

Multikomponentensynthesen und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Anilin basierten Luminophoren

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Regina Kohlbecher M.Sc.

aus Koblenz

Düsseldorf, Dezember 2025

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

Berichtersteller:

1. Referent: *Prof. Dr. Thomas J. J. Müller*

2. Korreferent: *PD Dr. Klaus Schaper*

Tag der mündlichen Prüfung:

17.04.2026

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Juni 2021 bis Dezember 2025 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie im Lehrstuhl für Organische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. T. J. J. Müller.

Ich versichere eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der *Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* angefertigt habe. Die Dissertation wurde weder in der vorliegenden noch in ähnlicher Form bei einer anderen Institution eingereicht, und ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den 17.04.2026

Regina Kohlbecher

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert oder auf Fachtagungen präsentiert.

Publikationen

- [1] R. Kohlbecher and T. J. J. Müller, *A Rational Design of Electrochemically and Photophysically Tunable Triarylamine Luminophores by Consecutive (Pseudo-)Four-Component Syntheses*, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202304119, DOI: 10.1002/chem.202304119.
- [2] R. Kohlbecher and T. J. J. Müller, *Dual fluorescent phenanthridinones and crinasiadine derivatives by consecutive palladium-catalyzed three-component syntheses*, *RSC Advances*. **2025**, *15*, 49364-49373, DOI: 10.1039/D5RA06934C.
- [3] R. Kohlbecher, T. Lippert, H. Schröder, D. N. Jordan, C. Janiak and T. J. J. Müller, *From Consecutive (Pseudo)-Four-Component Synthesis to Structure-Property Relationships: Electrochemically and Photophysically Tunable Meta- and Ortho-Biaryl-Substituted Triarylamine Emitters*, *Eur. J. Org. Chem.* **2026**, e70312, DOI: 10.1002/ejoc.70312.
- [4] R. Kohlbecher, M. Flörke and T. J. J. Müller, *Metal-free Oxidative Coupling Enables the Selective Dimerization of Redox-Active Triarylimine Emitters* (vorläufiger Arbeitstitel), in Vorbereitung.

Posterpräsentationen auf Fachtagungen

- [1] *Triarylamine Dyes with Tunable Photophysical and Electrochemical Properties*, R. Kohlbecher, T. J. J. Müller, 22. Lecture Conference at the ORCHEM **2022**, Münster, Deutschland.
- [2] *Triarylamine Dyes with Tunable Photophysical and Electrochemical Properties*, R. Kohlbecher, T. J. J. Müller, 11th Workshop KOPO **2022**, Bad Honnef, Deutschland.
- [3] *Multicomponent Synthesis and Rational Design of Electrochemically and Photophysical Tunable Triarylamine Luminophores*, R. Kohlbecher, T. J. J. Müller, 22. 26th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, Beijing, China.

Anleitung von Bachelorstudierenden

Im Rahmen der für die vorliegende Arbeit durchgeführten Promotionsstudien wurden zwei Bachelorarbeiten konzipiert und betreut. Die Betreuung belief sich jeweils auf die Anleitung zum praktischen Arbeiten sowie die Unterstützung bei der Interpretation der Ergebnisse, weshalb Teile der Ergebnisse in die vorliegende Arbeit übernommen wurden.

- [1] H. Schröder, *Sequenziell Palladium-katalysierte Mehrkomponentensynthese von ortho-biaryl-substituierten Triarylaminen*, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2022**.
- [2] T. Lippert, *Sequenzielle Palladium-katalysierte Multikomponentensynthese von meta-biaryl-substituierten Triarylaminen*, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2024**.

Eigenbeteiligung

- [1] Teile der Ergebnisse aus **3.3.2 Symmetrisch-N,N-para-biaryl-substituierte Triarylamine (sym-p-bTAA) 7** wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (R. Kohlbecher, T. J. J. Müller, *A Rational Design of Electrochemically and Photophysically Tunable Triarylamine Luminophores by Consecutive (Pseudo-)Four-Component Syntheses*, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202304119, DOI: 10.1002/chem.202304119).

