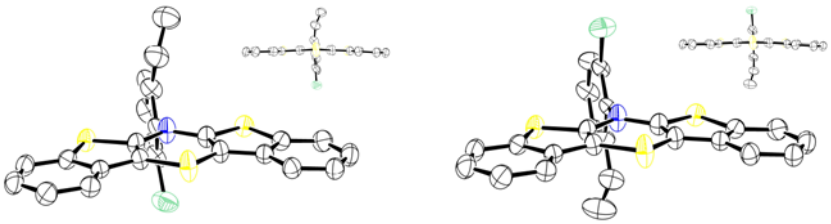
Dabei stellen sich besonders Substitutionsmuster in den Vordergrund, die neben einem hohen sterischen Anspruch über beispielsweise erschöpfende Substitution der *ortho*-Substituenten selbst ebenso die Fixierung dieser Substituenten durch fehlende Rotationsfreiheitsgrade durch beispielsweise Mehrfachbindungen erzielen könnten. Erste experimentelle Arbeiten eröffnen dabei in Anlehnung an die Kupplungsbedingungen der Kumada-Kupplung für die Suzuki- und Sonogashira-Kupplung einzig die Zurückgewinnung des Eduktes **9bb** durch ausbleibenden Umsatz (vgl. Kapitel 3.4.2.5). Dabei wurde analog **9bb** mit 10.0 mol% PEPPSI-IPr in Tetrahydrofuran vorgelegt, für die Suzuki-Kupplung zudem Cäsiumcabonat (5.00 Äq.) und für die Sonogashira-Kupplung Kupfer(I)iodid (20.0 mol %) und Triethylamin (3.00 Äq.) hinzugefügt. Als weitere Reaktionskomponente wurde entweder Vinylboronsäurepinakolester (2.50 Äq.) oder Trimethylsilylacetylen (2.50 Äq.) via Spritzenpumpe über 16 h zugetropft, wobei die Gesamtreaktionszeit bei 24 h und die Reaktionstemperatur bei 65° lag. In Anlehnung an die Cyanierung wurden die Suzuki- und Sonogashira-Kupplung ebenfalls in DMF bei 160° durchgeführt (vgl. Kapitel 3.4.2.6). Die anderen Reaktionsparameter blieben unverändert. Erneut zeigte die Sonogashira-Kupplung ausschließlich die Zurückgewinnung von **9bb** durch ausbleibenden Umsatz. Hingegen führte die Suzuki-Kupplung unter Verwendung von Cäsiumcarbonat (5.00 Äq.) zu einer Entstehung des gewünschten Produktes **9gg**. Dabei wurden durch einen unvollständige Kupplung sogar beide denkbaren Produkte **9bg** und **9gg** durch Mono- und Disubstitution der Chlorsubstituenten gewonnen. Durch Verwendung von Natriumcarbonat (5.00 Äq.) konnte eine Erhöhung der Ausbeute der beiden Produkte **9bg** und **9gg** erzielt werden (Schema 26).



9bb **9bg** / 20 % **9gg** / 2 %

Schema 26: Syntheseschema zur Suzuki-Kupplung zu *anti-anti-N-ortho(,ortho')*-(di)vinyl-substituierten-Phenyl-BBTT (**9bg**/**9gg**).

Durch den betont unpolaren Charakter von **9bg** und **9gg** sowie deren ähnliches Kristallisationsverhalten konnten diese weder durch Flash-Säulenchromatographie noch Kristallisation rein isoliert werden. Eine ^{1}H-NMR-spektroskopische Analyse offenbart ein Verhältnis von 11 (**9bg**) zu 1 (**9gg**) des gewonnenen Produktgemisches. Die Röntgenstrukturanalyse beweist jedoch keine Co-Kristallisation beider BBTT **9bg** und **9gg** in einem Kristall, sondern lässt eine selektive Kristallisation beider in individuellen Kristallen annehmen. Der untersuchte Kristall ist dabei dem BBTT **9bg** zuzuordnen (Abbildung 98). Dabei wurde ein Co-Kristall beider möglichen *N-intra*-Konformere im Sinne einer Fehlordnung gewonnen, die sich nicht in der Ausrichtung des BBTT-Grundgerüstes, sondern einzig in der Orientierung der *N*-Aryleinheit unterscheiden. Der Faltungswinkel φ liegt bei 175.4 °. Die Torsionswinkel α werden mit Werten von 3 ° und 1.6 ° und die *S-N-C*$_{Aryl}$-Winkel β mit Werten von 171.0 ° und 176.3 °bestimmt. Damit handelt es sich erneut um ein BBTT, welches eine starke Reduktion der *butterfly*-Struktur im Kristallverband aufweist. Auch hier werden als supramolekulares Packungsmuster zueinander verkippte treppenartige Unterstrukturen mit einer gleichseitigen Ausrichtung der benachbarten Einzelmoleküle bei einer ungefähr halbseitigen Überlappung der BBTT-Grundgerüste gefunden.



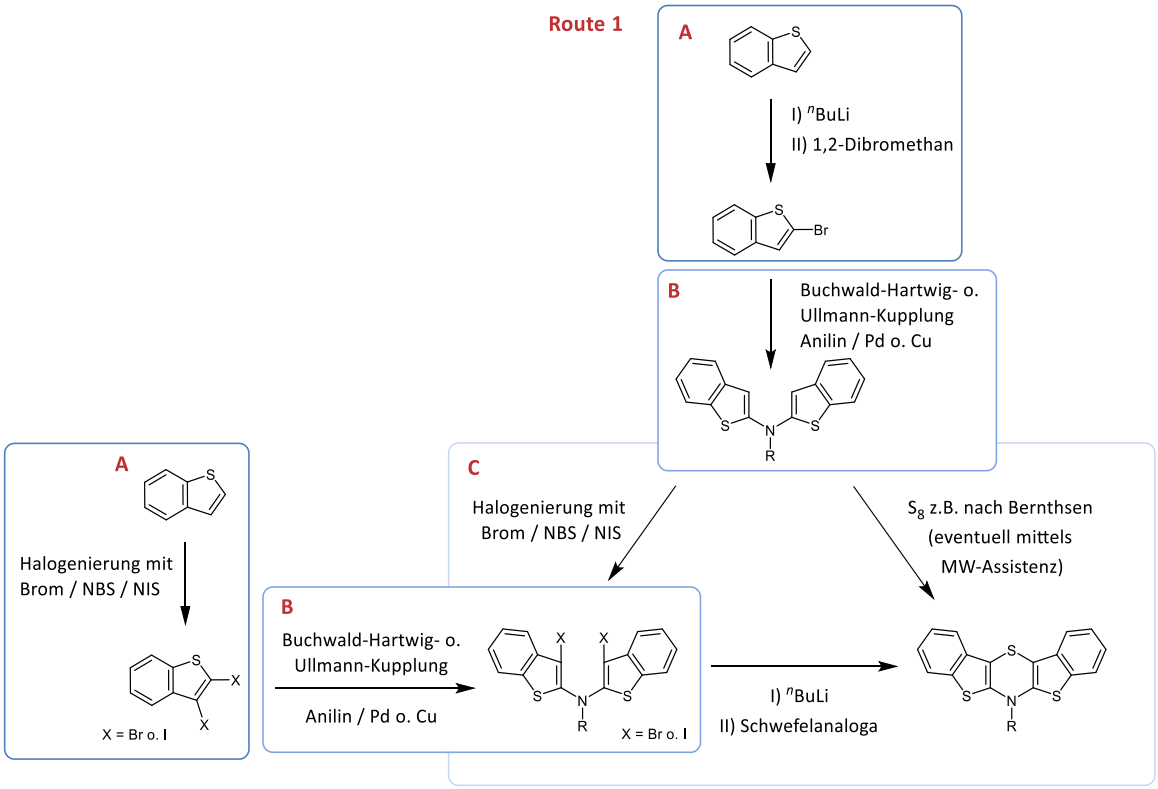
R^1 = Cl, R^2 = Vinyl (**9bg**)[a]

[a]Die asymmetrische Einheit umfasst nur ein BBTT-Molekül. Dieses kann jedoch in zwei Konformeren vorliegen, die sich in ihrer Anordnung des BBTT-Grundgerüstes nicht unterscheiden und einzig durch die Rotation der *N*-Aryleinheit unterschieden werden. Die Verteilung dieser Konformere im Kristall ist nicht geordnet, sondern beliebig.

Abbildung 98: Kristallstruktur des *anti-anti-N-ortho,ortho'*-Chlorvinylphenyl-BBTT (**9bg**) jeweils in der frontalen (oben rechts, klein) sowie seitlichen Ansicht (mittig) in ihrer respektiven asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt, wobei alle Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet sind.

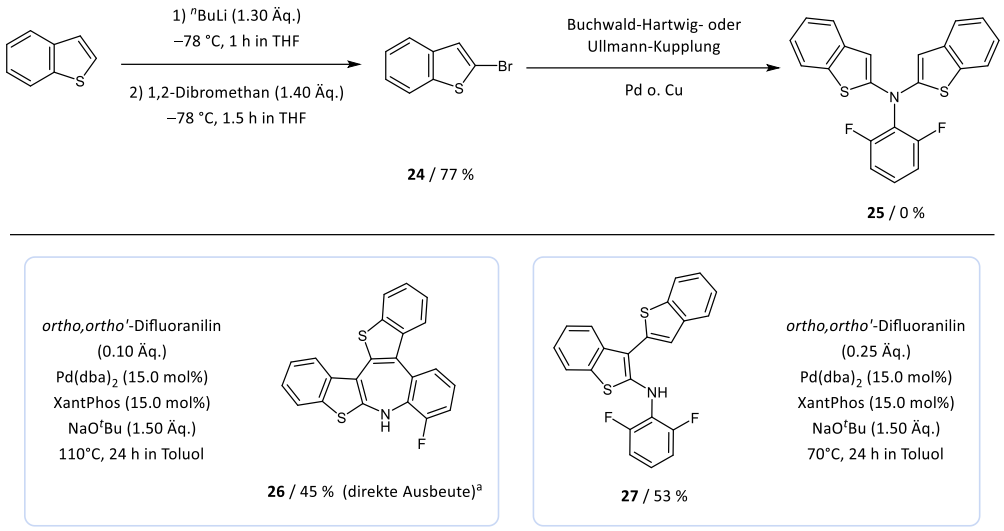
Da final keine effizienteren Reaktionsparameter für die Suzuki-Kupplung gefunden werden konnten, sowie unter den identifizierten Reaktionsparametern eine geringe isolierte Ausbeute von **9gg** und dem Intermediat **9bg** trotz des eher geringen sterischen Anspruchs des einzubringenden *ortho*-Substituenten erhalten wurden, wurde diese Syntheseroute verworfen.

Weiterhin wurden, wie vorangehend erörtert, weitere Methoden zur Synthese der *anti-anti*-BBTT erprobt (vgl. Kapitel 3.4.2.4). Entgegen dem etablierten Aufbau des BBTT-Grundgerüstes durch finalen *N*-Schluss des zentralen 1,4-Thiazin-Heterocyclus sollte eine Syntheseroute mit Knüpfung der Schwefelbrücke als finaler Schritt ermöglicht werden (Schema 27, Route 1). Unter Verwendung von Schwefel(analoga) sollte angelehnt an Syntheserouten zu Phenothiazinen durch das Knüpfen der Schwefel-Kohlenstoffbindungen das BBTT in der entgegengesetzten Reihenfolge aufgebaut werden können. Dazu muss zuerst ein tertiäres Amin mit zwei Benzo[*b*]thiophensubstituenten und dem gewünschten *N*-Arylsubstituenten des finalen BBTT synthetisiert werden.



Schema 27: Konzeption der Synthese von *anti-anti-N*-Phenyl-BBTT (Route 1: A) Halogenierung von Benzo[*b*]thiophen, B) übergangsmetallkatalysierte C-N-Kreuzkupplung und C) finaler *S*-Schluss durch zweifache C-S-Kupplung über Schwefel(analoga)).

Die synthetische Umsetzung dieses Konzeptes konnte im Rahmen meiner Arbeiten nicht realisiert werden. Es scheiterte die Syntheseroute bei der Etablierung von Schritt B, wie im Folgenden genauer ausgeführt werden soll. Zuerst wurde die Syntheseroute A über 2-Brombenzo[*b*]thiophen (**24**) eingeschlagen, die eine selektive Aktivierung des Benzo[*b*]thiophens in der 2-Position voraussetze. Mittels Deprotonierung mit ^{n}Butyllithium und Abfang der entstehenden deprotonierten Spezies mit 1,2-Dibromethan wurde 2-Brombenzo[*b*]thiophen (**24**) selektiv dargestellt.[133] Anschließend sollte dieses durch zweifache intermolekulare Buchwald-Hartwig- oder Ullmann-Kupplung beispielhaft mit *ortho,ortho'*-Difluoranilin zum *N*-(Benzo[*b*]thiophen-2-yl)-*N*-(2,6-difluorphenyl)benzo[*b*]thiophen-2-amin (**25**) umgesetzt werden (Schema 28).



[a] Direkte Ausbeute bestimmt via ^{19}F-{^{1}H}-NMR-Spektroskopie mit 45 %.

Schema 28: Allgemeines Syntheseschema zur Darstellung von Benzo[*b*]thiophen-basierten Aminen (**26**/**27**).

Durch die Verwendung von *ortho,ortho'*-Difluoranilin als Fluorsonde konnte der Reaktionsumsatz und die -ausbeute mittels Integration von ^{19}F-{^{1}H}-NMR-Spektren quantitativ nachvollzogen werden. Trotz Variation der Reaktionsparameter konnte das gewünschte Produkt nicht gewonnen werden, sondern einzig zwei Nebenprodukte isoliert werden. Dabei scheint stets neben der 2-Position von **24** durch die Bromierung auch die 3-Position die nötige Reaktivität aufzuweisen, um Teil einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplung zu sein. Unter zusätzlicher formaler Eliminierung von Fluorwasserstoff konnte so 8-Fluor-9*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]thieno[3,2-*d*]benzo[4,5]thieno[3,2-*f*]azepin (**26**) erhalten werden. Seine Identität konnte über Kristallstrukturanalyse nachgewiesen werden (Abbildung 99).



9*H*-Azepin **26**[a]

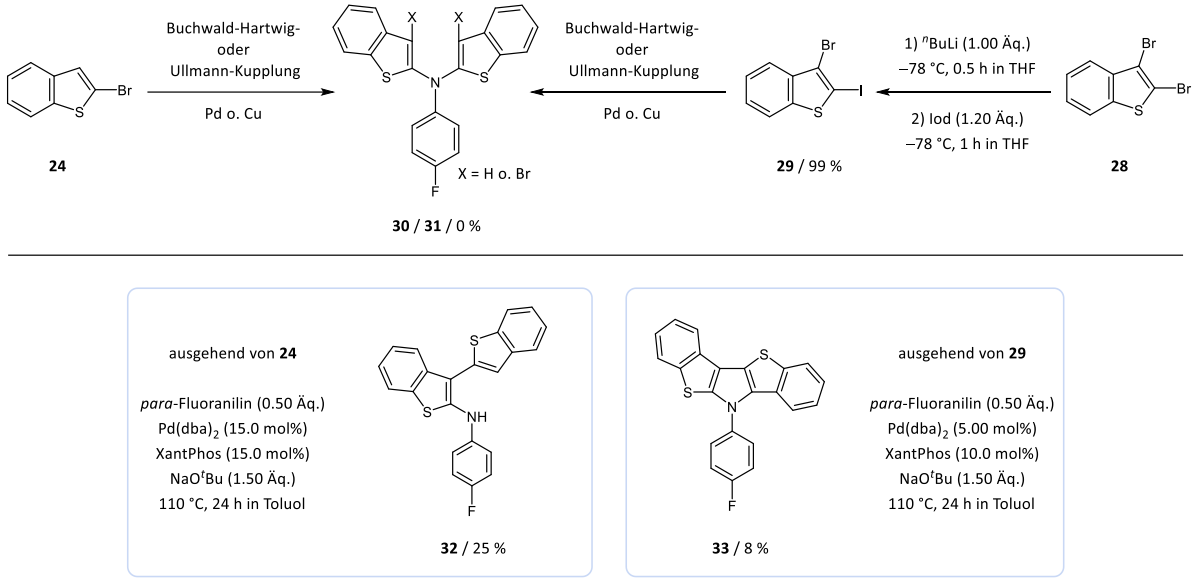
[a]Die asymmetrische Einheit umfasst zwei Moleküle.

Abbildung 99: Kristallstruktur des 8-Fluor-9*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]thieno[3,2-*d*]benzo[4,5]thieno[3,2-*f*]azepins (**26**) in der Aufsicht (links) sowie der seitlichen Ansicht (rechts) in ihrer respektiven asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt, wobei alle Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet sind.

Durch Verringerung der Reaktionstemperatur auf 70 °C konnte die formale Eliminierung von Fluorwasserstoff zu Gunsten der Bildung von *N*-(2,6-Difluorophenyl)-[2,3'-bibenzo[*b*]thiophen]-2'-amin (**27**) als Konstitutionsisomer des gewünschten Produktes **25** fast gänzlich verhindert werden. Trotzdem konnte das gewünschte Produkt **25** nicht gewonnen werden. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-

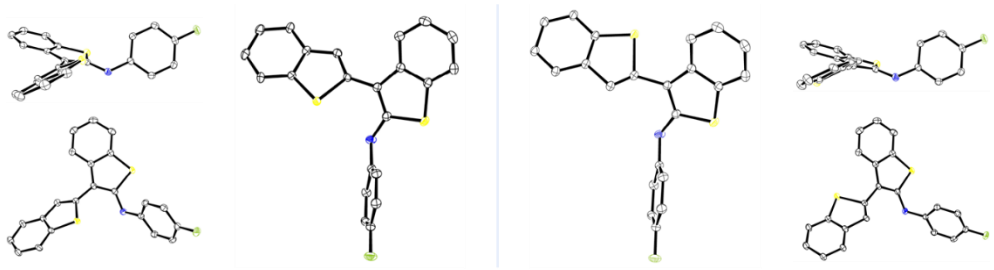
knüpfung in der 3-Position des Benzo[*b*]thiophens ist den Resultaten zufolge der zweiten Kohlenstoff-Stickstoff-Kupplung überlegen.

Da die zweifache Kohlenstoff-Stickstoff-Kupplung nicht selektiv ablief, wurde die Optimierung der Reaktionsparameter unter der Verwendung des *para*-Fluoranilins als Aminkomponente weitergeführt (Schema 29). Dies sollte in einer Art vorgeschalteten Optimierung verwendet werden, da sich durch dessen geringeren sterischen Anspruch erhofft wurde, die zweite Kohlenstoff-Stickstoff-Kupplung erstmals und einfacher selektiv zu ermöglichen. Die gefundenen Reaktionsparameter sollten dann den Startpunkt der Optimierung mit dem sterisch höher dekorierten *ortho,ortho'*-Difluoranilin darstellen. Dazu wurde weiterhin auch das dihalogenierte 3-Brom-, 2-Iodbenzo[*b*]thiophen (**29**) als Kohlenstoffkomponente eingesetzt, welches zuvor aus dem 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen (**28**) über Transhalogenierung mit ^{n}Butyllithium und elementarem Iod gewonnen wurde. Dadurch sollte eine selektive Ansteuerung der 2- und 3-Positionen des Benzo[*b*]thiophens über die Temperatur bzw. das Katalysatorsystem durch die unterschiedliche energetische Lage der Molekülorbitale der Kohlenstoff-Brom- und Kohlenstoff-Iodbindung ermöglicht werden.



Schema 29: Allgemeines Syntheseschema zur Darstellung von Benzo[*b*]thiophen-basierten Aminen (**32**/**33**).

Auch hier kam es nicht zur Ausbildung der gewünschten Produkte **30** und **31**. Stattdessen kommt es erneut zu einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplung in der 3-Position des Benzo[*b*]thiophens. Dabei wurden *N*-(4-Fluorphenyl)-[2,3'-bibenzo[*b*]thiophen]-2'-amin (**32**) und 6-(4-Fluorphenyl)-6*H*-benzo-[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*d*]pyrrol (**33**) gewonnen. Die Identität von **32** konnte kristallstrukturanalytisch nachgewiesen werden (Abbildung 100).



32[a]

[a]Die asymmetrische Einheit umfasst nur ein Molekül. Dieses kann jedoch in zwei Konformeren vorliegen, die sich in ihrer Anordnung einzig durch die Rotation des C-C-gebundenen terminalen Benzo[*b*]thiophens unterscheiden. Die Verteilung dieser Konformere im Kristall ist nicht geordnet, sondern beliebig.

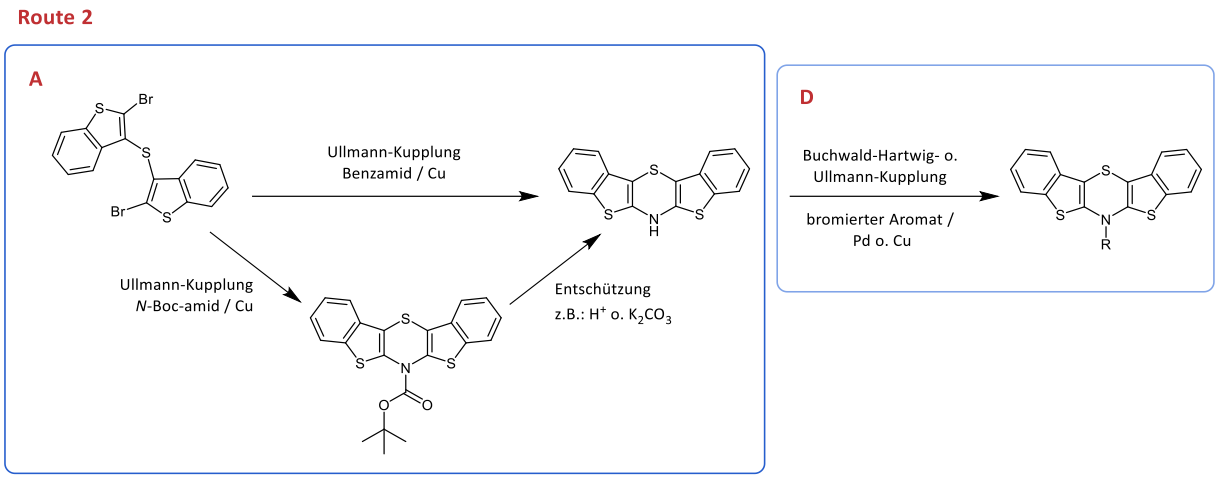
Abbildung 100: Kristallstruktur des *N*-(4-Fluorphenyl)-[2,3'-bibenzo[*b*]thiophen]-2'-amins (**32**) in seiner respektiven asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt, wobei alle Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet sind.

Die Kristallstruktur zeigt eine Co-Kristallisation zweier Konformere durch eine Fehlordnung, die sich durch eine Rotation um ∼ 180° um die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung zwischen den Benzo[*b*]-thiopheneinheiten unterscheiden. Zudem erfolgte ausgehend von **29** eine zusätzliche Cyclisierung unter Ausbildung eines zentralen Pyrrols für **33**.

Die angestrebten Kupplungen mit jeweils beiden gezeigten Kohlenstoff- und Aminkomponenten wurden unter Variation der Reaktionsparameter im Sinne einer Buchwald-Hartwig-Kupplung mit Palladium- und einer Ullmann-Kupplung mit Kupferquellen geführt. Die Gesamtheit der im Rahmen der Optimierungsstudien untersuchten Reaktionsparameter sollen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt werden. Zumeist wurde mit $Pd(dba)_2$ und CuI in einer Katalysatorbeladung von 5.00-7.50 mol% gearbeitet. Dabei wurde eine Variation der gängigen Phosphanliganden, basierend auf Biphenyl, Ferrocen, Xanthen, Imidazol, sowie kürzeren Alkanen, als auch der gängigen Aminoliganden, wie Aminosäuren, DMEDA, TMEDA in einer Katalysatorbeladung von 10.0-15.0 mol% untersucht. Die Variation der Basen umfasste Phosphate, Carbonante, ^{tert}Butanolate und Fluoride. Zumeist wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet, aber auch Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, Acetonitril und Dimethylsulfoxid kamen zur Anwendung. Zudem wurde besonders bei der Verwendung von **29** auch die Reaktionstemperatur variiert, um die oxidative Addition an der Kohlenstoff-Iodbindung spezifisch zu adressieren. Dabei führte eine Verringerung der Reaktionstemperatur jedoch generell zu einem Einbruch des Umsatzes der fluorierten Aniline.

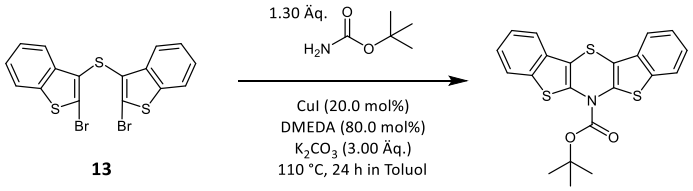
Weiterhin wurde die Synthese von *anti-anti-N*-Phenyl-BBTT über den vorangehenden Aufbau des *anti-anti*-6*H*-BBTT (**23**) als freies sekundäres Amin mit einer abschließenden *N*-Arylsubstitution analog zu beispielsweise Mayer konzeptioniert (Schema 30, Route 2).[17] Dabei präsentieren sich zwei Vorteile. Einerseits erfolgt die Funktionalisierung im letzten Schritt, was sich potentiell hinsichtlich der Ausbeutemaximierung bei gleichzeitiger Reduktion der Syntheseschritte beim Aufbau einer Substanzbibliothek positiv niederschlagen sollte. Weiterhin erfolgt die Generierung des *anti-anti*-6*H*-BBTT (**23**) als Grundsystem aller bereits bekannten *anti-anti*-BBTT. Dieses stellt eine höchst interessante Zwischenstufe dar, die selbst charakterisiert werden sollte. Zudem könnten über diese Syntheseroute

ebenfalls die Grundsysteme der andere Regioisomere der BBTT, sowie der strukturverwandten DTT generiert werden, die alle interessante Ziel- und Zwischenprodukte darstellen.



Schema 30: Konzeption der Synthese von *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT (**9**) (Route 2: A) Ullmann-Kupplung und B) Buchwald-Hartwig- oder Ullmann-Kupplung).

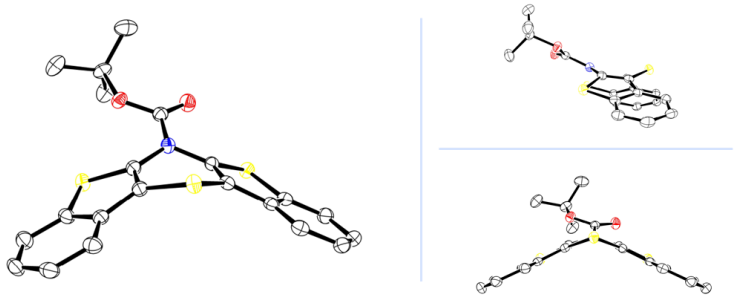
In Anlehnung an literaturbekannte Methoden für die Synthese von Dithienopyrrolen (DTP) nach Bäuerle sollte die Synthese des *anti-anti*-6*H*-BBTT (**23**) durch eine kupferkatalysierte Ullmann-Kupplung von Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**13**) mit *N*-^{tert}Butylcarbamat oder Benzamid als Ammoniakanaloga durchgeführt werden.[134] Mittels des *N*-^{tert}Butylcarbamats erfolgte die Generierung des *anti-anti-N*-Boc-BBTT (**34**), wohingegen die Synthese mit Benzamid nicht erfolgreich war.[134]



13 **34** / 8 %

Schema 31: Synthese des *anti-anti*-Boc-BBTT (**34**).

Die Identität von **34** wurde ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen (Abbildung 101).



anti-anti-N-Boc-BBTT (**34**)

Abbildung 101: Kristallstruktur des *anti-anti-N*-Boc-BBTT (**34**) in seiner respektiven asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt, wobei alle Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet sind.

Eine anschließende Entschützung des *anti-anti-N*-Boc-BBTT (**34**) zum *anti-anti*-6*H*-BBTT (**23**) wurde nachfolgend angestrebt. Dabei wurden aufgrund der anzunehmend geringen Stabilität dieses alle

Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre mit trockenen und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt, auch wenn dies oft nicht standardmäßig gemäß der Literatur nötig ist. Nach Bäuerle erfolgt die Entschützung der *N*-Boc-DTP mit Kaliumcarbonat (3.00 Äq.) in Methanol bei Raumtemperatur über 24 h. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wurde für **34** keine Entschützung festgestellt, sondern einzig **34** zurückgewonnen. Eine klassische Entschützung der *N*-Boc-Schutzgruppe unter sauren Bedingungen, in diesem Falle 1 M Salzsäure, führte zur Zersetzung von **34**. Dies erfolgte ebenso beim Versuch einer thermischen Entschützung bei ≥ 110 °C in Wasser. Eine Adaption von Route 1 wurde somit ebenso verworfen.

7.2 Kristallographische Daten

Tabelle 79: Zusammenfassung der kristallographischen Daten der Sulfoxide der BBTT **4c**-**6c**.

Parameter	**Sulfoxide der BBTT**		
	syn-syn (**4c**)	*syn-anti* (**5c**)	*anti-anti* (**6c**)
Summenformel	$C_{22}H_{12}FNOS_3$	$C_{22}H_{12}FNOS_3$	$C_{22}H_{12}FNOS_3$
Molekulargewicht / g mol^{-1}	421.51	421.51	421.51
Form und Farbe des Kristalls	Block, gelb	Block, farblos	Block, gelb
Größe / mm^3	0.18 × 0.13 × 0.09	0.22 × 0.16 × 0.12	0.2 × 0.2 × 0.2
Temperatur / K	140	140	140
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterparameter / Å	a [Å] 7.5524(8) α [°] 90	a [Å] 9.292(2) α [°] 110.831(8)	a [Å] 9.230(2) α [°] 70.841(10)
	b [Å] 16.2549(17) β [°] 93.784(4)	b [Å] 9.655(2) β [°] 96.953(9)	b [Å] 9.898(2) β [°] 67.067(9)
	c [Å] 14.5530(16) γ [°] 90	c [Å] 11.191(2) γ [°] 103.530(11)	c [Å] 11.506(3) γ [°] 79.341(9)
Volumen der Elementarzelle / Å^3	1782.7(3)	889.0(3)	912.4(4)
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	2	2
Berechnete Dichte / g ml^{-1}	1.571	1.575	1.534
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	0.440	0.441	0.430
F (000)	864	432	432
Messbereich θ / °	2.51-30.84	2.77-44.65	2.52-46.10
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10	-15 ≤ h ≤ 15	-14 ≤ h ≤ 17
	-23 ≤ k ≤ 23	-16 ≤ k ≤ 16	-19 ≤ k ≤ 18

	-20 ≤ l ≤ 20	-18 ≤ l ≤ 18	-21 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	38067	28679	46624
Unabhängige Reflexe	5437	8639	13562
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	4713	6940	11798
Finaler R-Wert (I>2σ(I))[1]	0.0381	0.0600	0.0311
	0.1016	0.1823	0.0885
R-Wert (gesamte Daten)[1]	0.0446	0.0720	0.0370
	0.1078	0.2009	0.0937
Vollständigkeit	0.999	0.994	0.996
Unabh. Reflexe/ Einschränk./Parameter	5437/0/253	8639/0/253	13562/0/253
Güte des *fits* von F^2 [2]	1.031	1.090	1.034

Tabelle 80: Zusammenfassung der kristallographischen Daten der Verbindungen **9bg**, **26**, **32** und **34**.

Parameter	**9bg**	**26**	**32**	**34**
Summenformel	$C_{24}H_{14}ClNS_3$	$C_{22}H_{12}FNS_2$	$C_{22}H_{14}FNS_2$	$C_{21}H_{17}NO_2S_3$
Molekulargewicht / g mol^{-1}	448.01	373.04	375.48	411.55
Form und Farbe des Kristalls	Platten, gelb	Nadeln, gelb	Block, gelb	Nadeln, farblos
Größe / mm^3	0.23 × 0.15 × 0.03	0.4 × 0.1 × 0.1	0.19 × 0.14 × 0.1	0.26 × 0.07 × 0.05
Temperatur / K	150	140	100	150
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	*Pccn*	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Gitterparameter / Å	a [Å] 27.7637(6) α [°] 90	a [Å] 8.1234(11) α [°] 104.336(5)	a [Å] 10.6559(2) α [°] 90	a [Å] 5.78570(10) α [°] 90
	b [Å] 17.9135(3) β [°] 90	b [Å] 11.8811(16) β [°] 90.771(6)	b [Å] 7.70500(10) β [°] 97.5270(10)	b [Å] 18.3271(4) β [°] 98.523(2)
	c [Å] 8.0118(2) γ [°] 90	c [Å] 17.482(2) γ [°] 90.607(5)	c [Å] 21.4125(3) γ [°] 90	c [Å] 17.8646(3) γ [°] 90
Volumen der Elementarzelle / $Å^3$	3984.63(15)	1634.4(4)	1742.90(5)	1873.35(6)
Anzahl der Formeleinheiten Z	8	2	4	4
Berechnete Dichte / g ml^{-1}	1.494	1.514	1.431	1.459
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	4.716	0.341	2.891	3.756
F (000)	1840	764	776	856
Messbereich $\boldsymbol{\theta}$ / °	3.0060-76.2730	3.05-27.10	4.1490-76.7760	3.4520-75.9890

Indexgrenzen	-34 ≤ h ≤ 35	-9 ≤ h ≤ 9	-12 ≤ h ≤ 13	-7 ≤ h ≤ 6
	-16 ≤ k ≤ 22	-14 ≤ k ≤ 14	-7 ≤ k ≤ 9	-23 ≤ k ≤ 22
	-10 ≤ l ≤ 9	-20 ≤ l ≤ 18	-26 ≤ l ≤ 26	-22 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	37677	20614	12765	17055
Unabhängige Reflexe	4119	5898	3421	3744
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	3522	4586	3207	3198
Finaler R-Wert (I>2σ(I))[1]	0.0449	0.0767	0.0313	0.0477
	0.1142	0.2186	0.0797	0.1283
R-Wert (gesamte Daten)[1]	0.0522	0.0955	0.0329	0.0552
	0.1189	0.2299	0.0808	0.1357
Vollständigkeit	1.000	0.963	0.999	0.993
Unabh. Reflexe/ Einschränk./Parameter	4119/60/344	5898/0/470	3421/173/317	3744/0/247
Güte des *fits* von F² [2]	1.029	1.087	1.048	1.053

[1] R1 = Σ||Fo|-|Fc||/Σ|Fo|; wR2 = [Σ[w(Fo2-Fc2)2/ Σ[(wFo2)2]]1/2; w = 1/[σ2(Fo2)+(aP)2+bP] mit P = (Fo2+2Fc2)/3
[2] GooF = S = [[Σw(Fo2-Fc2)2]/(m-n)]1/2. m = Anzahl der Reflexe. n = Anzahl der Parameter

7.3 Quantenchemische Berechnung der Redoxpotentiale

Die Berechnung der Redoxpotentiale $E_{0,ber}^{0/+1}$ als das DFT-berechnete erste Redoxpotential gegen Vakuum erfolgte nach zwei an die Literatur angelehnte Methoden.[112,113]

Methode 1:

Die entsprechende Methodik sowie die zugehörigen Daten sind bereits in der Supporting Information der Veröffentlichung mit dem Titel „Conformationally Enforced Planarization of Bis[1]benzo-thieno[1,4]thiazines: A Rational Design of Redox-Active Fluorophores with Increased Radical Cation Stability“ gegeben.

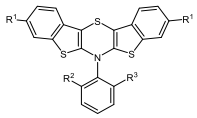
Methode 2:

$$E_{0,ber}^{0/+1} = \frac{\Delta G_{Redox}(Lsg)}{F} = \Delta G_{Redox}(Gas) + \Delta G_{Solv}(ox) - \Delta G_{Solv}(red)$$

Mit $\Delta G_{Redox}(Gas)$ = Differenz der freien Enthalpie der Oxidation in Gasphase, $\Delta G_{Solv}(ox)$ = Differenz der SCF-Energien der Gasphase und unter SMD-Variation des PCM als Lösungsmittelmodell der oxidierten Spezies als Radikalkation und $\Delta G_{Solv}(red)$ = Differenz der SCF-Energien der Gasphase und unter SMD-Variation des PCM als Lösungsmittelmodell der reduzierten Spezies als natives BBTT.

Wenn es zwei verschiedene *N-intra*-Konformere in Lösung gibt, wird das final verwendete Redoxpotential $E_{0,ber.}^{0/+1}$ berechnet, indem diese entsprechend ihrem berechneten prozentualen Anteil in Lösung gewichtet werden.

Tabelle 81: DFT-berechnetes erstes Redoxpotential $E_{0,ber}^{0/+1}$ vs. Vakuum der BBTT **8** und **9** ((u)B3LYP/6-311++G**, (SMD CH_2Cl_2))

	$\Delta G_{Redox}(Lsg)$ / kcal mol^{-1}	$\Delta G_{Redox}(Gas)$ / kcal mol^{-1}	$\Delta G_{Solv}(ox)$ / kcal mol^{-1}	$\Delta G_{Solv}(red)$ / kcal mol^{-1}	$E_{0,ber}^{0/+1}$ vs. Vakuum	$E_{0,ber}^{0/+1}$ vs. Vakuum (gewichtet)
$R^1 = R^2 = H$, $R^3 = CN$ (**8a**)	112.045	141.652	−52.1522	−22.5457	4.85885	4.81669
	110.517	141.155	−52.1522	−21.5148	4.79259	
$R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Cl$ (**8b**)	110.336	139.239	−49.1141	−20.2110	4.78475	4.77010
	109.134	138.437	−49.1141	−19.8110	4.73263	
$R^1 = R^2 = H$, $R^3 = F$ (**8c**)	110.833	140.044	−48.8098	−19.5985	4.80627	4.79808
	109.782	139.224	−48.8098	−19.3672	4.76070	
$R^1 = R^2 = R^3 = H$ (**7**)	108.592	138.227	−49.2050	−19.5694	4.70909	4.70909
$R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Me$ (**8d**)	108.607	137.813	−48.9374	−19.7315	4.70976	4.67205
	106.722	135.991	−48.9374	−19.6690	4.62803	
$R^1 = R^2 = H$, $R^3 = OMe$ (**8e**)	107.537	135.055	−48.0724	−20.5543	4.66336	4.65555
	107.074	134.603	−48.0724	−20.5440	4.64329	
$R^1 = H$, $R^2 = R^3 = CN$ (**9aa**)	112.971	143.330	−54.3789	−24.0196	4.89899	4.89899
$R^1 = H$, $R^2 = CN$, $R^3 = Cl$ (**9ab**)	111.632	141.305	−51.4918	−21.8189	4.84095	4.84345
	111.767	140.856	−51.4918	−22.4027	4.84678	
$R^1 = H$, $R^2 = CN$, $R^9 = F$ (**9ac**)	112.142	142.185	−51.3851	−21.3421	4.86305	4.89311
	113.300	142.581	−51.3851	−22.1040	4.91326	
$R^1 = H$, $R^2 = CN$, $R^3 = Me$ (**9ad**)	109.807	139.800	−51.8079	−21.8155	4.76181	4.78489
	110.767	139.980	−51.8079	−22.5952	4.80343	
$R^1 = H$, $R^2 = CN$, $R^3 = OMe$ (**9ae**)	109.634	137.882	−51.0450	−22.7968	4.75429	4.75838
	109.859	137.494	−51.0450	−23.4099	4.76403	
$R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Cl$ (**9bb**)	110.565	139.082	−48.7760	−20.2586	4.79467	4.79467
$R^1 = H$, $R^2 = Cl$, $R^3 = F$ (**9bc**)	111.664	140.228	−48.3928	−19.8285	4.84233	4.83452
	110.799	139.488	−48.3928	−19.7031	4.80480	

R^1 = H, R^2 = Cl, R^3 = Me (**9bd**)	109.854	138.412	−48.7891	−20.2310	4.76384	4.74321
	109.061	137.829	−48.7891	−20.0209	4.72942	
R^1 = H, R^2 = Cl, R^3 = OMe (**9be**)	108.683	135.691	−48.1067	−21.0991	4.71306	4.71671
	108.869	135.655	−48.1067	−21.3207	4.72112	
R^1 = R^2 = H, R^3 = F (**9cc**)	111.431	140.442	−48.1845	−19.1737	4.83222	4.83222
R^1 = H, R^2 = F, R^3 = Me (**9cd**)	Für dieses *N-intra*-Konformer **9cd** wurde kein Minimum auf der Potentialhyperfläche gefunden.					4.78916
	110.438	139.229	−48.4819	−19.6913	4.78916	
R^1 = H, R^2 = F, R^3 = OMe (**9ce**)	108.983	135.997	−47.6551	−20.6407	4.72605	4.72865
	109.082	136.222	−47.6551	−20.5158	4.73037	
R^1 = R^2 = H, R^3 = Me (**9dd**)	107.923	136.965	−48.6781	−19.6356	4.68009	4.68009
R^1 = H, R^2 = Me, R^3 = OMe (**9de**)	107.447	134.473	−47.661	−20.6355	4.65947	4.66755
	107.710	134.703	−47.661	−20.6676	4.67085	
R^1 = R^2 = H, R^3 = OMe (**9ee**)	106.824	132.113	−46.9857	−21.6973	4.63245	4.63245

7.4 NMR-Spektren

Die für die Charakterisierung benötigten Spektren sind für die BBTT **1c**, **2c** und **3c** sowie die zugehörigen Dikationensalze **1c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$, **2c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$ und **3c**$^{2+}$ 2 $SbCl_6^-$ bereits unter dem Titel „Radical cations and dications of bis[1]benzothieno[1,4]thiazine isomers“ veröffentlicht und der Supporting Information zu entnehmen. Gleiches gilt für die BBTT **7**, **8**, **9** und **22** unter dem Titel „Conformationally Enforced Planarization of Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines: A Rational Design of Redox-active Fluorophores with Increased Radical Cation Stability“.