Prof. Dr. T. J. J. Müller begleitete das thematische Vorgehen kontinuierlich und entwickelte das Konzept für die Veröffentlichung. Die synthetische Ausarbeitung, die Durchführung und Auswertung der elektrochemischen und photophysikalischen Messungen, die quantenchemischen Berechnungen und deren Interpretation sowie die Erstfassung des Manuskripts wurden eigenständig angefertigt. Die nachfolgenden Schemata, Abbildungen und Tabellen basieren auf bereits in englischer Sprache veröffentlichtem Material, wurden für diese Arbeit teilweise überarbeitet und ins Deutsche übertagen:

Schemata: Schema 3-25, Schema 3-28 und Schema 3-29

Abbildungen: Abbildung 3-36, Abbildung 3-40, Abbildung 3-42, Abbildung 3-49, Abbildung 3-58, Abbildung 3-60, Abbildung 3-64, Abbildung 3-68, Abbildung 3-74, Abbildung 3-75, Abbildung 3-81, Abbildung 3-86 und Abbildung 3-87

Tabellen: Tabelle 3-2, Tabelle 3-6, Tabelle 3-12, Tabelle 3-16 und Tabelle 3-17

- [2] Teile der Ergebnisse aus **3.4.2 N-Arylphenanthridinone 22 und N-Arylcrinasiadine 24** und **3.4.3 N-Alkylphenanthridinone 25 und N-Alkylcrinasiadine 26** wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (R. Kohlbecher, T. J. J. Müller, *Dual fluorescent phenanthridinones and crinasiadine derivatives by consecutive palladium-catalyzed three-component syntheses*, *RSC Advances*. **2025**, 15, 49364-49373, DOI: 10.1039/D5RA06934C).

Prof. Dr. T. J. J. Müller begleitete das thematische Vorgehen kontinuierlich und entwickelte das Konzept für die Veröffentlichung. Die synthetische Ausarbeitung, die Durchführung und Auswertung der photophysikalischen Messungen, die quantenchemischen Berechnungen und deren Interpretation sowie die Erstfassung des Manuskripts wurden eigenständig angefertigt. Die nachfolgenden Schemata, Abbildungen und Tabellen basieren auf bereits in englischer Sprache veröffentlichtem Material, wurden für diese Arbeit teilweise überarbeitet und ins Deutsche übertragen:

Schemata: Schema 3-85, Schema 3-87, Schema 3-91 und Schema 3-92

Abbildungen: Abbildung 3-310, Abbildung 3-311, Abbildung 3-312, Abbildung 3-313, Abbildung 3-314, Abbildung 3-315, Abbildung 3-316, Abbildung 3-317, Abbildung 3-319, Abbildung 3-320, Abbildung 3-321, Abbildung 3-323, Abbildung 3-324, Abbildung 3-327, Abbildung 3-330 und Abbildung 3-331

Tabellen: Tabelle 3-98, Tabelle 3-99 und Tabelle 3-100

- [3] Teile der Ergebnisse aus **3.3.6 Symmetrisch-N,N-meta-biaryl-substituierte Triarylamine (sym-m-bTAA) 13**, **3.3.7 Unsymmetrisch-N,N-meta-biaryl-substituierte Triarylamine (unsym-m-bTAA) 14**, **3.3.10 Symmetrisch-N,N-ortho-biaryl-substituierte Triarylamine (sym-o-bTAA) 17** und **3.3.11 Unsymmetrisch-N,N-ortho-biaryl-substituierte Triarylamine (unsym-o-bTAA) 18** wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (R. Kohlbecher, T. Lippert, H. Schröder, D. N. Jordan, C. Janiak and T. J. J. Müller, *From Consecutive (Pseudo)-Four-Component Synthesis to Structure-Property Relationships: Electrochemically and Photophysically Tunable Meta- and Ortho-Biaryl-Substituted Triarylamine Emitters*, *Eur. J. Org. Chem.* **2026**, e70312, DOI: 10.1002/ejoc.70312.).