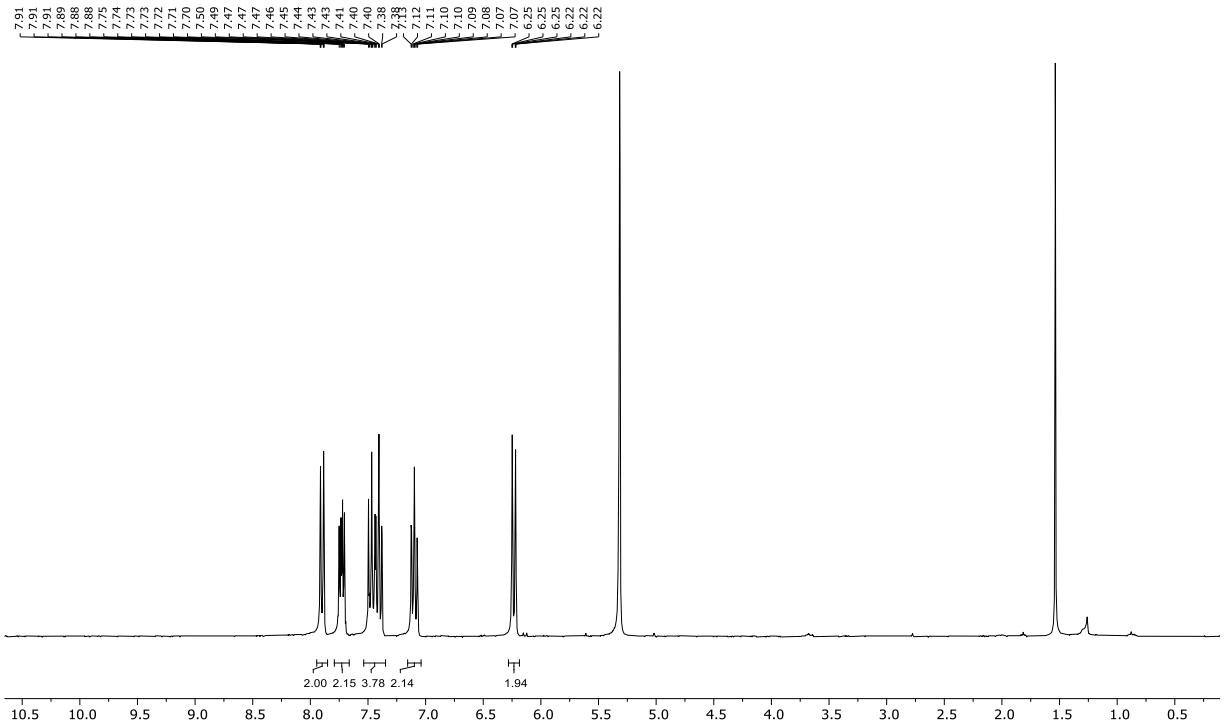


Abbildung 102: ^{1}H-NMR von 12-(4-Fluorphenyl)-12*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno[3,2-*e*][1,4]thiazin-6-oxid (**4c**) (aufgenommen in Dichlormethan-d_2, 300 MHz, 298 K).

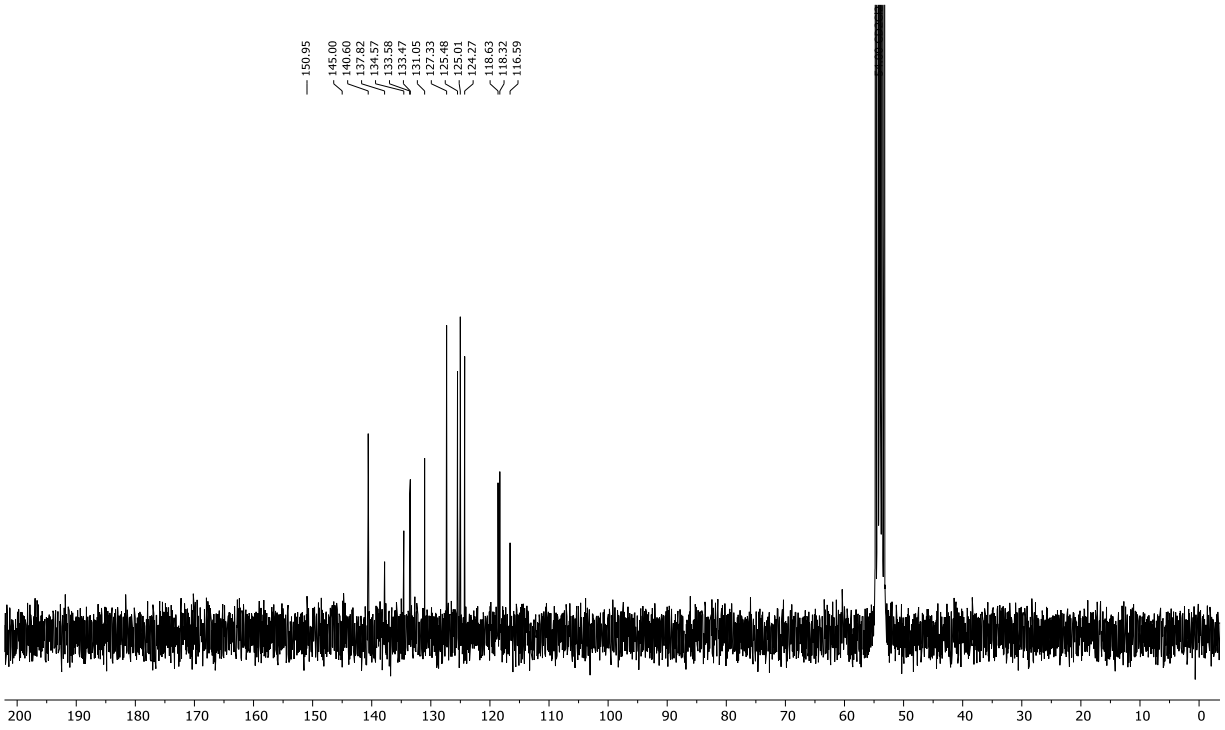


Abbildung 103: ^{13}C-{^{1}H}-NMR von 12-(4-Fluorphenyl)-12*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno[3,2-*e*][1,4]thiazin-6-oxid (**4c**) (aufgenommen in Dichlormethan-d_2, 75 MHz, 298 K).

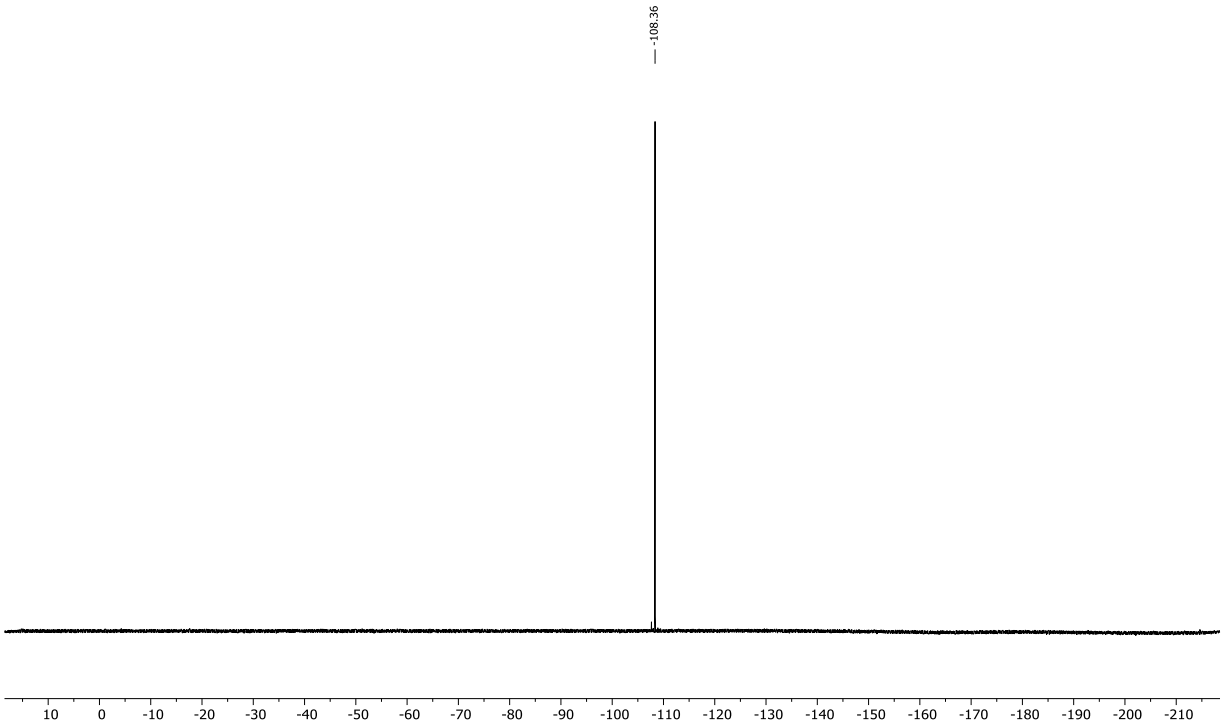


Abbildung 104: ^{19}F-{^{1}H}-NMR von 12-(4-Fluorphenyl)-12*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno[3,2-*e*][1,4]thiazin-6-oxid (**4c**) (aufgenommen in Dichlormethan-d_2, 282 MHz, 298 K).

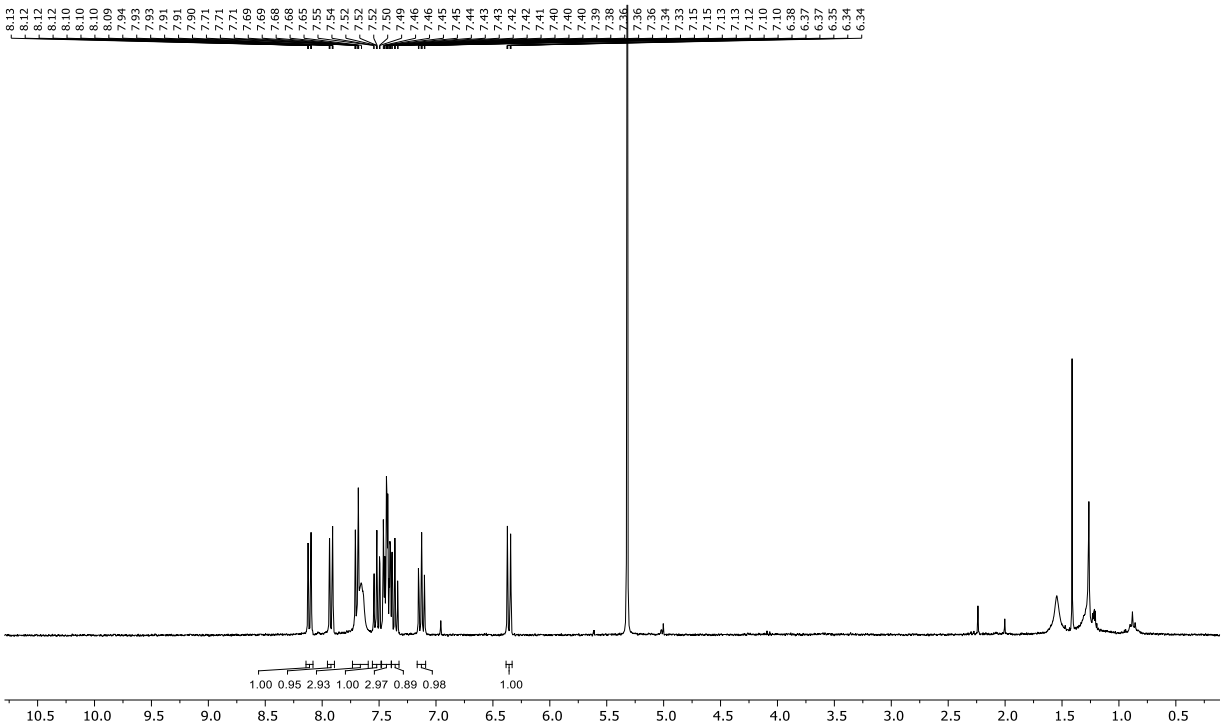


Abbildung 105: ^{1}H-NMR von 12-(4-Fluorphenyl)-12*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin-6-oxid (**5c**) (aufgenommen in Dichlormethan-d_2, 300 MHz, 298 K).

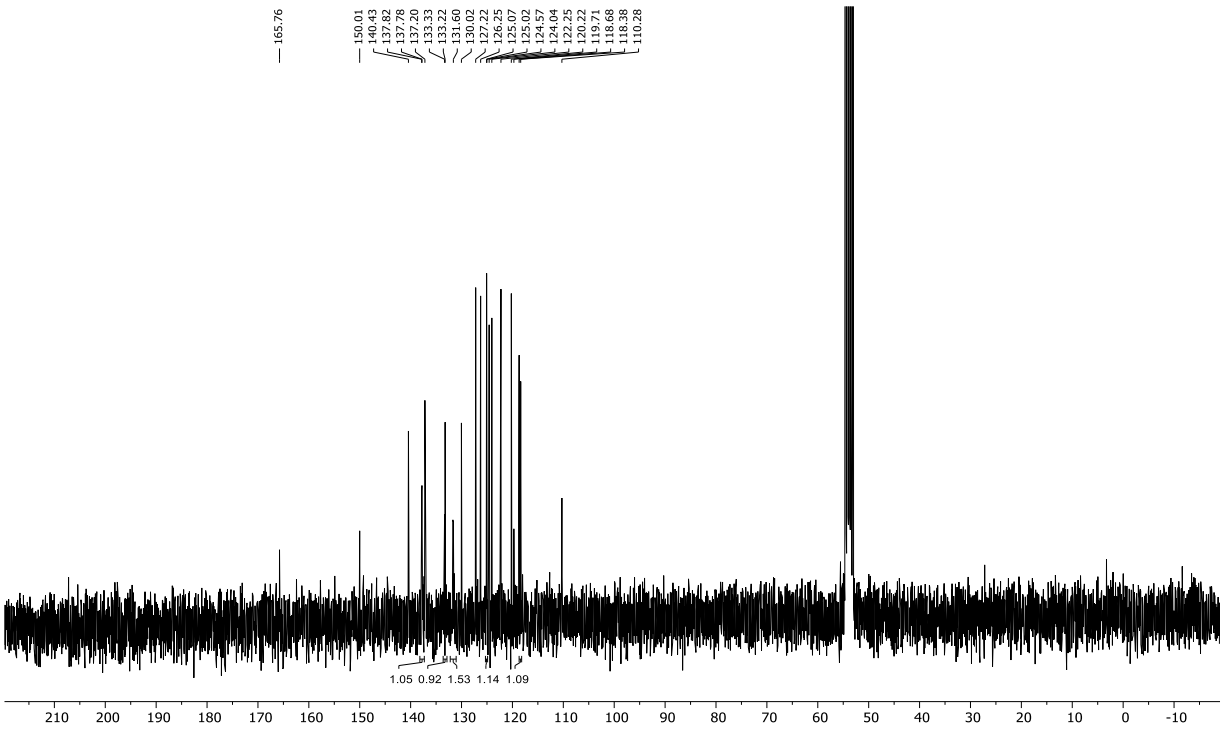


Abbildung 106: ^{13}C-{^{1}H}-NMR von 12-(4-Fluorphenyl)-12*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin-6-oxid (**5c**) (aufgenommen in Dichlormethan-d_2, 75 MHz, 298 K).

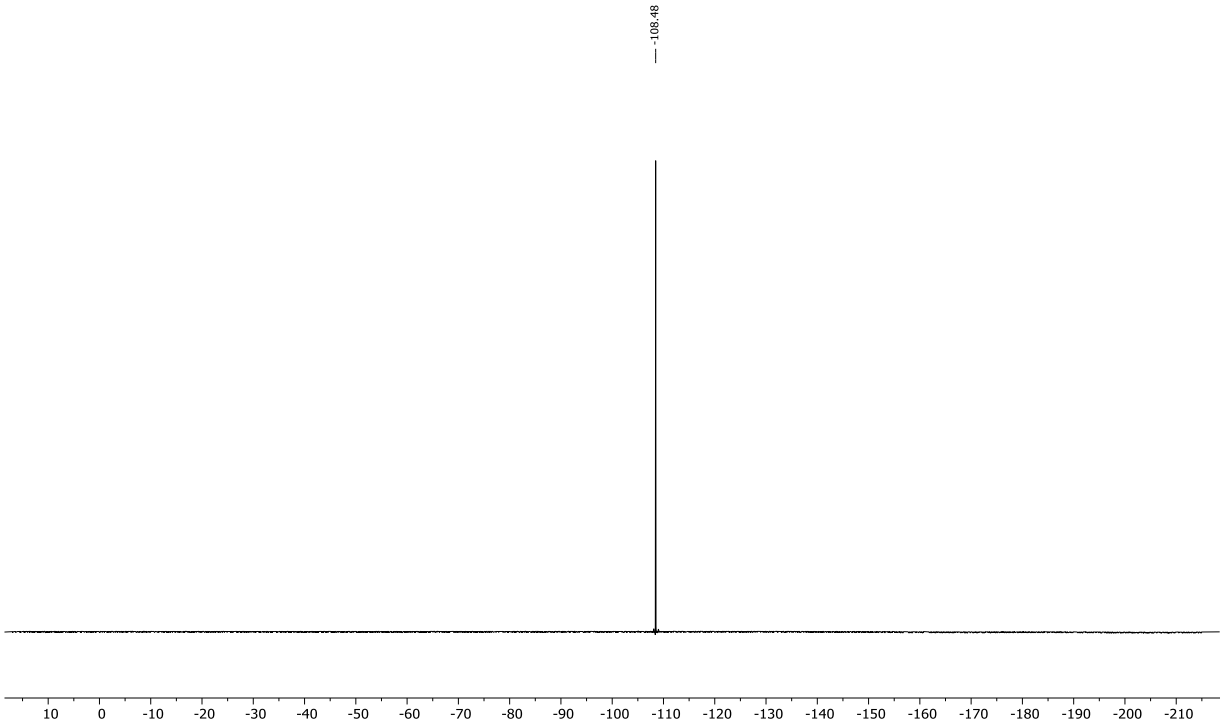


Abbildung 107: ^{19}F-{^{1}H}-NMR von 12-(4-Fluorphenyl)-12*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin-6-oxid (**5c**) (aufgenommen in Dichlormethan-d_2, 282 MHz, 298 K).

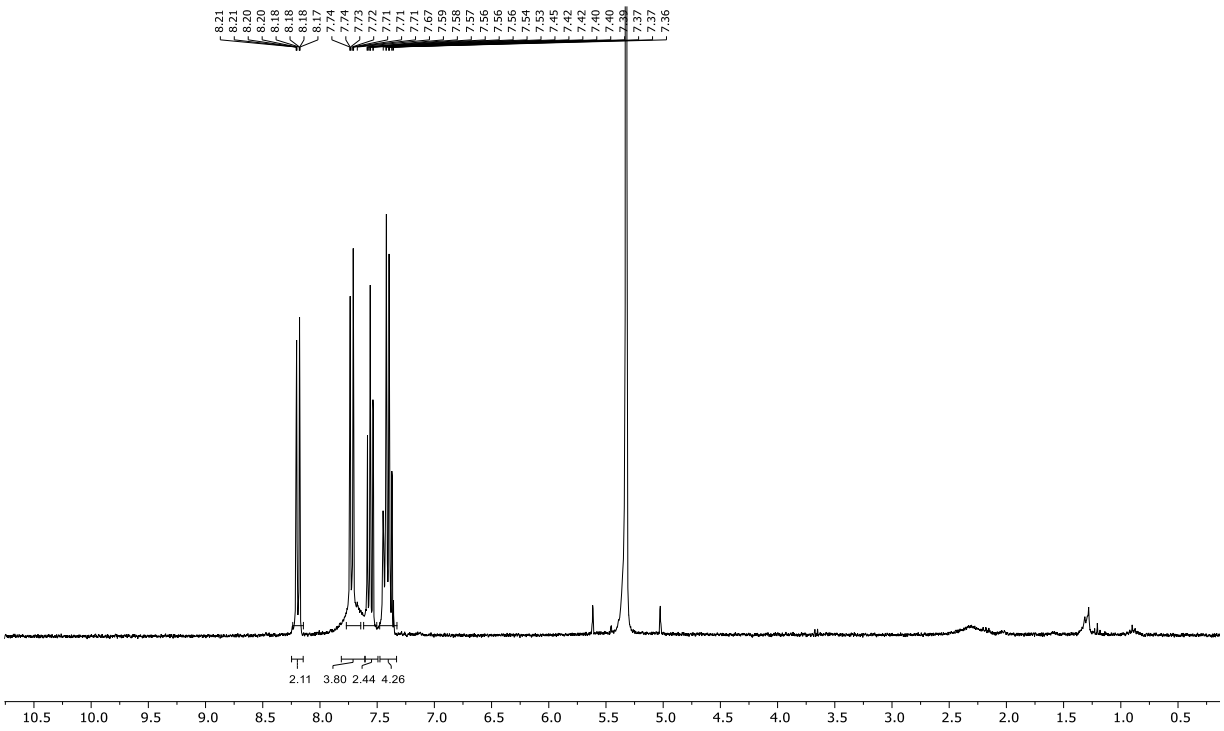


Abbildung 108: ^{1}H-NMR von 6-(4-Fluorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin-12-oxid (**6c**) (aufgenommen in Dichlormethan-d_2, 300 MHz, 298 K).

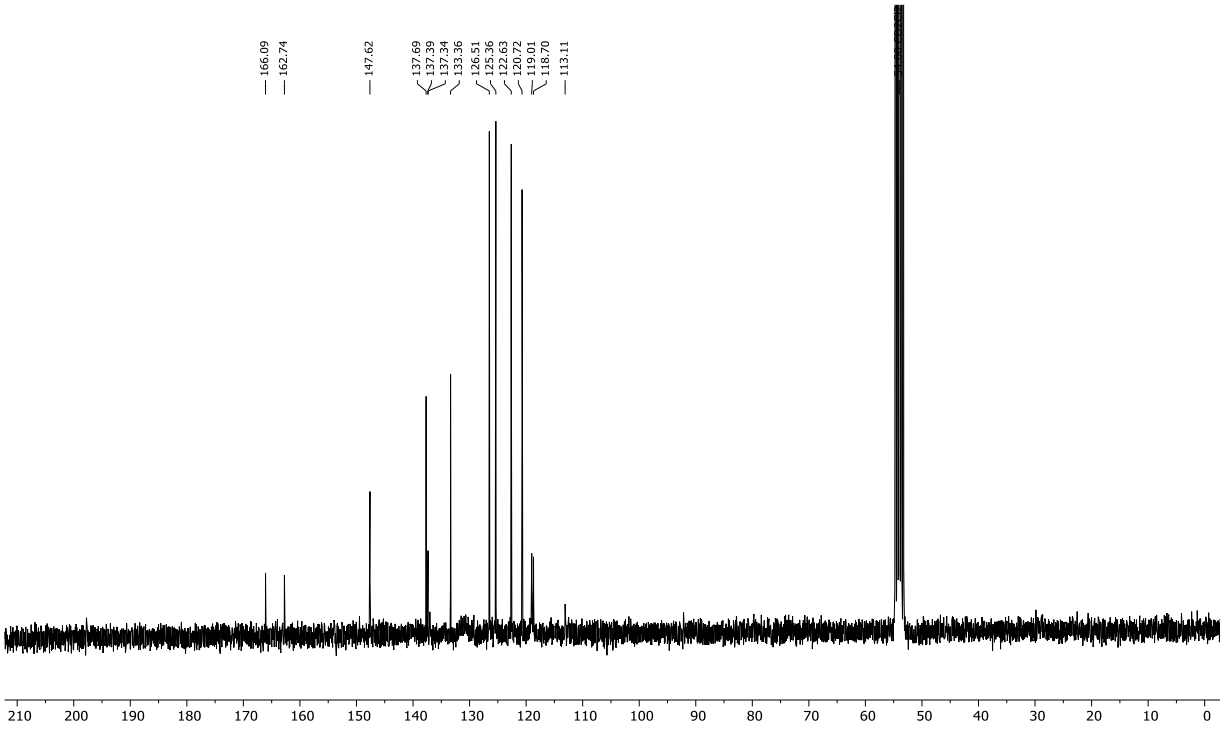


Abbildung 109: ^{13}C-{^{1}H}-NMR von 6-(4-Fluorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin-12-oxid (**6c**) (aufgenommen in Dichlormethan-d_2, 75 MHz, 298 K).

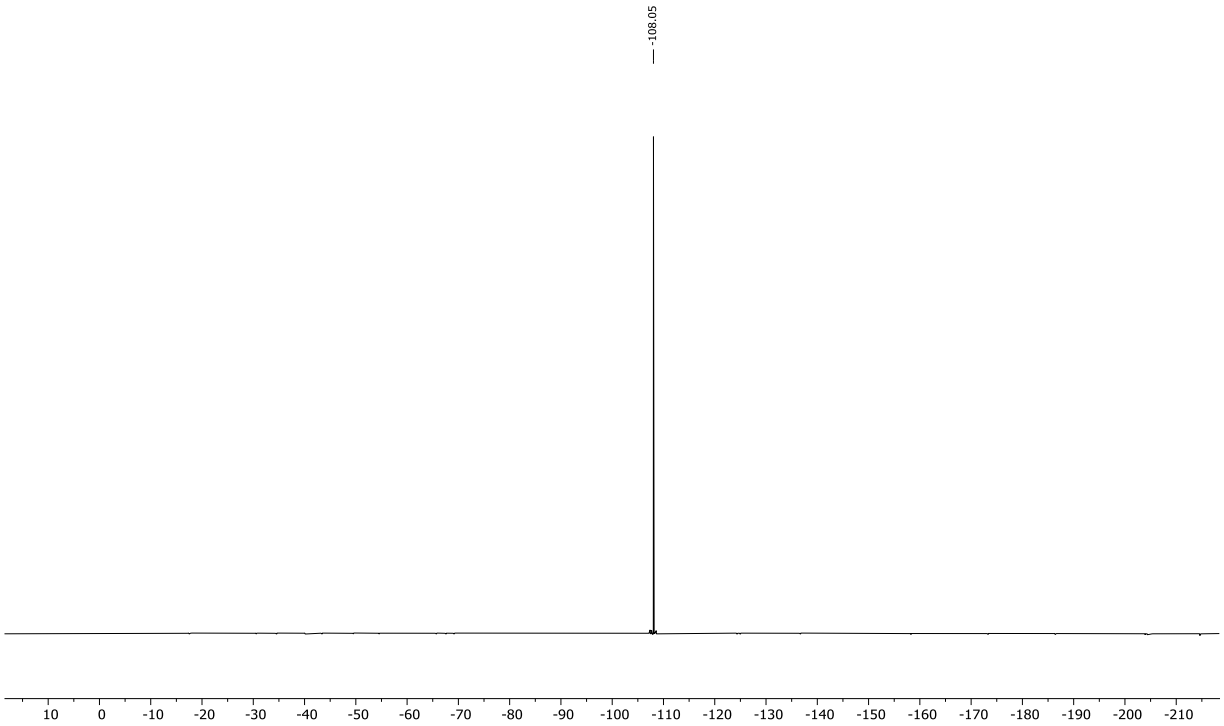


Abbildung 110: ^{19}F-{^{1}H}-NMR von 6-(4-Fluorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin-12-oxid (**6c**) (aufgenommen in Dichlormethan-d_2, 282 MHz, 298 K).

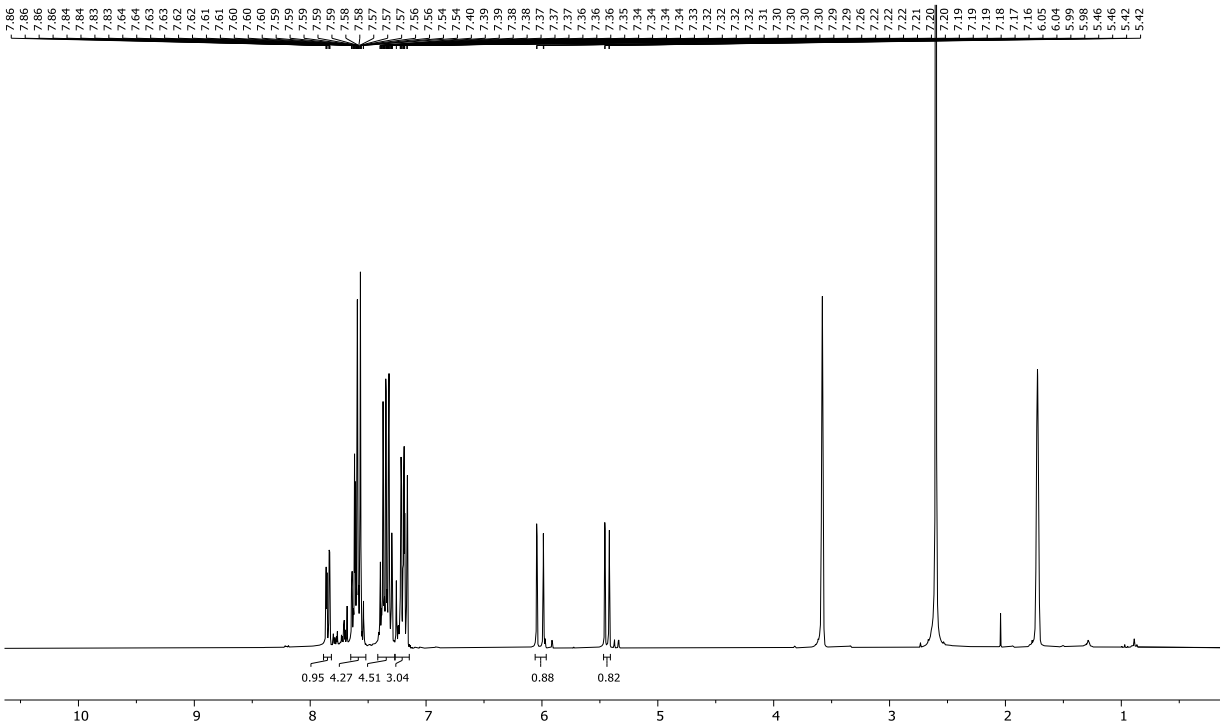


Abbildung 111: ^{1}H-NMR von 6-(2-Chlor-6-vinylphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (**9bg**) (aufgenommen in THF-d_8, 300 MHz, 298 K).

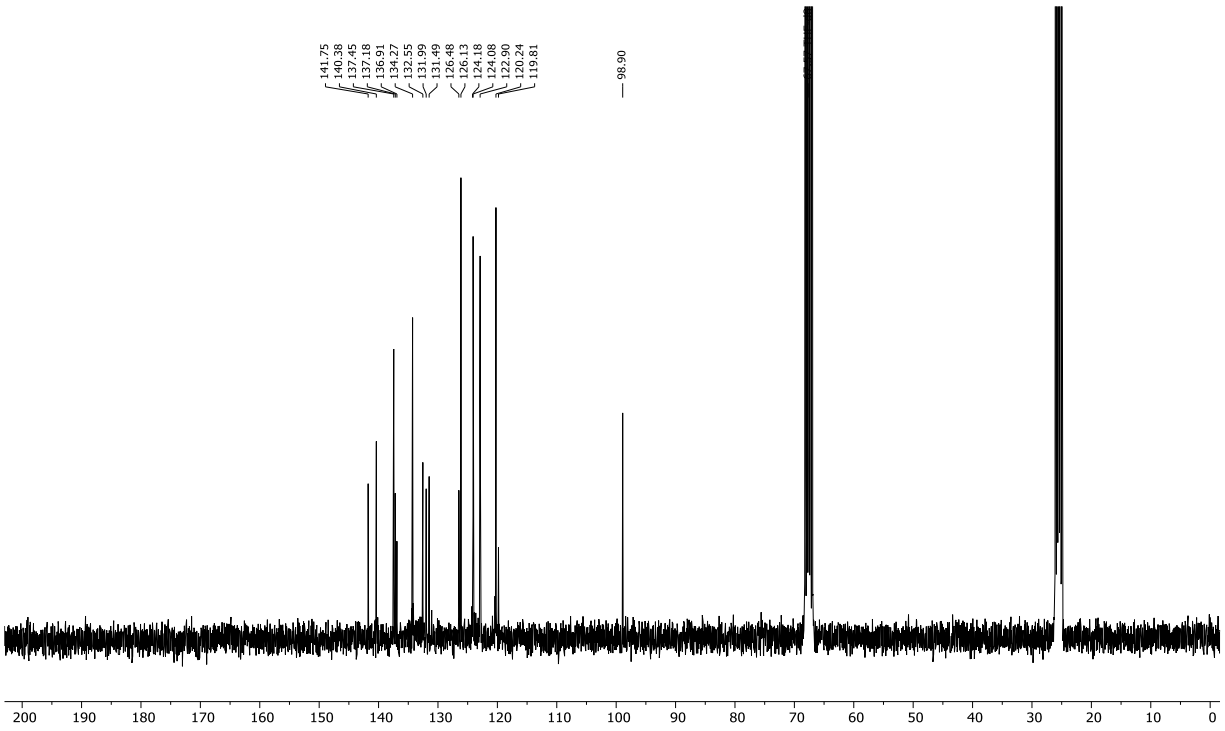


Abbildung 112: ^{13}C-{^{1}H}-NMR von 6-(2-Chlor-6-vinylphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazin (**9bg**) (aufgenommen in THF-d_8,75 MHz, 298 K).

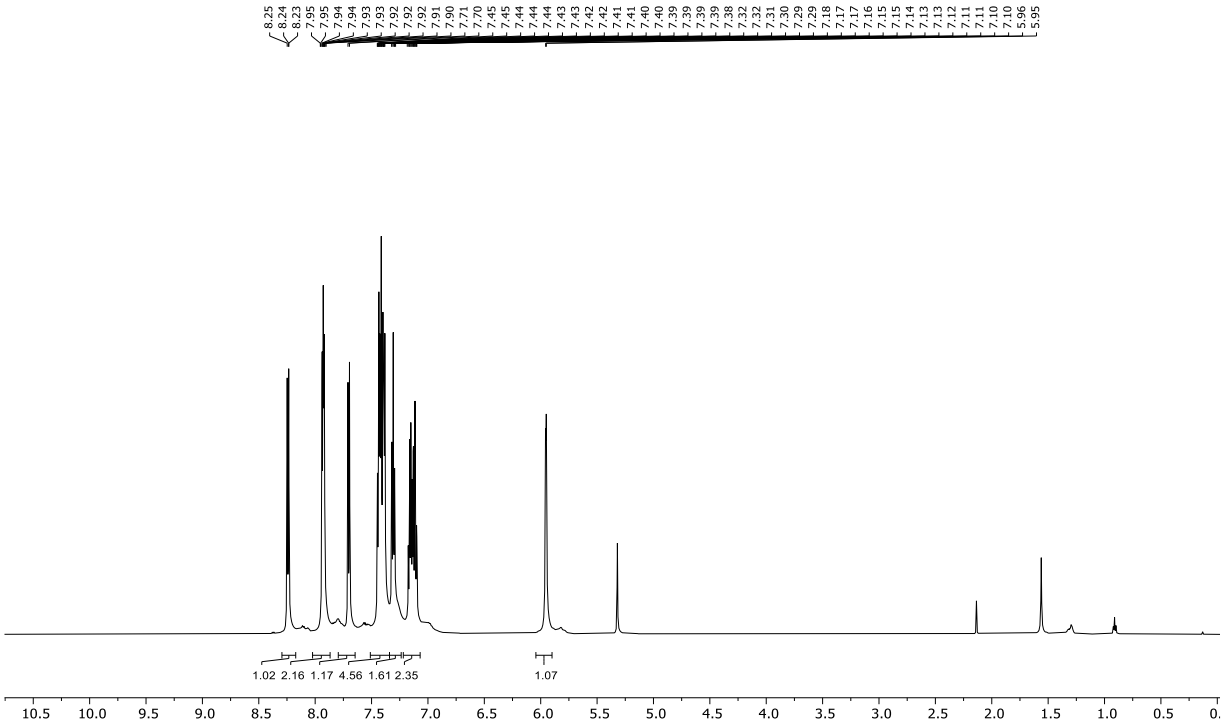


Abbildung 113: ^{1}H-NMR von 8-Fluor-9*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]thieno[3,2-*d*]benzo[4,5]thieno[3,2-*f*]azepin (**25**) (aufgenommen in Dichlormethan-d_2, 300 MHz, 298 K).

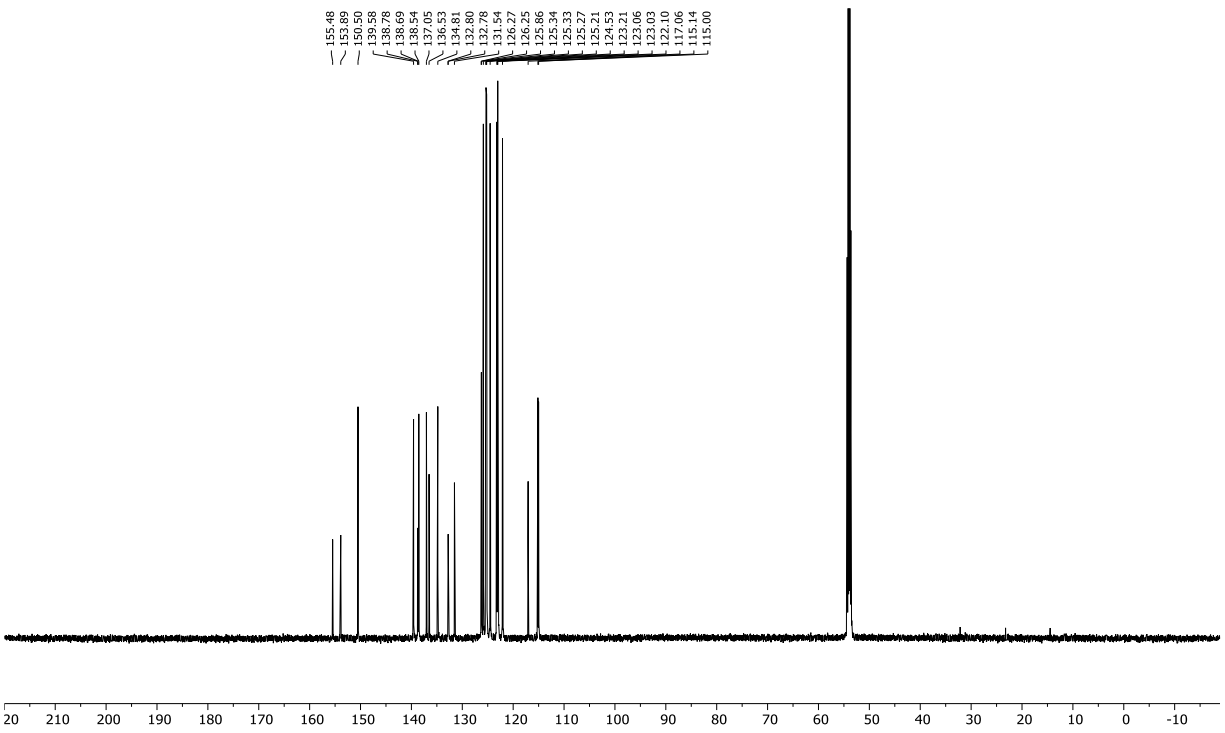


Abbildung 114: ^{13}C-{^{1}H}-NMR von 8-Fluor-9*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]thieno[3,2-*d*]benzo[4,5]thieno[3,2-*f*]azepin (**25**) (aufgenommen in Dichlormethan-d_2, 151 MHz, 298 K).