Prof. Dr. T. J. J. Müller begleitete das thematische Vorgehen kontinuierlich und entwickelte das Konzept für die Veröffentlichung. Die synthetische Ausarbeitung, die Durchführung und Auswertung der elektrochemischen und photophysikalischen Messungen, die quantenchemischen Berechnungen und deren Interpretation sowie die

Erstfassung des Manuskripts wurden eigenständig angefertigt. Die synthetischen Arbeiten und die elektrochemischen Messungen wurden von *T. Lippert* (Synthese der *sym-m*-bTAA **13a–f**, **13h–o**, **13r**, **13s–t** und *unsym-m*-bTAA **14b–f**) und *H. Schröder* (Synthese der *sym-o*-bTAA **17a**, **17i**, **17o** und *sym-o*-bTAA **18b–f**) und unter Anleitung im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten unterstützt. Die Vermessung der kristallographischen Daten erfolgte durch *D. N. Jordan* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. C. Janiak*. Die Interpretation dieser Messergebnisse erfolgte eigenständig. Die nachfolgenden Schemata, Abbildungen und Tabellen basieren auf bereits in englischer Sprache veröffentlichtem Material, wurden für diese Arbeit teilweise überarbeitet und ins Deutsche übertagen:

Schemata: Schema 3-40, Schema 3-45, Schema 3-54 und Schema 3-57

Abbildungen: Abbildung 3-22, Abbildung 3-141, Abbildung 3-143, Abbildung 3-144, Abbildung 3-145, Abbildung 3-146, Abbildung 3-148, Abbildung 3-149, Abbildung 3-152, Abbildung 3-154, Abbildung 3-162, Abbildung 3-164, Abbildung 3-166, Abbildung 3-170, Abbildung 3-174, Abbildung 3-180, Abbildung 3-181, Abbildung 3-182, Abbildung 3-183, Abbildung 3-184, Abbildung 3-213, Abbildung 3-214, Abbildung 3-215, Abbildung 3-217, Abbildung 3-218, Abbildung 3-219, Abbildung 3-220, Abbildung 3-222, Abbildung 3-224, Abbildung 3-227, Abbildung 3-228, Abbildung 3-236, Abbildung 3-237, Abbildung 3-238, Abbildung 3-239, Abbildung 3-241, Abbildung 3-245, Abbildung 3-248, Abbildung 3-253, Abbildung 3-254, Abbildung 3-255, Abbildung 3-256 und Abbildung 3-257

Tabellen: Tabelle 3-41, Tabelle 3-42, Tabelle 3-45, Tabelle 3-50, Tabelle 3-51, Tabelle 3-52, Tabelle 3-53, Tabelle 3-64, Tabelle 3-65, Tabelle 3-68, Tabelle 3-73, Tabelle 3-74, Tabelle 3-76 und Tabelle 3-77

- [4] Teile der Ergebnisse aus **3.3.5 Symmetrisch-*N,N*-para-biaryl-substituierte Triarylamindimere (*sym-p*-(bTAA)₂) 12**, **3.3.9 Symmetrisch-*N,N*-meta-biaryl-substituierte Triarylamindimere (*sym-m*-(bTAA)₂) 16** und **3.3.13 Symmetrisch-*N,N*-ortho-biaryl-substituierte Triarylamindimere (*sym-o*-(bTAA)₂) 20** wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (R. Kohlbecher, M. Flörke and T. J. J. Müller, *Metal-free Oxidative Coupling Enables the Selective Dimerization of Redox-Active Triarylmine Emitters* (vorläufiger Arbeitstitel), in Vorbereitung).
- Prof. Dr. T. J. J. Müller* begleitete das thematische Vorgehen kontinuierlich und entwickelte das Konzept für die Veröffentlichung. Die synthetische Ausarbeitung, die