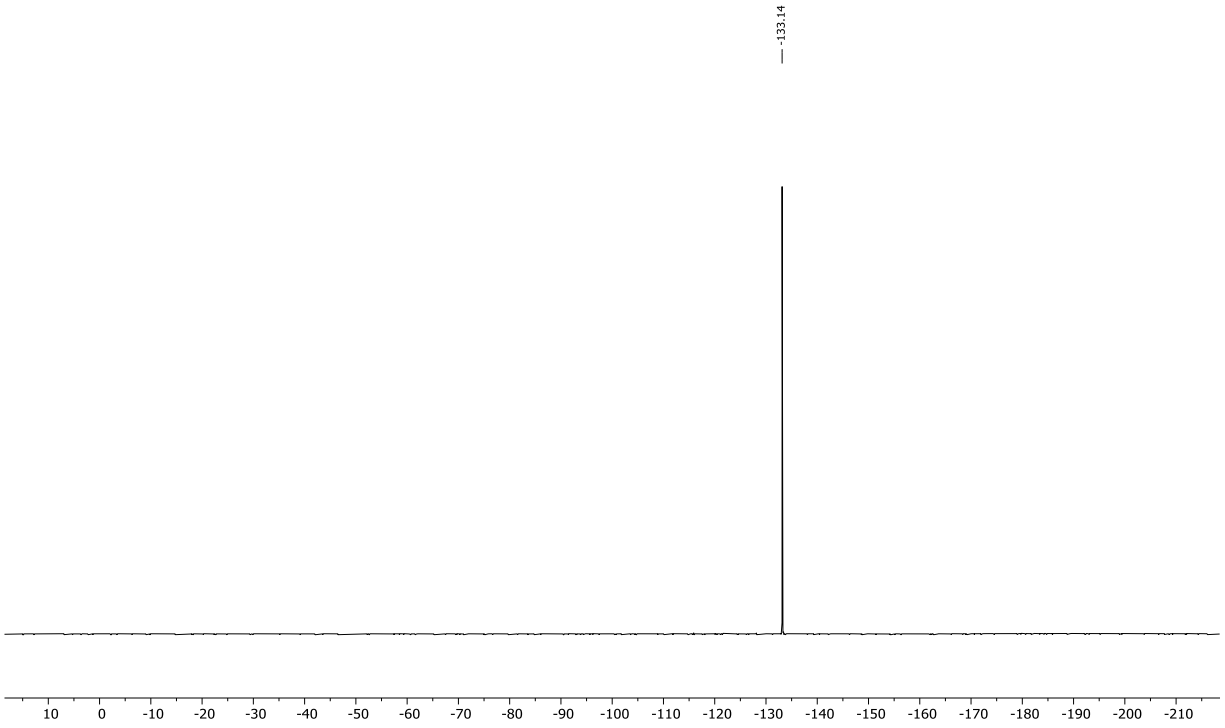


Abbildung 115: ^{19}F-{^{1}H}-NMR von 8-Fluor-9*H*-benzo[*b*]benzo[4,5]thieno[3,2-*d*]benzo[4,5]thieno[3,2-*f*]azepin (**25**) (aufgenommen in Dichlormethan-d_2, 565 MHz, 298 K).

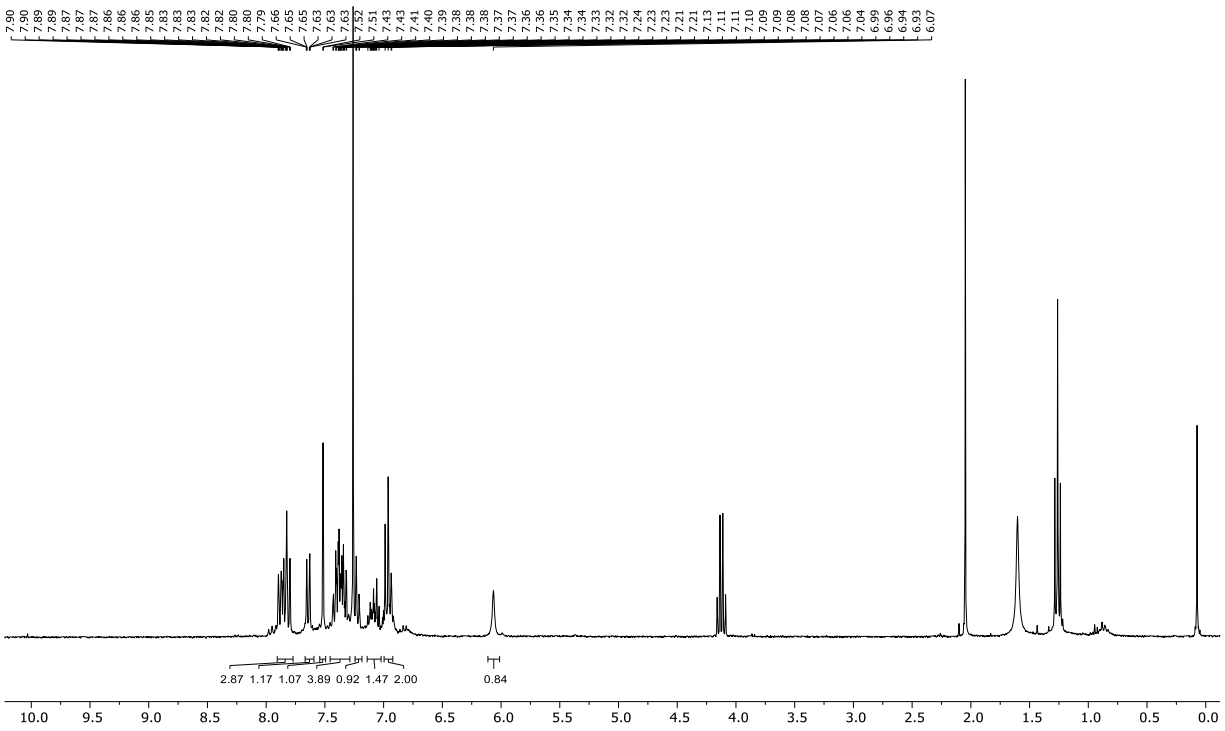


Abbildung 116: ^{1}H-NMR von *N*-(2,6-Difluorphenyl)-[2,3'-bibenzo[*b*]thiophen]-2'-amin (**26**) (aufgenommen in Chloroform-*d*, 300 MHz, 298 K).

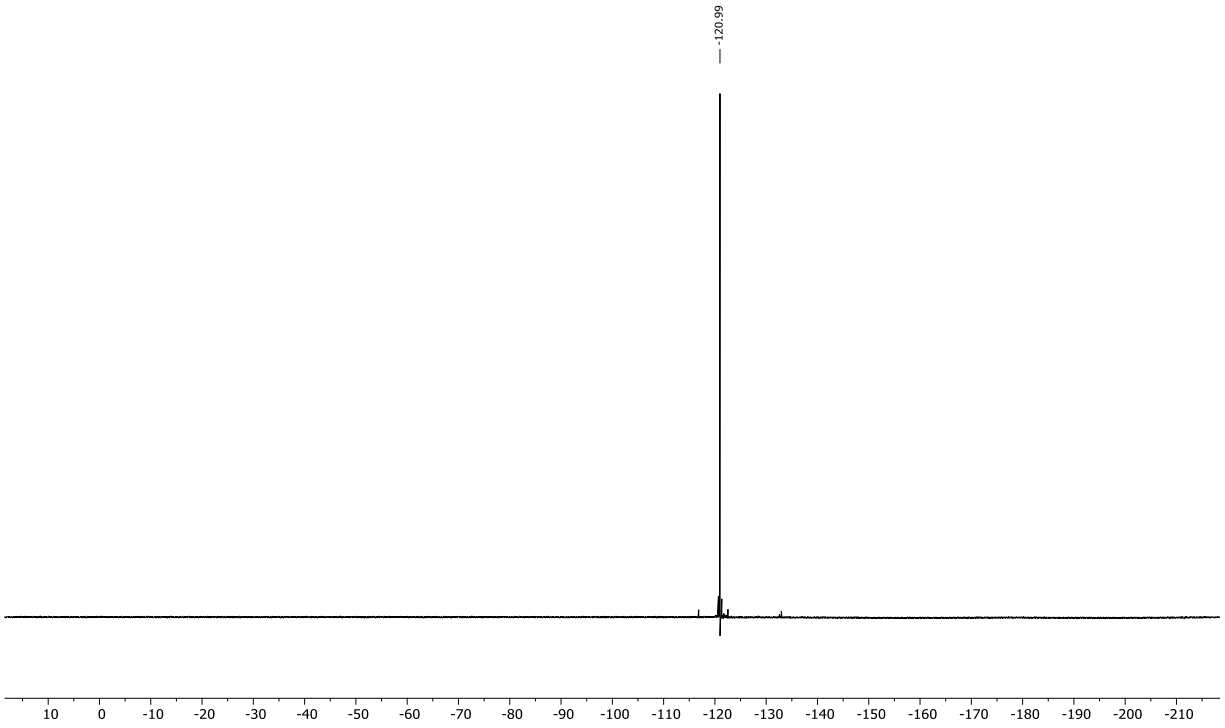


Abbildung 117: ^{19}F-{^{1}H}-NMR von *N*-(2,6-Difluorphenyl)-[2,3'-bibenzo[*b*]thiophen]-2'-amin (**26**) (aufgenommen in Chloroform-*d*, 282 MHz, 298 K).

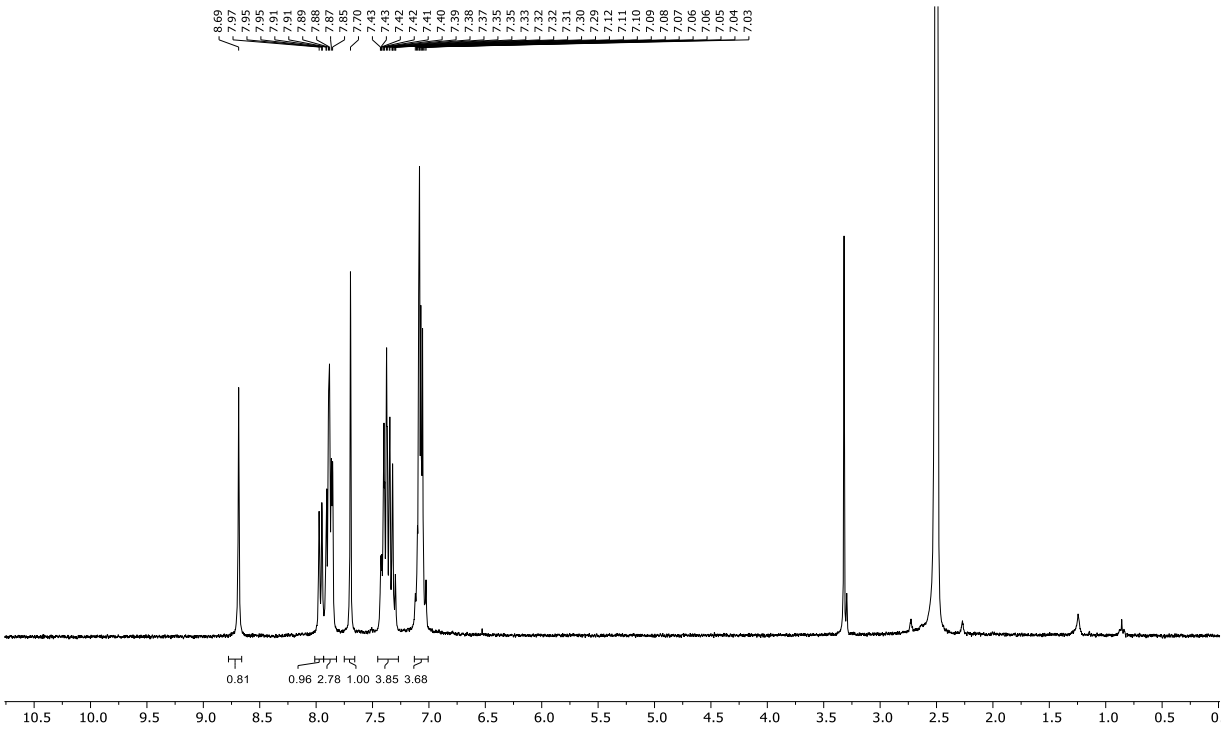


Abbildung 118: ^{1}H-NMR von *N*-(4-Fluorphenyl)-[2,3'-bibenzo[*b*]thiophen]-2'-amin (**31**) (aufgenommen in DMSO-d_6, 300 MHz, 298 K).

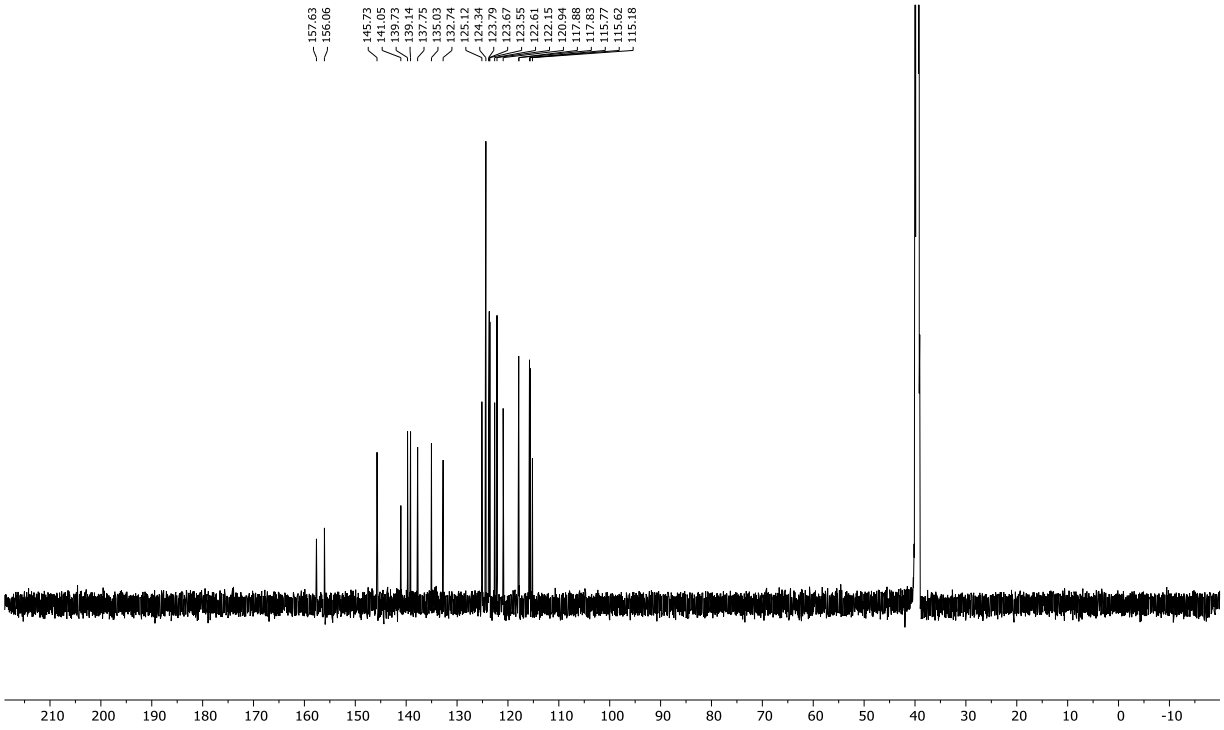


Abbildung 119: ^{13}C-{^{1}H}-NMR von *N*-(4-Fluorphenyl)-[2,3'-bibenzo[*b*]thiophen]-2'-amin (**31**) (aufgenommen in DMSO-d_6, 151 MHz, 298 K).

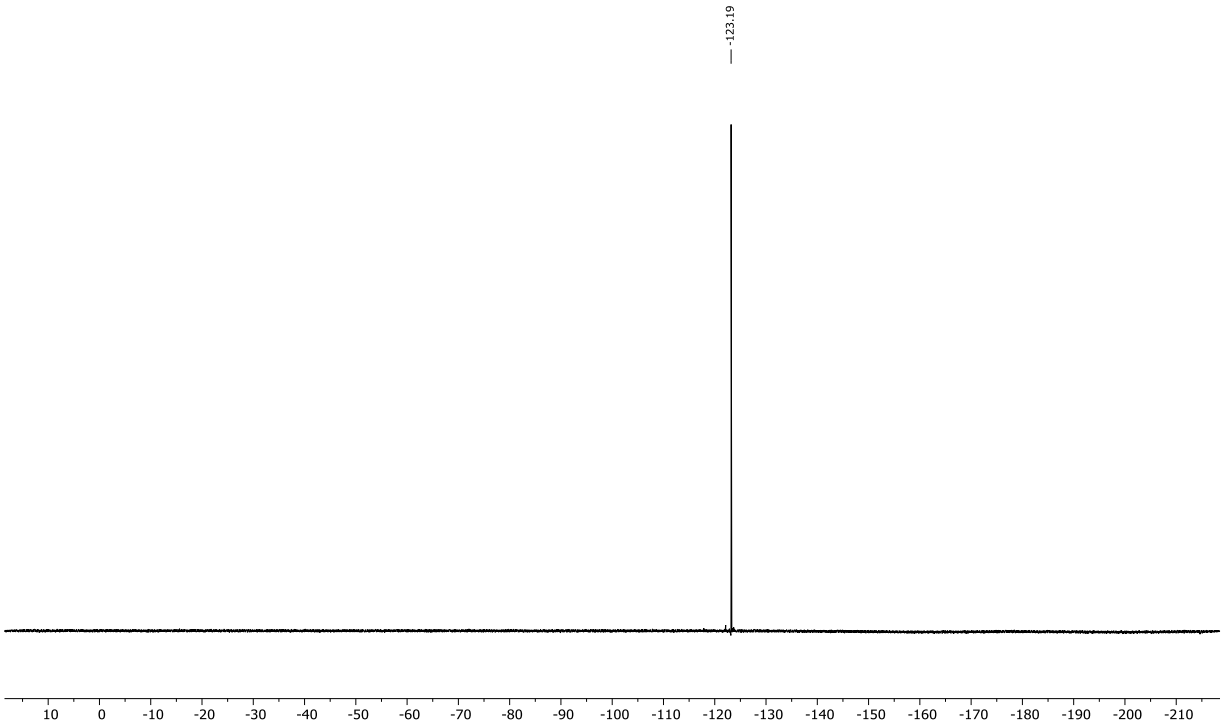


Abbildung 120: ^{19}F-{^{1}H}-NMR von *N*-(4-Fluorphenyl)-[2,3'-bibenzo[*b*]thiophen]-2'-amin (**31**) (aufgenommen in DMSO-d_6, 282 MHz, 298 K).

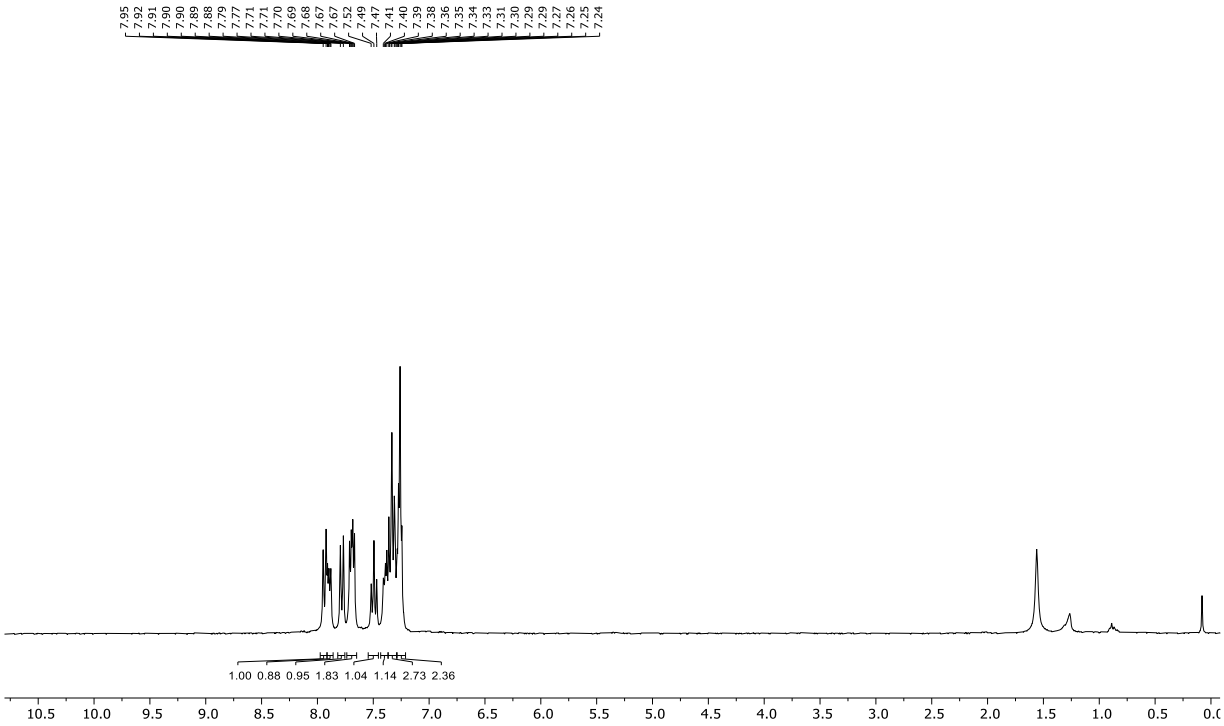


Abbildung 121: ^{1}H-NMR von 6-(4-Fluorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*d*]pyrrol (**32**) (aufgenommen in Chloroform-*d*, 600 MHz, 298 K).