Durchführung und Auswertung der elektrochemischen und photophysikalischen Messungen, die quantenchemischen Berechnungen und deren Interpretation sowie die Erstfassung des Manuskripts wurden eigenständig angefertigt. Die Erstfassung wurde anschließend von *M. Flörke* um weitere Dimere ergänzt, die sie im Rahmen ihrer Doktorarbeit eigenständig synthetisierte sowie elektrochemisch und photophysikalisch untersuchte. Diese Dimere sind jedoch nicht Teil der vorliegenden Arbeit. Die nachfolgenden Schemata, Abbildungen und Tabellen basieren auf bereits in englischer Sprache veröffentlichtem Material, wurden für diese Arbeit teilweise überarbeitet und ins Deutsche übertragen:

Schemata: Schema 3-37, Schema 3-47, Schema 3-48, Schema 3-50, Schema 3-60 und Schema 3-61

Abbildungen: Abbildung 3-26, Abbildung 3-128, Abbildung 3-132, Abbildung 3-133, Abbildung 3-135, Abbildung 3-136, Abbildung 3-197, Abbildung 3-203, Abbildung 3-240, Abbildung 3-205, Abbildung 3-207, Abbildung 3-263, Abbildung 3-267, Abbildung 3-268, Abbildung 3-269, Abbildung 3-271 und Abbildung 3-272

Tabellen: Tabelle 3-38, Tabelle 3-39, Tabelle 3-40, Tabelle 3-58, Tabelle 3-59, Tabelle 3-60, Tabelle 3-78, Tabelle 3-79 und Tabelle 3-80

*Aber in der Beschäftigung selbst Vergnügen finden
– dies ist das Geheimnis des Glücklichen!*

Sophie Moreau

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich ein großes Dankeschön an alle richten, die mich über die Jahre meiner Promotion begleitet haben. Vielen Dank für die großartige Unterstützung, die bereichernde Zusammenarbeit sowie die zahlreichen schönen Augenblicke, die wir miteinander teilen durften und die von Begeisterung, wertvollen Erfahrungen und unvergesslichem gemeinsamen Lachen geprägt waren.

Im Einzelnen möchte ich mich zunächst ausdrücklich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* für die herausfordernde Themenstellung, die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis und seine Offenheit für unterschiedlichste Fragestellungen bedanken. Besonders danke ich ihm für die mir gewährte Freiheit und das entgegengebrachte Vertrauen bei der Verfolgung eigener Ideen, die mir ermöglichten, mich sowohl persönlich als auch fachlich weiterzuentwickeln.

Außerdem danke ich PD Dr. Klaus Schaper für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie für seine große Hilfsbereitschaft und sein offenes Ohr in allen Belangen. Darüber hinaus bin ich sehr dankbar, bereits während meines Studiums Teil des scheLM-Teams gewesen zu sein und aktiv am Aufbau einer nachhaltigen Plattform zum interaktiven Erlernen und Vertiefen chemischer Inhalte mitwirken zu dürfen. Nicht zuletzt danke ich ihm auch für die Unmengen an Schokolade, mit denen er den gesamten Arbeitskreis zu Nikolaus, Ostern, Valentinstag und weiteren Gelegenheiten erfreute.

Mein besonderer Dank gilt meinen Laborkollegen *Dr. Henning Berens*, *Dr. Simone Hauer*, *M.Sc. Lysander Presser*, *M.Sc. Oliver Schützdeller-Wittek*, *M.Sc. Alexander Freymann*, die jeden Tag zu etwas Besonderem gemacht haben. Ich danke euch für die wunderbare Zeit, die verlässliche Zusammenarbeit und die Freundschaft. Danke für den niemals endenden wissenschaftlichen Austausch, die einfallsreiche Labordekoration, die abwechslungsreiche Laborplaylist und vor allem für unsere Gespräche, die den Laboralltag einfach nie langweilig werden ließen.

Dr. Simone Hauer danke ich besonders für das Beschützen unserer Schlenkrohre und für die gemeinsame Betreuung der Cyclovoltammetrie. Großes Dankeschön ebenfalls für die ausgiebige und offene fachliche sowie private Beratung zu jeder Zeit, die mir persönlich sehr viel bedeutet hat.