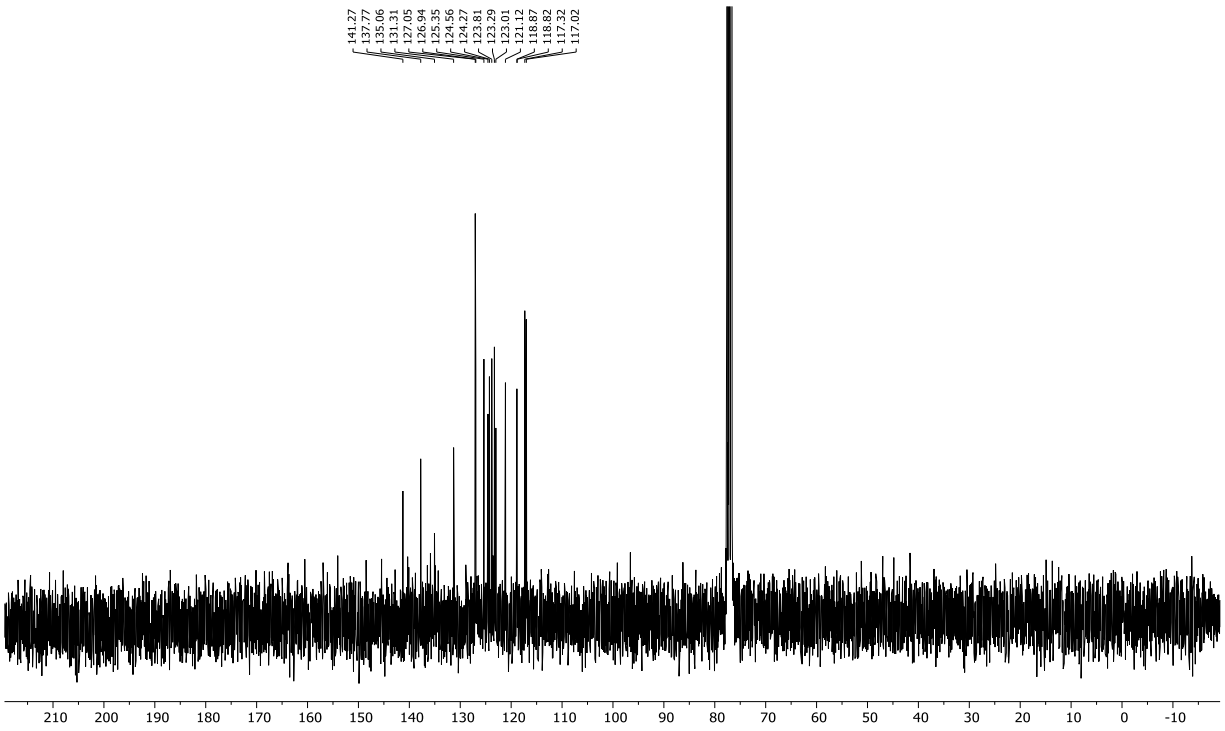


Abbildung 122: ^{13}C-{^{1}H}-NMR von 6-(4-Fluorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*d*]pyrrol (**32**) (aufgenommen in Chloroform-*d*, 151 MHz, 298 K).

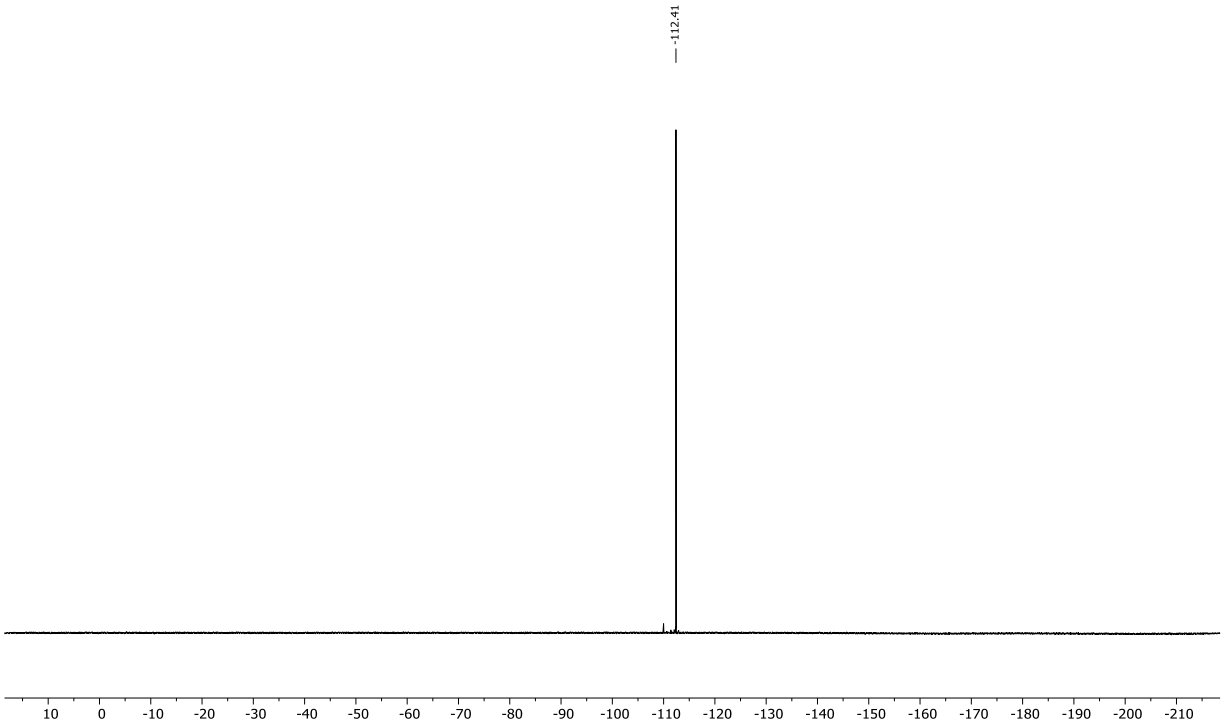


Abbildung 123: ^{19}F-{^{1}H}-NMR von 6-(4-Fluorphenyl)-6*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*d*]pyrrol (**32**) (aufgenommen in Chloroform-*d*, 282 MHz, 298 K).

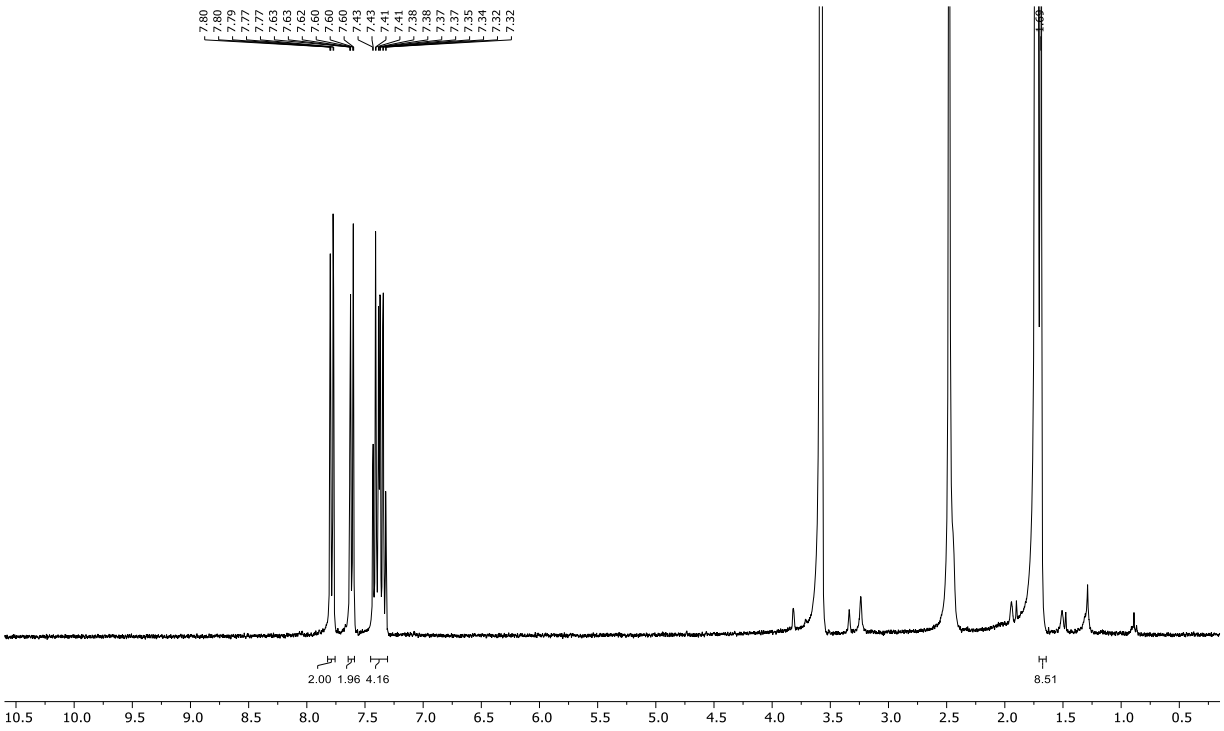


Abbildung 124: ^{1}H-NMR von *tert*-Butyl-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazine-6-carboxylat (**23**) (aufgenommen in THF-d_8, 300 MHz, 298 K).

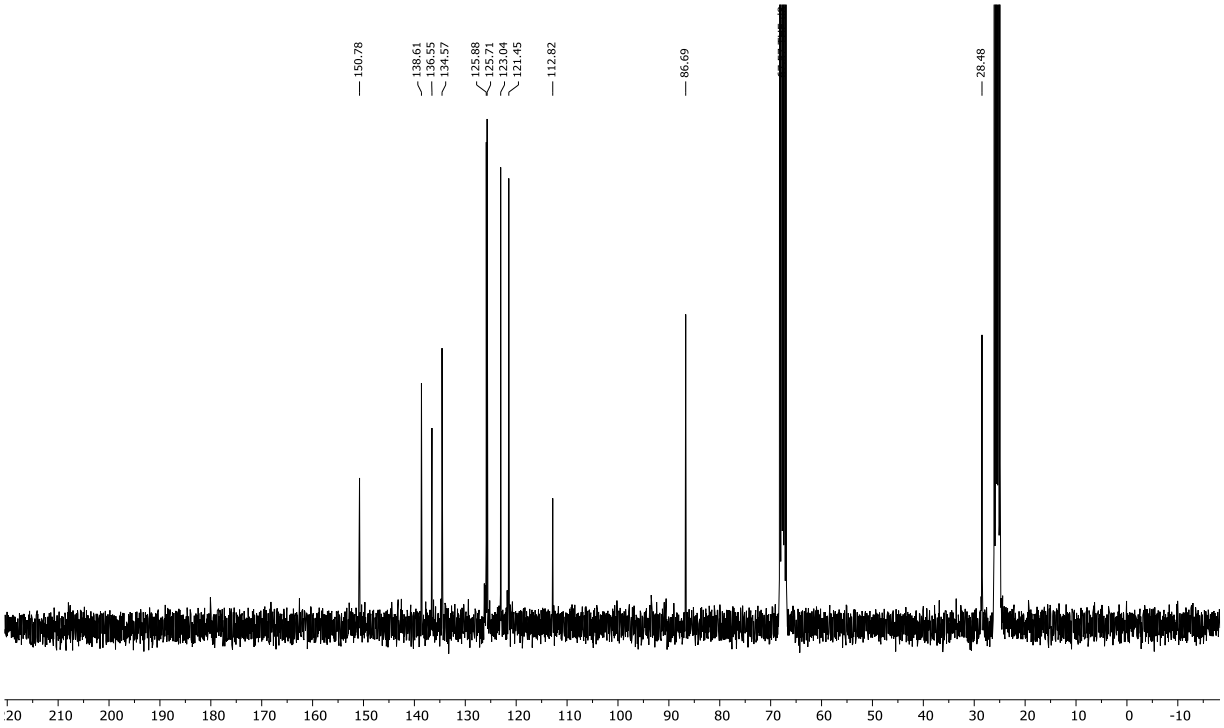


Abbildung 125: ^{13}C-{^{1}H}-NMR von *tert*-Butyl-6*H*-benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*e*][1,4]thiazine-6-carboxylat (**23**) (aufgenommen in THF-d_8, 75 MHz, 298 K).

8 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, um mich bei allen, die mich im Rahmen meiner Promotion in den letzten Jahren begleitet haben, für die großartige Zusammenarbeit, die wunderbare Unterstützung und viele andere schöne Momente zu bedanken.

Insbesondere möchte ich zuerst meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Thomas J. J. Müller, herzlich danken, mich Teil seines Arbeitskreises werden zu lassen. Sein Vertrauen in mich, die herausfordernde Themenstellung und der wissenschaftliche Austausch hat mich stets gefordert und gefördert. Ich werde immer freudig auf meine Promotionszeit zurückschauen.

Auch Herrn PD Dr. Klaus Schaper gilt mein besonderer Dank. Du hast viele Kaffeepausen mit einer neuen, oder bereits bekannten, Geschichte unterhalten. Auch hast du stets dafür gesorgt, dass immer Nervennahrung in Form von Süßigkeiten vorhanden war. Deine Rolle als gute Fee an Nikolaus, Ostern und Valentinstag etc. und als Koch beim Knödelessen wurde immer geschätzt. Außerdem danke ich dir dafür, dass du immer ein offenes Ohr für wissenschaftliche Fragestellungen hattest, sowie, dass du mein Zweitgutachten übernimmst.

Und auch Dr. Stefan Beutner möchte ich an dieser Stelle danken. Als mein persönlicher Teamkapitän beim jährlichen Weihnachtsquiz war es mir immer eine Freude, auch wenn wir nie gewonnen haben.

Zudem gilt mein außerordentlicher Dank der Jürgen Manchot Stiftung, die mich drei Jahre lang durch ihr Promotionsstipendium gefördert hat und mir damit die Möglichkeit gegebenen hat meine Themenstellung tiefgehend zu erforschen.

Natürlich gilt mein Dank ebenso meinen engsten Kolleg*innen, genauer gesagt meiner Labortruppe, mit der ich jeden Tag im Labor verbringen durfte. Ich danke euch für die wunderbare Zeit und die großartige Zusammenarbeit. Euer Einsatz und eure Unterstützung haben die Arbeit nicht nur produktiv durch den wissenschaftlichen Austausch vorangebracht, sondern auch für unglaublich unterhaltsame, nie langweilige Arbeitstage gesorgt. Ich werde mich immer gern an unser mit Liebe künstlerisch eingerichtetes Labor, unsere Laborplaylists zur musikalischen Untermalung und das gute und witzige Miteinander erinnern.
Liebe Regina, danke, dass ich stets, zu jeder Tages- und Nachtzeit, auf dich zählen durfte, sowohl mit fachlichen Fragen als auch mit privaten Angelegenheiten. Danke, dass du mit mir zusammen die Betreuung der Cyclovoltammetrie als Dream Team übernommen hast. Ich hätte mir niemanden besseren wünschen können.

Lieber Lysander, unser Hahn im Korb, auch dir gilt mein Dank. Dein Talent, Abzugsscheiben zu zerstören, ist fast so bemerkenswert wie deine Fähigkeit, für jede Frage eine Antwort zu haben. Du bist unser wandelndes Laborlexikon für alle chemischen Probleme.

Und zuletzt gilt mein Dank ebenso Oliver, unserem Neuzugang im Labor, mit dem ich mir nur kurz das Labor teilen durfte. Du sorgst dafür, dass es nie still bleibt, sei es durch deine eigenen Geschichten oder auch dein stets offenes Ohr. Dank deiner Themenstellung, wird der unterschwellige, muffige Geruch von Thiophenverbindungen auch nach meinem Weggang weiterhin im Labor präsent sein.

Zu guter Letzt möchte ich meinem Bachelorkandidaten, M. Sc. Patrick Kuhn, danken. Dein Engagement, deine schnelle Auffassungsgabe und dein Fleiß waren mir eine große Hilfe.

Mein Dank gilt außerdem allen wechselnden Teilnehmer*innen der allmorgendlichen Kaffeerunde. Egal, ob es ums morgendliche Energietanken in schweigsamer Stille oder doch einen geselligen Kaffeeklatsch ging – ihr habt selbst den schlechtesten Kaffee trinkbar gemacht.

Ein großes Dankeschön geht auch an alle nicht namentlich genannten Mitglieder des Arbeitskreises, die alten Hasen, die es vor mir geschafft haben, aber auch allen jetzigen Mitgliedern des AK Müller und AK Schaper. Ihr habt es geschafft, dass wir zusammen nicht nur die Herausforderungen der Coronazeit gemeistert haben, sondern auch darüber hinaus stets eine großartige Zeit hatten. Danke für die wiederholten Denkanstöße, die fachliche Unterstützung und das ausgezeichnete Arbeitsklima innerhalb und außerhalb des Labors. Danke, dass die Spieleabende, Pokerabende, Filmabende, das regelmäßige sommerliche Grillen, der ein oder andere Wein oder Aperol Spritz zum Feierabend meine Promotionszeit begleiten durften.

Ein besonderer Dank geht an Frau Heidi Webers und Herrn Michael Webers, das Team für die Lösung alle Probleme. Michael, der kompetente Bastler, dem keine Reparatur unmöglich scheint, und Heidi, die zusammen mit der fleißigen Unterstützung aller anderen technischen Mitarbeiterinnen (Frau Dagmar Koschel, Frau Dagmar Riedel und Frau Ute Köhler) dafür sorgt, dass Laborzubehör stets verfügbar ist und bestellte Chemikalien noch vor Arbeitsbeginn ihren Weg zu uns finden. Dabei geht ein besonderer Dank an beide Dagmars für die Vermessung der IR- und NMR-Analytik.

Ebenso möchte ich mich bei der CeMSA@HHU-Abteilung bedanken, die stets dafür sorgte, dass unsere NMR-Analytik dank Frau Tanja Muth und Herrn B. Sc. Mohanad Aian und die massenspektrometrische Analytik dank Herrn Dr. Peter Tommes und Herrn Ralf Bürgel zeitnah und zuverlässig den Weg zu uns fand. Weiterhin danke ich Frau Gaby Zerta für die Vermessung der Elementaranalysen.

Zudem gilt mein Dank all den Kooperationspartner*innen, die mich im Rahmen meiner Promotion unterstützt haben. Zuerst möchte ich Herrn Dr. Guido Reiß und Dr. J. Maurice Pütz für die Kristallstrukturanalytik danken. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. J. Maurice Pütz, der darüber hinaus schon sowohl im Masterstudiengang als auch während der Promotion mein Ansprechpartner für alle anorganischen Fragestellungen war. Auch Frau Prof. Dr. Katja Heinze und Herrn Dr. Lukas Sorge der Johannes Gutenberg-Universität Mainz möchte ich für die Vermessung und Auswertung der EPR-Spektren sowie der Spektroelektrochemie danken.

Abschließend möchte ich mich von Herzen bei meiner Familie und auch allen anderen Freund*innen, die nicht Teil meines Promotionsalltags waren, bedanken. Auch ihr wart und seid mir stets eine große Unterstützung. Auch ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Und auch dem neusten Familienzuwachs, meiner Katze Coffee Bean, möchte ich danken. Du hast es geschafft mir das Schreiben dieser Arbeit zuhause deutlich zu erleichtern, sowie dafür gesorgt, dass ich regelmäßige Pausenzeiten zum Knuddeln und Spielen eingehalten habe.