Ein spezieller Dank geht auch an *M.Sc. Lysander Presser* für die nie ausgehenden Antworten auf alle chemischen Probleme. Ich danke ebenso für das Vorlesen der unzähligen Kalendersprüche und die hervorragend gebastelten Papierflieger, die das ein oder andere Mal mit Kugelschreibern verwechselt wurden. Darüber hinaus möchte ich mich auch für die unvergessliche gemeinsame Zeit in Beijing bedanken – ich hätte mir keine bessere Konferenzbegleitung vorstellen können.

Ein besonderer Dank gilt ebenso *M.Sc. Oliver Schützdeller-Wittek* für die verlässliche Beschallung, auch wenn die Musik im Labor mal aus war. Ich danke dir für die zahlreichen lebhaften Gespräche, die sich nicht nur um Chemie drehten, sondern auch bis hin zur Kulinarik oder zum Tempolimit reichten.

Vielen Dank auch an *Dr. Gereon Hendrik Schmitz* aus dem Nachbarlabor für die regelmäßigen Besuche, wenn es ihm im Einzellabor doch einmal zu einsam wurde, und dafür, dass wir bei Engpässen stets die Geräte seines Labors mitbenutzen durften.

Ein großes Dankeschön geht auch an alle aktuellen und ehemaligen nicht namentlich genannten Doktoranden des Arbeitskreises für die herzliche und angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die vielen Diskussionen über wissenschaftliche Themen, aber auch über die kleinen Dinge des Lebens.

Meinen beiden Bachelorstudenten, *B.Sc. Hendrik Schröder* und *B.Sc. Tim Lippert*, danke ich für ihre engagierte Mitarbeit im Labor sowie ihr Interesse an meiner Themenstellung.

Für die akribische Durchsicht meiner Dissertation danke ich außerdem den fleißigen Korrekturlesern *Dr. Laura Mayer*, *M.Sc. Lysander Presser*, *M.Sc. Oliver Schützdeller-Wittek* und *M.Sc. Sven Daniel*.

Des Weiteren möchte ich den technischen und wissenschaftlichen Mitarbeitern für den reibungslosen Ablauf innerhalb des Arbeitskreises danken. Dazu zählen *Dr. Stefan Beutner* für die strategische Organisation aller Betreuungsdienste für Studierende, *Dr. Bernhard Mayer* für die Hilfe bei gerätetechnischen Problemen und vielen wissenschaftlichen Diskussionen, *B.Sc. Moanad Aian*, *Tanja Muth* und *Alessia Palmeri* für die zuverlässige Bewältigung der Vielzahl an zu messenden NMR-Spektren, *Dr. Peter Tommes* und *Ralf Bürgel* für die Aufnahme der Massenspektren, *Heidi Webers* und *Dagmar Riedl* für die verlässliche Hilfe während Laborpraktika, aber auch im täglichen Laboralltag, insbesondere bei der Beschaffung etlicher Laborutensilien, *Dagmar Koschel* und *Ute Köhler* für die Aufnahme der IR-Spektren sowie ebenfalls für die Unterstützung während der Laborpraktika, *Michael Webers* danke ich für die vielen kleinen Reparaturen und Wartungen unserer Geräte.

Zudem danke ich *Dr. Dustin Jordan* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Christoph Janiak* für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

Ebenso danke ich der *Heine Research Academies (HeRA)* sowie der *Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)* für die gewährten Stipendien, durch die meine Teilnahme an der 26th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry in Beijing, China, finanziell unterstützt wurde. Diese Förderung ermöglichte es mir nicht nur, meine Forschung einem internationalen Fachpublikum zu präsentieren und wertvolle wissenschaftliche Kontakte zu knüpfen, sondern auch, mich einer neuen Herausforderung auf einem anderen Kontinent mit unterschiedlicher Kultur und Sprache zu stellen.

Ein besonderer Dank gilt auch meinen Freunden, die in jeder Lebenslage hinter mir standen, tapfer stundenlange Monologe über Chemie ertragen haben und nun – ob gewollt oder nicht – bestens über Triarylamine informiert sind. Ebenso danke ich auch für die beständige Motivation in Zeiten, in denen es nicht immer einfach war.