9 Literaturverzeichnis

[1] Y. Shirota, H. Kageyama, *Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices*. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010. doi.org/10.1021/cr050143+

[2] T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz, *Functional Organic Materials: Syntheses, Strategies and Applications*. *Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**. doi.org/10.1002/9783527610266; J. Chen, W. Zhang, L. Wang, G. Yu, *Recent Research Progress of Organic Small-Molecule Semiconductors with High Electron Mobilities*. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2210772. doi.org/10.1002/adma.202210772; S. Ahmad, *Organic Semiconductors for Device Applications: Current Trends and Future Prospects*. *J. Polym. Eng.* **2014**, *34*, 279-338. doi.org/doi:10.1515/polyeng-2013-0267

[3] Z. Shuai, W. Li, J. Ren, Y. Jiang, H. Geng, *Applying Marcus Theory to Describe the Carrier Transports in Organic Semiconductors: Limitations and Beyond*. *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 080902. doi.org/10.1063/5.0018312

[4] S. Revoju, A. Matuhina, L. Canil, H. Salonen, A. Hiltunen, A. Abate, P. Vivo, *Structure-Induced Optoelectronic Properties of Phenothiazine-Based Materials*. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 15486-15506. doi.org/10.1039/D0TC03421E

[5] H. Bronstein, C. B. Nielsen, B. C. Schroeder, I. McCulloch, *The role of chemical design in the performance of organic semiconductors*. *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4*, 66-77. doi.org/10.1038/s41570-019-0152-9

[6] Z. B. Henson, K. Müllen, G. C. Bazan, *Design Strategies for Organic Semiconductors Beyond the Molecular Formula*. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 699-704. doi.org/10.1038/nchem.1422

[7] Y. Kashimoto, K. Yonezawa, M. Meissner, M. Gruenewald, T. Ueba, S. Kera, R. Forker, T. Fritz, H. Yoshida, *The Evolution of Intermolecular Energy Bands of Occupied and Unoccupied Molecular States in Organic Thin Films*. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 12090-12097. doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02581

[8] J. Bardeen, *Electrical Conductivity of Metals*. *J. Appl. Phys.* **1940**, *11*, 88-111. doi.org/10.1063/1.1712751

[9] G. Schweicher, G. Garbay, R. Jouclas, F. Vibert, F. Devaux, Y. H. Geerts, *Molecular Semiconductors for Logic Operations: Dead-End or Bright Future? Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1905909. doi.org/10.1002/adma.201905909

[10] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Honeycomb Carbon: A Review of Graphene*. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 132-145. doi.org/10.1021/cr900070d; P. R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*. *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 622-634. doi.org/10.1103/PhysRev.71.622; Z. Sun, K. Yuan, Z. Chang, X. Zhang, G. Qin, D. Tang, *Efficient Thermal Conductivity Modulation by Manipulating Interlayer Interactions: A Comparative Study of Bilayer Graphene and Graphite*. *J. Appl. Phys.* **2019**, *126*, 125104. doi.org/10.1063/1.5115808

[11] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Consistent Van Der Waals Radii for the Whole Main Group*. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812. doi.org/10.1021/jp8111556

[12] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Charge Transport in Organic Semiconductors*. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926-952. doi.org/10.1021/cr050140x

[13] G. Gryn'ova, K.-H. Lin, C. Corminboeuf, *Read between the Molecules: Computational Insights into Organic Semiconductors*. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16370-16386. doi.org/10.1021/jacs.8b07985

[14] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Semiconducting π-Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics*. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208-2267. doi.org/10.1021/cr100380z

[15] S. Xiao, Q. Zhang, W. You, *Molecular Engineering of Conjugated Polymers for Solar Cells: An Updated Report*. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1601391. doi.org/10.1002/adma.201601391; J. Mei, Z. Bao, *Side Chain Engineering in Solution-Processable Conjugated Polymers*. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 604-615. doi.org/10.1021/cm4020805; V. Bhat, C. P. Callaway, C. Risko, *Computational Approaches for Organic Semiconductors: From Chemical and Physical Understanding to Predicting New Materials*. *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 7498-7547. doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00704

[16] F. Khan, R. Misra, *Recent Advances in the Development of Phenothiazine and its Fluorescent Derivatives for Optoelectronic Applications*. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 2786-2825. doi.org/10.1039/D2TC04326B; I. J. Al-Busaidi, A. Haque, N. K. Al Rasbi, M. S. Khan, *Phenothiazine-Based Derivatives for Optoelectronic Applications: A Review*. *Synth. Met.* **2019**, *257*, 116189. doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116189

[17] L. Mayer, L. May, T. J. J. Müller, *The Interplay of Conformations and Electronic Properties in N-Aryl Phenothiazines*. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1206-1217. doi.org/10.1039/D0QO00182A

[18] L. Mayer, T. J. J. Müller, *3,10-Diaryl Phenothiazines - One-pot Synthesis and Conformational Tuning of Ground and Excited State Electronics*. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 3516-3527. doi.org/10.1002/ejoc.202100659

[19] D.-H. Hwang, S.-K. Kim, M.-J. Park, J.-H. Lee, B. 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*. doi.org/10.1021/cm035264+; Y. Zou, W. Wu, G. Sang, Y. Yang, Y. Liu, Y. Li, *Polythiophene Derivative with Phenothiazine-Vinylene Conjugated Side Chain: Synthesis and Its Application in Field-Effect Transistors*. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7231-7237. doi.org/10.1021/ma071402v; W. Zhou, Y. Wen, L. Ma, Y. Liu, X. Zhan, *Conjugated Polymers of Rylene Diimide and Phenothiazine for n-Channel Organic Field-Effect Transistors*. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4115-4121. doi.org/10.1021/ma3005058; B. Zhang, Y. Zhang, Y. Wei, T. Li, J. Zhang, Y. Yuan, P. Wang, *Main Chain Engineering of Phenothiazine-Based Semiconducting Copolymers for Stable Perovskite Solar Cells at 85 °C*. *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 19435-19443. doi.org/10.1039/D3TA03847E; T. J. J. Müller, A. W. Franz, C. S. Barkschat , M. Sailer, K. Meerholz, D. Müller, A. Colsmann, U. Lemmer, *Modular Synthesis and Electronic and Hole-Transport Properties of Monodisperse Oligophenothiazines*. *Macromol. Symp.* **2010**, *287*, 1-7. doi.org/10.1002/masy.201050101

[20] S. Thokala, S. P. Singh, *Phenothiazine-Based Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells*. *ACS Omega* **2020**, *5*, 5608-5619. doi.org/10.1021/acsomega.0c00065

[21] Y. Chen, X. Xu, N. Cai, S. Qian, R. Luo, Y. Huo, S.-W. Tsang, *Rational Design of Dopant-Free Coplanar D-π-D Hole-Transporting Materials for High-Performance Perovskite Solar Cells with Fill Factor Exceeding 80%*. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1901268. doi.org/10.1002/aenm.201901268; X. Liang, C. Wang, M. Wu, Y. Wu, F. Zhang, Z. Han, X. Lu, K. Guo, Y.-M. Zhao, *Effects of Core Moiety and Substituted Positions in Phenothiazine-Based Hole Transporting Materials Towards High Thermal Stability and Good Hole Mobility*. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 7115-7121. doi.org/10.1016/j.tet.2017.11.003

[22] D. B. Shinde, J. K. Salunke, N. R. Candeias, F. Tinti, M. Gazzano, P. P. Wadgaonkar, A. Priimagi, N. Camaioni, P. Vivo, *Crystallisation-Enhanced Bulk Hole Mobility in Phenothiazine-Based Organic Semiconductors*. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 46268. doi.org/10.1038/srep46268

[23] J. K. Salunke, X. Guo, Z. Lin, J. R. Vale, N. R. Candeias, M. Nyman, S. Dahlström, R. Österbacka, A. Priimagi, J. Chang, P. Vivo, *Phenothiazine-Based Hole-Transporting Materials toward Eco-Friendly Perovskite Solar Cells*. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 3021-3027. doi.org/10.1021/acsaem.9b00408

[24] F. Zhang, S. Wang, H. Zhu, X. Liu, H. Liu, X. Li, Y. Xiao, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Impact of Peripheral Groups on Phenothiazine-Based Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells*. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 1145-1152. doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00395; X. Ding, C. Chen, L. Sun, H. Li, H. Chen, J. Su, H. Li, H. Li, L. Xu, M. Cheng, *Highly Efficient Phenothiazine 5,5-Dioxide-Based Hole Transport Materials for Planar Perovskite Solar Cells with a PCE Exceeding 20%*. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 9510-9516. doi.org/10.1039/C9TA00654K

[25] A. P. W. Schneeweis, *Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine - Der Weg zum antiaromatischen anellierten 1,4-Thiazin,* Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2019**.

[26] 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.org/10.1002/chem.201805085

[27] J.-F. Poon, L. A. Farmer, E. A. Haidasz, D. A. Pratt, *Temperature-Dependence of Radical-Trapping Activity of Phenoxazine, Phenothiazine and Their Aza-Analogues Clarifies the Way Forward for New Antioxidant Design*. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 11065-11079. doi.org/10.1039/D1SC02976B; C. Lambert, V. Kriegisch, A. Terfort, B. Zeysing, *Heterogeneous Electron Transfer Processes in Triarylamine- and Ferrocene-Based Self-Assembled Monolayers*. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *590*, 32-36. doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.02.017; A. Jarusarunchai, A. Valluvar Oli, A. Ivaturi, N. Robertson, *Cost-Effective Dyes Based on Low-Cost Donors and Pd-Free Synthesis for Dye-Sensitized Solar Cells*. *Sol. RRL* **2022**, *6*, 2200375. doi.org/10.1002/solr.202200375

[28] L. May, T. J. J. Müller, *Dithieno[1,4]thiazines and Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines - Organometallic Synthesis and Functionalization of Electron Density Enriched Congeners of Phenothiazine*. *Molecules* **2020**, *25*, 2180. doi.org/10.3390/molecules25092180

[29] S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2016**. doi.org/10.1055/b-0036-137644; H.-H. Perkampus, *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, 1. Aufl., Springer Berlin, Heidelberg, Berlin, **1986**. doi.org/10.1007/978-3-642-70516-8; J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Aufl., Springer New York, New York, **2006**. doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4; F. Hinderer, *UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie*, 1. Aufl., Springer Spektrum Wiesbaden, **2020**. doi.org/10.1007/978-3-658-25441-4; D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, 1. Aufl., University Science Books, **1997**.

[30] R. R. Gagne, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Ferrocene as an Internal Standard for Electrochemical Measurements*. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2854-2855. doi.org/10.1021/ic50211a080

[31] J. Heinze, *Cyclic Voltammetry—"Electrochemical Spectroscopy". New Analytical Methods*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831-847. doi.org/10.1002/anie.198408313; N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197-206. doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361; F. Marken, A. Neudeck, A. M. Bond, *Cyclic Voltammetry*, in *Electroanalytical Methods - Guide to Experiments and Applications*, 2. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**, 57-106. doi.org/10.1007/978-3-642-02915-8_4

[32] C. N. Piero Zanello, Fabrizia Fabrizi de Biani, *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application*, Royal Society of Chemistry, **2011**. doi.org/10.1039/9781839169274

[33] H. Yamada, K. Yoshii, M. Asahi, M. Chiku, Y. Kitazumi, *Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals*. *Electrochemistry* **2022**, *90*, 102005-102005. doi.org/10.5796/electrochemistry.22-66082

[34] F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, A. Rodes, E. Herrero, A. Aldaz, *Understanding the Nernst Equation and Other Electrochemical Concepts: An Easy Experimental Approach for Students*. *J. Chem. Educ.* **2012**, *89*, 936-939. doi.org/10.1021/ed2007179

[35] I. Noviandri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, *The Decamethylferrocenium/Decamethylferrocene Redox Couple: A Superior Redox Standard to the Ferrocenium/Ferrocene Redox Couple for Studying Solvent Effects on the Thermodynamics of Electron Transfer*. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6713-6722. doi.org/10.1021/jp991381+

[36] S. T. Hauer, *Synthese und Charakterisierung von N-arylierten 1,4-Thiazin-basierten Chromophoren,* Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2019**.

[37] W. R. Hagen, *Biomolecular EPR Spectroscopy*, 1. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **2008**. doi.org/10.1201/9781420059588; A. Lund, M. Shiotani, S. Shimada, *Principles and Applications of ESR Spectroscopy*, 1. Aufl., Springer, Dordrecht, **2011**. doi.org/10.1007/978-1-4020-5344-3

[38] F. Bär, A. Berndt, K. Dimroth, *Physikalische Methoden in der Chemie: ESR-Spektroskopie organischer Radikale I*. *Chem. unserer Zeit* **1975**, *9*, 18-24. doi.org/10.1002/ciuz.19750090104

[39] E. Hückel, *Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem*. *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204-286. doi.org/10.1007/BF01339530; M. Stępień, L. Latos-Grażyński, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenberg, *Expanded Porphyrin with a Split Personality: A Hückel–Möbius Aromaticity Switch*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7869-7873. doi.org/10.1002/anie.200700555; Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion*. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842-3888. doi.org/10.1021/cr030088+; A. Stanger, *Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS): Distance Dependence and Revised Criteria for Aromaticity and Antiaromaticity*. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 883-893. doi.org/10.1021/jo051746o; J. C. Dobrowolski, P. F. J. Lipiński, *On Splitting of the NICS(1) Magnetic Aromaticity Index*. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 23900-23904. doi.org/10.1039/C6RA03246J

[40] P. Muller, *Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry (IUPAC Recommendations 1994)*. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077-1184. doi.org/doi:10.1351/pac199466051077

[41] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2020**.

[42] F. London, *Théorie Quantique des Courants Interatomiques dans les Combinaisons Aromatiques*. *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397-409. ; R. McWeeny, *Perturbation Theory for the Fock-Dirac Density Matrix*. *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028-1034. doi.org/10.1103/PhysRev.126.1028; R. Ditchfield, *Self-Consistent Perturbation Theory of Diamagnetism*. *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789-807. doi.org/10.1080/00268977400100711; K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations*. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251-8260. doi.org/10.1021/ja00179a005; J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *A Comparison of Models for Calculating Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors*. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497-5509. doi.org/10.1063/1.471789

[43] C. O. Okafor, *The Chemistry and Applications of Angular Phenothiazine Derivatives*. *Dyes Pigment.* **1986**, *7*, 249-287. doi.org/10.1016/0143-7208(86)85013-6; M. J. Ohlow, B. Moosmann, *Phenothiazine: The Seven Lives of Pharmacology's First Lead Structure*. *Drug Discov. Today* **2011**, *16*, 119-131. doi.org/10.1016/j.drudis.2011.01.001

[44] C. J. Grol, J. S. Faber, *Dithieno-1,4-thiazines. Part I. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1970**, *89*, 68-73. doi.org/10.1002/recl.19700890110; C. J. Grol, *Dithieno- and Thienobenzothiazines*. *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, *11*, 953-958. doi.org/10.1002/jhet.5570110618; 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.org/10.1039/P19750001234

[45] P. S. Gangadhar, G. Reddy, S. Prasanthkumar, L. Giribabu, *Phenothiazine Functional Materials for Organic Optoelectronic Applications*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 14969-14996. doi.org/10.1039/D1CP01185E

[46] C. Dostert, *Dithienothiazine - Synthese, Struktur und elektronische Eigenschaften einer neuen Klasse an elektronenreichen Heterocyclen,* Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2013**.

[47] O. Gidron, A. Dadvand, Y. Sheynin, M. Bendikov, D. F. Perepichka, *Towards "Green" Electronic Materials. α-Oligofurans as Semiconductors*. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1976-1978. doi.org/10.1039/C0CC04699J; X. Yang, L. Wang, C. Wang, W. Long, Z. Shuai, *Influences of Crystal Structures and Molecular Sizes on the Charge Mobility of Organic Semiconductors: Oligothiophenes*. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3205-3211. doi.org/10.1021/cm8002172

[48] H. Berens, *Disubstituierte Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine und Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazine - Neue thiazinbasierte Heteropentacene mit erhöhter Elektronendichte,* Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2021**.

[49] J. McDowell, *The Crystal and Molecular Structure of Phenothiazine*. *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 5-10. doi.org/doi:10.1107/S0567740876002215

[50] J.-P. Malrieu, B. Pullman, *Sur Les Propriétés Électroniques de la Phénothiazine et de son Radical*. *Theor. Chim. Acta* **1964**, *2*, 293-301. doi.org/10.1007/bf00527056

[51] M. J. Aroney, G. M. Hoskins, R. J. W. Le Fèvre, *Molecular Polarisability. The Conformations as Solutes of Phenothiazine and of N-Methyl- and N-Phenyl-Phenothiazine*. *J. Chem. Soc. B Phys. Org.* **1968**, 1206-1208. doi.org/10.1039/J29680001206

[52] A. P. W. Schneeweis, A. Neidlinger, G. J. Reiss, W. Frank, K. Heinze, T. J. J. Müller, *Radical Cation and Dication of a 4H-Dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]-thiazine*. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 839-846. doi.org/10.1039/C7QO00188F

[53] A. P. W. Schneeweis, S. T. Hauer, D. A. Lopez, B. von Dressler, G. J. Reiss, T. J. J. Müller, *Game of Isomers: Bifurcation in the Catalytic Formation of Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines with Conformation-Dependent Electronic Properties*. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 5582-5595. doi.org/10.1021/acs.joc.9b00517

[54] T. N. Tozer, L. D. Tuck, *Substituent Effects on Oxidation and Stabilization of Phenothiazine Semiquinone Free Radicals*. *J. Pharm. Sci.* **1965**, *54*, 1169-1175. doi.org/10.1002/jps.2600540816; Christa S. Krämer, Thomas J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Alkynylated Phenothiazines*. *Chem. Eur. J.* **2003**, *2003*, 3534-3548. doi.org/10.1002/ejoc.200300250; M. Stephan, B. Stute, E. von Lieres, T. J. J. Müller, *Consecutive Three-Component Synthesis of Phenothiazine-Based Merocyanines - Bayesian Optimization, Electronic Properties, and DSSC Characteristics*. *Chem. Eur. J.* **2022**, *2022*, e202200163. doi.org/10.1002/ejoc.202200163; 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.org/10.1039/C5QO00046G

[55] 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.org/10.1039/C2CC32731G

[56] H. R. V. Berens, K. Mohammad, G. J. Reiss, T. J. J. Müller, *3,9-Disubstituted Bis[1]benzothieno[3,2-b;2',3'-e][1,4]thiazines with Low Oxidation Potentials and Enhanced Emission*. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 8000-8014. doi.org/10.1021/acs.joc.1c00397

[57] L. May, T. J. J. Müller, *Electron-Rich Phenothiazine Congeners and Beyond: Synthesis and Electronic Properties of Isomeric Dithieno[1,4]thiazines*. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12111-12118. doi.org/10.1002/chem.202000137

[58] 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.org/10.1246/bcsj.56.577

[59] E. R. Biehl, H.-S. Chiou, S. Kennard, J. Keepers, P. C. Reeves, *The Influence of Substituents on Spectral Properties of Radical-Cations and Dications Derived from Certain Phenothiazines*. *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, *12*, 397-399. doi.org/10.1002/jhet.5570120240; D. M. Chapman, A. C. Buchanan, G. P. Smith, G. Mamantov, *Bonded vs. Non-Bonded Transfers in Molten Salts: Characterization and Rates of Formation of the Radical Cations and Dications of Phenoxazine and Phenothiazine and Behavior of the M(2,2'-bipyridine)$_3^{2+/3+}$ (M = Fe, Ru, Os) Complexes in $SbCl_3$-Rich Media*. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 654-663. doi.org/10.1021/ja00264a015

[60] L. Găină, A. Csámpai, G. Túrós, T. Lovász, V. Zsoldos-Mády, I. A. Silberg, P. Sohár, *(E)-3-(2-Alkyl-10H-phenothiazin-3-yl)-1-arylprop-2-en-1-ones: Preparative, IR, NMR and DFT Study on their Substituent-Dependent Reactivity in Hydrazinolysis and Sonication-Assisted Oxidation with Copper(II)nitrate*. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4375-4386. doi.org/10.1039/B608455A

[61] L. J. Farrugia, *WinGX and ORTEP for Windows: An Update*. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849-854. doi.org/10.1107/S0021889812029111

[62] S. G. Dahl, P. A. Kollman, S. N. Rao, U. C. Singh, *Structural Changes by Sulfoxidation of Phenothiazine Drugs*. *J. Comput. Aided Mol. Des.* **1992**, *6*, 207-222. doi.org/10.1007/bf00123377

[63] X. Li, M. J. Frisch, *Energy-Represented Direct Inversion in the Iterative Subspace within a Hybrid Geometry Optimization Method*. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 835-839. doi.org/10.1021/ct050275a; P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, J. E. Boggs, *Systematic ab Initio Gradient Calculation of Molecular Geometries, Force Constants, and Dipole Moment Derivatives*. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2550-2560. doi.org/10.1021/ja00504a009; G. Fogarasi, X. Zhou, P. W. Taylor, P. Pulay, *The Calculation of ab Initio Molecular Geometries: Efficient Optimization by Natural Internal Coordinates and Empirical Correction by Offset Forces*. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8191-8201.

doi.org/10.1021/ja00047a032; P. Pulay, G. Fogarasi, *Geometry Optimization in Redundant Internal Coordinates*. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2856-2860. *doi.org*/10.1063/1.462844; J. Baker, *Techniques for Geometry Optimization: A Comparison of Cartesian and Natural Internal Coordinates*. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1085-1100. *doi.org*/10.1002/jcc.540140910; C. Peng, H. Bernhard Schlegel, *Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States*. *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 449-454. *doi.org*/10.1002/ijch.199300051

[64] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

[65] A. D. Becke, *Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange*. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. *doi.org*/10.1063/1.464913; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density*. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789. *doi.org*/10.1103/PhysRevB.37.785

[66] G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, *A Complete Basis Set Model Chemistry. II. Open-Shell Systems and the Total Energies of the First-Row Atoms*. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081-6090. *doi.org*/10.1063/1.460447; A. D. McLean, G. S. Chandler, *Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, Z=11-18*. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648. *doi.org*/10.1063/1.438980; R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions*. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654. *doi.org*/10.1063/1.438955; T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *Efficient Diffuse Function-Augmented Basis Sets for Anion Calculations. III. The 3-21+G Basis Set for First-Row Elements, Li–F*. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294-301. *doi.org*/10.1002/jcc.540040303; M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *Self-Consistent Molecular Orbital Methods 25. Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets*. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265-3269. *doi.org*/10.1063/1.447079

[67] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *Mercury 4.0: From Visualization to Analysis, Design and Prediction*. *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226-235. *doi.org*/doi:10.1107/S1600576719014092

[68] P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer: A Program for Hirshfeld Surface Analysis, Visualization and Quantitative Analysis of Molecular Crystals*. *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, *54*, 1006-1011. *doi.org*/doi:10.1107/S1600576721002910

[69] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *Hirshfeld Surface Analysis*. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19-32. *doi.org*/10.1039/B818330A; Crystalexplorer Manual, https://crystalexplorer.net/docs/category/isosurfaces (aufgerufen am 17.5.2024).