Nicht zuletzt danke ich meinem Freund *M.Sc. Sven Daniel*, mit dem ich diese herausfordernde Zeit teilen durfte. Gemeinsam haben wir uns gegenseitig motiviert, Höhen und Tiefen (besonders bei zu heißen Teelöffeln) gemeistert und neben unseren fachlichen Diskussionen, in denen wir unsere Begeisterung für die Organische Chemie teilten, auch eine wunderschöne gemeinsame Freizeit gestaltet, die ganz ohne chemische Themen auskam.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern *Rosel Kohlbecher* und *Dr. Roland Kohlbecher*, die mich seit Beginn meines Studiums bedingungslos auf jegliche Art unterstützten und immer an mich glaubten. Ihnen ist die vorliegende Arbeit gewidmet!

Besonders danke ich meiner Mutter für die vielen schönen, abenteuerlichen und lustigen Urlaube, durch die ich gänzlich vom Laboralltag abschalten konnte. Außerdem danke ich ihr für ihre unerschütterliche Unterstützung bei allem, was ich tue und dafür, dass sie dabei stets die beste Ratgeberin ist.

Ein ebenso herzlicher Dank geht auch an meinen Bruder *Ben Kohlbecher*, mit dem bei Familientreffen unsere doch recht konträren Interessen für Burgen und Chemie immer wieder aufeinandertreffen.

Ich möchte mich auch bei dem Rest meiner Familie für die Begleitung bedanken und dafür, dass sie Verständnis hatten, dass ich aufgrund meines Promotionsstudiums oftmals wenig Zeit für sie hatte.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	IV
1 Zusammenfassung	1
2 Einleitung und Aufgabenstellung	8
2.1 Einleitung	8
2.2 Aufgabenstellung	14
3 Allgemeiner Teil	17
3.1 Synthesestrategien	17
3.1.1 Multikomponentenreaktionen	17
3.1.2 Sequenzielle Katalyse	20
3.1.3 Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion	21
3.1.4 Buchwald-Hartwig-Aminierung	23
3.1.5 Heck-Reaktion	25
3.1.6 Dimerisierungsreaktionen	29
3.2 Methoden	32
3.2.1 Quantitative Beschreibungsmöglichkeit von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mittels der Hammett-Gleichung	32
3.2.2 Grundlagen der Cyclovoltammetrie ^[206-214]	36
3.2.3 Grundlagen der UV/Vis-Spektroskopie ^[221-225]	45
3.2.4 Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie ^[223-230]	46
3.3 Triarylamine	49
3.3.1 Literaturübersicht zu Triarylaminen	49
3.3.1.1 Struktur und Eigenschaften von Triarylaminen	49
3.3.1.2 Synthesen von Triarylaminen	53
3.3.1.3 Anwendungsbereiche von Triarylaminen	55
3.3.2 Symmetrisch- <i>N,N</i> -para-biaryl-substituierte Triarylamine (<i>sym-p</i> -bTAA) 7	60
3.3.2.1 <i>Pseudo</i> -Vierkomponentensynthese von <i>sym-p</i> -bTAA 7	60
3.3.2.2 Strukturaufklärung der <i>sym-p</i> -bTAA 7	65
3.3.2.3 Elektrochemische Eigenschaften der <i>sym-p</i> -bTAA 7	68
3.3.2.4 Photophysikalische Eigenschaften der <i>sym-p</i> -bTAA 7	78
3.3.2.5 Quantenchemische Betrachtung der <i>sym-p</i> -bTAA 7	104
3.3.2.6 Solvatochromie Eigenschaften der <i>sym-p</i> -bTAA 7	124
3.3.2.7 Aggregationsinduzierte Emission der <i>sym-p</i> -bTAA 7	134
3.3.3 Symmetrisch- <i>N,N</i> -para-styryl-substituierte Triarylamine (<i>sym-p</i> -sTAA) 9	142
3.3.3.1 <i>Pseudo</i> -Fünfkompontensynthese von <i>sym-p</i> -sTAA 9	142
3.3.3.2 Strukturaufklärung der <i>sym-p</i> -sTAA 9	151
3.3.3.3 Elektrochemische Eigenschaften der <i>sym-p</i> -sTAA 9	155
3.3.3.4 Photophysikalische Eigenschaften der <i>sym-p</i> -sTAA 9	160
3.3.3.5 Quantenchemische Betrachtung der <i>sym-p</i> -sTAA 9	167
3.3.3.6 Solvatochromie Eigenschaften der <i>sym-p</i> -sTAA 9	180