[70] G. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, **2001**. *doi.org*/10.1093/acprof:oso/9780198509707.001.0001

[71] A. D. Laurent, C. Adamo, D. Jacquemin, *Dye Chemistry with Time-Dependent Density Functional Theory*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14334-14356. *doi.org*/10.1039/C3CP55336A; C. Adamo, D. Jacquemin, *The Calculations of Excited-State Properties with Time-Dependent Density Functional Theory*. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 845-856. *doi.org*/10.1039/C2CS35394F; G. Scalmani, M. J. Frisch, *Continuous Surface Charge Polarizable Continuum Models of Solvation. I. General Formalism*. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110. *doi.org*/10.1063/1.3359469; J. Tomasi, B.

Mennucci, R. Cammi, *Quantum Mechanical Continuum Solvation Models*. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3094. doi.org/10.1021/cr9904009

[72] L. May, *Dithienothiazin als Starker Donor in Funktionellen Chromophoren - Diversitätsorientierte Synthese und Physikalisch-Organische Charakterisierung,* Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2020**.

[73] P. A. M. Dirac, N. H. D. Bohr, *The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation*. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Contain. Pap. Math. Phys. Character* **1927**, *114*, 243-265. doi.org/doi:10.1098/rspa.1927.0039

[74] K. Deuchert, S. Hünig, *Multistage Organic Redox Systems - A General Structural Principle*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 875-886. doi.org/10.1002/anie.197808753

[75] F. L. Rupérez, J. C. Conesa, J. Soria, *Electron Spin Resonance Study of the Influence of the Nitrogen Substituent on the Conformation and Spin Density Distribution of Phenothiazine Derivatives. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 391-395. doi.org/10.1039/P29860000391

[76] D. Nelson, M. C. R. Symons, *The Detection of Thiyl Radicals by ESR Spectroscopy*. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *36*, 340-341. doi.org/10.1016/0009-2614(75)80250-8

[77] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry*. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910. doi.org/10.1021/cr940053x; T. Okamoto, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Hirotsu, A. Ichimura, T. Matsushita, K. Okada, *Remarkable Structure Deformation in Phenothiazine Trimer Radical Cation*. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3493-3496. doi.org/10.1021/ol048698z; R. Rathore, S. V. Lindeman, A. S. Kumar, J. K. Kochi, *Disproportionation and Structural Changes of Tetraarylethylene Donors upon Successive Oxidation to Cation Radicals and to Dications*. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6931-6939. doi.org/10.1021/ja981095w; R. Rathore, A. S. Kumar, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Preparation and Structures of Crystalline Aromatic Cation-Radical Salts. Triethyloxonium Hexachloroantimonate as a Novel (One-Electron) Oxidant*. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5847-5856. doi.org/10.1021/jo980407a; P. Kovacic, A. K. Sparks, *Chlorination of Aromatic Compounds by Antimony Pentachloride*. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5740-5743. doi.org/10.1021/ja01506a044

[78] L. Mayer, *Diversitätsorientierte Synthese von 3,10-Diarylphenothiazinen - Konformative Feinjustierung von Elektronischen Eigenschaften im Grund- und Angeregten Zustand,* Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2022**.

[79] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, 2. Aufl., Oxford University Press Inc., New York, **2012**, 373. doi.org/10.1093/hesc/9780199270293.001.0001

[80] D. A. Dixon, A. Komornicki, *Ab Initio Conformational Analysis of Cyclohexane*. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5630-5636. doi.org/10.1021/j100377a041

[81] P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 8. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2006**, 206.

[82] S. Winstein, N. J. Holness, *Neighboring Carbon and Hydrogen. XIX. t-Butylcyclohexyl Derivatives. Quantitative Conformational Analysis*. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5562-5578. doi.org/10.1021/ja01626a037

[83] T. Yamamoto, S. Ogawa, R. Sato, *Selective Synthesis, Structure and Oxidation Properties of Isomeric 1,4-Dithiins Fused to Two Benzo[b]thiophenes*. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7943-7946. doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.08.138

[84] C. P. Rosenau, B. J. Jelier, A. D. Gossert, A. Togni, *Exposing the Origins of Irreproducibility in Fluorine NMR Spectroscopy*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9528-9533. doi.org/10.1002/anie.201802620

[85] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Dialkylbiaryl Phosphines in Pd-Catalyzed Amination: A User's Guide*. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 27-50. doi.org/10.1039/C0SC00331J; J. Mao, J. Zhang, S. Zhang, P. J. Walsh, *NIXANTPHOS: A Highly Active Ligand for Palladium Catalyzed Buchwald-Hartwig Amination of Unactivated Aryl Chlorides*. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 8690-8696. doi.org/10.1039/C8DT01852A

[86] L. E. Hagopian, A. N. Campbell, J. A. Golen, A. L. Rheingold, C. Nataro, *Synthesis and Electrochemistry of Late Transition Metal Complexes Containing 1,1'-Bis(dicyclohexylphosphino)ferrocene (dcpf). The X-Ray Structure of [$PdCl_2$(dcpf)] and Buchwald-Hartwig Catalysis using [$PdCl_2$(bisphosphinometallocene)] Precursors*. *J. Organomet.*

Chem. **2006**, *691*, 4890-4900. doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.08.030; J. Berstler, A. Lopez, D. Ménard, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, A. Hansen, A. Daryaei, P. Ashitey, M. J. Shaw, N. Fey, C. Nataro, *Synthesis and Spectroelectrochemistry of Transition Metal Carbonyls with 1,1'-Bis(phosphino)metallocene Ligands*. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *712*, 37-45. doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.04.007

[87] P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Ligand Bite Angle Effects in Metal-catalyzed C-C Bond Formation*. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741-2770. doi.org/10.1021/cr9902704

[88] M.-N. Birkholz, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Bite Angle Effects of Diphosphines in C-C and C-X Bond Forming Cross Coupling Reactions*. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1099-1118. doi.org/10.1039/B806211K

[89] T. R. Kégl, N. Pálinkás, L. Kollár, T. Kégl, *Computational Characterization of Bidentate P-Donor Ligands: Direct Comparison to Tolman's Electronic Parameters*. *Molecules* **2018**, *23*, 3176. doi.org/10.3390/molecules23123176

[90] L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, R. H. Crabtree, *Computed Ligand Electronic Parameters from Quantum Chemistry and Their Relation to Tolman Parameters, Lever Parameters, and Hammett Constants*. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5806-5811. doi.org/10.1021/ic0105258

[91] S.-M. Tengho Toguem, I. Malik, M. Hussain, J. Iqbal, A. Villinger, P. Langer, *Synthesis of Functionalized Benzothiophenes and Dibenzothiophenes by Twofold Heck and subsequent 6π-Electrocyclization Reactions of 2,3-Dibromothiophenes and 2,3-Dibromobenzothiophenes*. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 160-173. doi.org/10.1016/j.tet.2012.10.050

[92] H. R. V. Berens, T. J. J. Müller, *S,N-Heteropentacenes – Syntheses of Electron-Rich Anellated Pentacycles*. *Organic Materials* **2021**, *03*, 155-167. doi.org/10.1055/s-0041-1726450

[93] M. M. Heravi, V. Zadsirjan, P. Hajiabbasi, H. Hamidi, *Advances in Kumada-Tamao-Corriu Cross-Coupling Reaction: An Update*. *Monatsh. Chem.* **2019**, *150*, 535-591. doi.org/10.1007/s00706-019-2364-6

[94] P. Anbarasan, T. Schareina, M. Beller, *Recent Developments and Perspectives in Palladium-Catalyzed Cyanation of Aryl Halides: Synthesis of Benzonitriles*. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5049-5067. doi.org/10.1039/C1CS15004A

[95] K. V. Arundhathi, P. Vaishnavi, T. Aneeja, G. Anilkumar, *Copper-Catalyzed Sonogashira Reactions: Advances and Perspectives since 2014*. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 4823-4834. doi.org/10.1039/D2RA07685C; M. Farhang, A. R. Akbarzadeh, M. Rabbani, A. M. Ghadiri, *A Retrospective-Prospective Review of Suzuki-Miyaura Reaction: From Cross-Coupling Reaction to Pharmaceutical Industry Applications*. *Polyhedron* **2022**, *227*, 116124. doi.org/10.1016/j.poly.2022.116124

[96] S. K. Sontag, G. R. Sheppard, N. M. Usselman, N. Marshall, J. Locklin, *Surface-Confined Nickel Mediated Cross-Coupling Reactions: Characterization of Initiator Environment in Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation*. *Langmuir* **2011**, *27*, 12033-12041. doi.org/10.1021/la202911t; M. J. Iglesias, A. Prieto, M. C. Nicasio, *Kumada-Tamao-Corriu Coupling of Heteroaromatic Chlorides and Aryl Ethers Catalyzed by (IPr)Ni(allyl)Cl*. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4318-4321. doi.org/10.1021/ol302112q; M. G. Organ, M. Abdel-Hadi, S. Avola, N. Hadei, J. Nasielski, C. J. O'Brien, C. Valente, *Biaryls Made Easy: PEPPSI and the Kumada-Tamao-Corriu Reaction*. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 150-157. doi.org/10.1002/chem.200601360

[97] G. C. Fortman, S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands and Palladium in Homogeneous Cross-Coupling Catalysis: A Perfect Union*. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151-5169. doi.org/10.1039/C1CS15088J; B. J. Groombridge, S. M. Goldup, I. Larrosa, *Selective and General Exhaustive Cross-Coupling of Di-Chloroarenes with a Deficit of Nucleophiles Mediated by a Pd-NHC Complex*. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3832-3834. doi.org/10.1039/C4CC08920K

[98] C. Adamo, V. Barone, *Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model*. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170. doi.org/10.1063/1.478522; M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof Exchange-Correlation Functional*. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029-5036. doi.org/10.1063/1.478401; A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr*. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577. doi.org/10.1063/1.463096; A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs,

Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835. doi.org/10.1063/1.467146

[99] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions*. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378-6396. doi.org/10.1021/jp810292n

[100] L. C. Allen, *Electronegativity is the Average One-Electron Energy of the Valence-Shell Electrons in Ground-State Free Atoms*. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9003-9014. doi.org/10.1021/ja00207a003

[101] N. A. Meanwell, *Fluorine and Fluorinated Motifs in the Design and Application of Bioisosteres for Drug Design*. *J. Med. Chem.* **2018**, *61*, 5822-5880. doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b01788; H.-J. Böhm, D. Banner, S. Bendels, M. Kansy, B. Kuhn, K. Müller, U. Obst-Sander, M. Stahl, *Fluorine in Medicinal Chemistry*. *ChemBioChem* **2004**, *5*, 637-643. doi.org/10.1002/cbic.200301023

[102] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *Using Redundant Internal Coordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States*. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49-56. doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19960115)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0

[103] A. Bondi, *Van Der Waals Volumes and Radii*. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451. doi.org/10.1021/j100785a001

[104] K. Takimiya, S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki, *Thienoacene-Based Organic Semiconductors*. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4347-4370. doi.org/10.1002/adma.201102007

[105] A. W. Franz, *Funktionale (Oligo)Phenothiazine zum Aufbau von Hybridmaterialien und zur Oberflächenmodifikation,* Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2008**.

[106] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *A survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters*. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195. doi.org/10.1021/cr00002a004

[107] R. W. Taft, *Linear Free Energy Relationships from Rates of Esterification and Hydrolysis of Aliphatic and Ortho-substituted Benzoate Esters*. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2729-2732. doi.org/10.1021/ja01131a010; R. W. Taft, *Polar and Steric Substituent Constants for Aliphatic and σ-Benzoate Groups from Rates of Esterification and Hydrolysis of Esters*. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3120-3128. doi.org/10.1021/ja01132a049; M. Charton, *Nature of the Ortho Effect. II. Composition of the Taft Steric Parameters*. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 615-618. doi.org/10.1021/ja01031a016; T. Sotomatsu, T. Fujita, *Analysis of Ortho Effects with a Steric Parameter Defined by the Acidic Hydrolysis Rate of Ortho-Substituted Benzamides*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *65*, 2343-2348. doi.org/10.1246/bcsj.65.2343

[108] M. Charton, *Electrical Effect Substituent Constants for Correlation Analysis*, in *Progress in Physical Organic Chemistry*, *Vol. 13*, John Wiley and Sons, **1981**, 119-251. doi.org/10.1002/9780470171929.ch3

[109] D. T. Clark, J. N. Murrell, J. M. Tedder, *234. The Magnitudes and Signs of the Inductive and Mesomeric Effects of the Halogens*. *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1963**, 1250-1253. doi.org/10.1039/JR9630001250

[110] J. N. Murrell, *The Electronic Spectrum of Aromatic Molecules VI: The Mesomeric Effect*. *Proc. Phys. Soc. Sec. A* **1955**, *68*, 969. doi.org/10.1088/0370-1298/68/11/303

[111] V. U. Nazarov, *Breakdown of the Ionization Potential Theorem of Density Functional Theory in Mesoscopic Systems*. *J. Chem. Phys.* **2021**, *155*. doi.org/10.1063/5.0070429

[112] J. Li, C. L. Fisher, J. L. Chen, D. Bashford, L. Noodleman, *Calculation of Redox Potentials and pKa Values of Hydrated Transition Metal Cations by a Combined Density Functional and Continuum Dielectric Theory*. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4694-4702. doi.org/10.1021/ic951428f

[113] Y. Fu, L. Liu, H.-Z. Yu, Y.-M. Wang, Q.-X. Guo, *Quantum-Chemical Predictions of Absolute Standard Redox Potentials of Diverse Organic Molecules and Free Radicals in Acetonitrile*. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7227-7234. doi.org/10.1021/ja0421856

[114] V. Gutmann, *Solvent Effects on the Reactivities of Organometallic Compounds*. *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225-255. *doi.org*/10.1016/S0010-8545(00)82045-7

[115] F. Cataldo, *A Revision of the Gutmann Donor Numbers of a Series of Phosphoramides Including TEPA*. *Eur. Chem. Bull.* **2015**, *2015*, 92-97.

[116] J. Hunger, A. Stoppa, A. Thoman, M. Walther, R. Buchner, *Broadband Dielectric Response of Dichloromethane*. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *471*, 85-91. *doi.org*/10.1016/j.cplett.2009.02.024; S. N. Helambe, M. P. Lokhande, A. C. Kumbharkhane, S. C. Mehrotra, S. Doraiswamy, *Dielectric Study of Aqueous Solution of Acetonitrile*. *Pramana* **1995**, *44*, 405-410. *doi.org*/10.1007/BF02848492

[117] N. G. Tsierkezos, *Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K*. *J. Solution Chem.* **2007**, *36*, 289-302. *doi.org*/10.1007/s10953-006-9119-9; B. Dadpou, D. Nematollahi, M. Sharafi-Kolkeshvandi, *Solvent Effect on the Electrochemical Oxidation of N,N,N′,N′-tetramethyl-1,4-phenylenediamine. New Insights into the Correlation of Electron Transfer Kinetics with Dynamic Solvent Effects*. *J. Mol. Liq.* **2018**, *253*, 127-135. *doi.org*/10.1016/j.molliq.2017.12.151

[118] Die zum Vergleich herangezogenen Semichinonbildungskonstanten K_{sem} der *anti-anti-N-para*-substituierten-Phenyl-3,9-dibrom-BBTT (**15**) wurden nicht direkt der Dissertation von H. R. V. Berens entnommen, da hier ein Fehler vorlag. Sie wurden stattdessen aus den Redoxpotentialen $E_0^{0/+1}$und $E_0^{+1/+2}$ erneut berechnet (siehe Referenz 48).

[119] S. A. Jenekhe, J. A. Osaheni, *Excimers and Exciplexes of Conjugated Polymers*. *Science* **1994**, *265*, 765-768. *doi.org*/doi:10.1126/science.265.5173.765; L. Liu, H. Qu, X. Li, X. Zhou, J. Zhang, Y. Sun, J. Cheng, L. Zhou, *Novel Naphthalimide Derived Fluorescent Probe Based on Aggregation-Induced Emission for Turn-on Detection of Hydrogen Sulfide*. *Tetrahedron* **2021**, *81*, 131923. *doi.org*/10.1016/j.tet.2021.131923; X. Ma, R. Sun, J. Cheng, J. Liu, F. Gou, H. Xiang, X. Zhou, *Fluorescence Aggregation-Caused Quenching versus Aggregation-Induced Emission: A Visual Teaching Technology for Undergraduate Chemistry Students*. *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 345-350. *doi.org*/10.1021/acs.jchemed.5b00483

[120] N. Sharma, S. K. Gupta, C. M. Singh Negi, *Influence of Active Layer Thickness on Photovoltaic Performance of PTB7:PC70BM Bulk Heterojunction Solar Cell*. *Superlattices Microstruct.* **2019**, *135*, 106278. *doi.org*/10.1016/j.spmi.2019.106278; T. Wang, X.-Y. Yang, P.-Q. Bi, M.-S. Niu, L. Feng, J.-Q. Liu, X.-T. Hao, *Effective Exciton Dissociation and Reduced Charge Recombination in Thick-Film Organic Solar Cells via Incorporation of Insulating Polypropylene*. *Sol. RRL* **2019**, *3*, 1900087. *doi.org*/10.1002/solr.201900087

[121] M. Funahashi, *Time-of-Flight Method for Determining the Drift Mobility in Organic Semiconductors*, in *Organic Semiconductors for Optoelectronics*, 1. Aufl., John Wiley and Sons, Ltd, **2021**, 161-178. *doi.org*/10.1002/9781119146131.ch6

[122] I. H. Campbell, D. L. Smith, J. P. Ferraris, *Electrical Impedance Measurements of Polymer Light-Emitting Diodes*. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 3030-3032. *doi.org*/10.1063/1.114267

[123] L. Zhang, H. Nakanotani, C. Adachi, *Capacitance-Voltage Characteristics of a 4,4′-Bis[(N-carbazole)styryl]biphenyl-Based Organic Light-Emitting Diode: Implications for Characteristic Times and Their Distribution*. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*. *doi.org*/10.1063/1.4819436; V. D. Mihailetchi, J. Wildeman, P. W. M. Blom, *Space-Charge Limited Photocurrent*. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 126602. *doi.org*/10.1103/PhysRevLett.94.126602

[124] A. Kokil, K. Yang, J. Kumar, *Techniques for Characterization of Charge Carrier Mobility in Organic Semiconductors*. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2012**, *50*, 1130-1144. *doi.org*/10.1002/polb.23103

[125] J. Nau, A. P. W. Schneeweis, T. J. J. Müller, *Dithienothiazine Dimers, Trimers and Polymers - Novel Electron-Rich Donors with Red-Shifted Luminescence*. *Mater. Chem. Front.* **2020**. *doi.org*/10.1039/C9QM00591A

[126] 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.org/10.1021/om100106e

[127] D. J. Burton, V. Jairaj, *Trichlorofluoromethane*, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis,* **2005**, doi.org/10.1002/047084289X.rn00550

[128] S. Stoll, A. Schweiger, *EasySpin, a Comprehensive Software Package for Spectral Simulation and Analysis in EPR*. *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42-55. doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013

[129] M. J. Janssen, F. De Jong, *Synthesis, Oxidation, and Electronic Spectra of four Dithienothiophenes*. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1645-1648. doi.org/10.1021/jo00811a016

[130] J. Fournier Dit Chabert, L. Joucla, E. David, M. Lemaire, *An Efficient Phosphine-Free Palladium Coupling for the Synthesis of new 2-Arylbenzo[b]thiophenes*. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3221-3230. doi.org/10.1016/j.tet.2004.02.011

[131] R. P. Dickinson, B. Iddon, *Synthesis and Reactions of 3-Benzo[b]thienyl-lithium*. *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2733-2737. doi.org/10.1039/J39680002733

[132] Y. N. T. T. Sakiko, *Photochromic Compound, Double Fluorescent Material, Temperature Sensor, and Temperature Probe Material*, Patentnummer JP2017160159A, **2017**.

[133] M. Egen, K. Kahle, M. Bold, T. Gessner, C. Lennartz, S. Nord, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat, M. Baete, C. Neuber, W. Kowalsky, C. Schildknecht, H.-H. Johannes, *Use of Transition Metal Carbene Compelxes in Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)* Patentnummer EP1819717, **2007**.

[134] S. Förtsch, A. Vogt, P. Bäuerle, *New Methods for the Synthesis of 4H-Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole*. *J. Phys. Org. Chem.* **2017**, *30*, e3743. doi.org/10.1002/poc.3743; S. Förtsch, P. Bäuerle, *Synthesis and Characterization of Two Isomeric Dithienopyrrole Series and the Corresponding Electropolymers*. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 3586-3595. doi.org/10.1039/C7PY00764G