3.3.3.7 Aggregationsinduzierte Emission der <i>sym-p</i> -sTAA 9	184
3.3.4 Symmetrisch- <i>N,N-para</i> -styryl-biaryl-substituierte Triarylamine (<i>sym-p</i> -sbTAA) 11	186
3.3.4.1 <i>Pseudo</i> -Fünfkomponentensynthese von <i>sym-p</i> -sbTAA 11	186
3.3.4.2 Strukturaufklärung der <i>sym-p</i> -sbTAA 11	188
3.3.4.3 Elektrochemische Eigenschaften der <i>sym-p</i> -sbTAA 11	191
3.3.4.4 Photophysikalische Eigenschaften der <i>sym-p</i> -sbTAA 11	193
3.3.4.5 Quantenchemische Betrachtung der <i>sym-p</i> -sbTAA 11	195
3.3.5 Symmetrisch- <i>N,N-para</i> -biaryl-substituierte Triarylamindimere (<i>sym-p</i> -(bTAA) ₂) 12	198
3.3.5.1 Dimerisierungsreaktion der <i>sym-p</i> -(bTAA) ₂ 12	198
3.3.5.2 Strukturaufklärung der <i>sym-p</i> -(bTAA) ₂ 12	201
3.3.5.3 Elektrochemische Eigenschaften der <i>sym-p</i> -(bTAA) ₂ 12	203
3.3.5.4 Photophysikalische Eigenschaften der <i>sym-p</i> -(bTAA) ₂ 12	206
3.3.5.5 Quantenchemische Betrachtung der <i>sym-p</i> -(bTAA) ₂ 12	208
3.3.6 Symmetrisch- <i>N,N-meta</i> -biaryl-substituierte Triarylamine (<i>sym-m</i> -bTAA) 13	214
3.3.6.1 <i>Pseudo</i> -Vierkomponentensynthese von <i>sym-m</i> -bTAA 13	214
3.3.6.2 Strukturaufklärung der <i>sym-m</i> -bTAA 13	217
3.3.6.3 Elektrochemische Eigenschaften der <i>sym-m</i> -bTAA 13	220
3.3.6.4 Photophysikalische Eigenschaften der <i>sym-m</i> -bTAA 13	229
3.3.6.5 Quantenchemische Betrachtung der <i>sym-m</i> -bTAA 13	249
3.3.6.6 Solvatochromie Eigenschaften der <i>sym-m</i> -bTAA 13	271
3.3.6.7 Aggregationsinduzierte Emission der <i>sym-m</i> -bTAA 13	275
3.3.7 Unsymmetrisch- <i>N,N-meta</i> -biaryl-substituierte Triarylamine (<i>unsym-m</i> -bTAA) 14	278
3.3.7.1 Vierkomponentensynthese von <i>unsym-m</i> -bTAA 14	278
3.3.7.2 Strukturaufklärung der <i>unsym-m</i> -bTAA 14	279
3.3.7.3 Elektrochemischen Eigenschaften der <i>unsym-m</i> -bTAA 14	282
3.3.7.4 Photophysikalische Eigenschaften der <i>unsym-m</i> -bTAA 14	285
3.3.8 Symmetrisch- <i>N,N-meta</i> -styryl-substituierte Triarylamine (<i>sym-m</i> -sTAA) 15	288
3.3.8.1 <i>Pseudo</i> -Fünfkomponentensynthese von <i>sym-m</i> -sTAA 15	288
3.3.8.2 Strukturaufklärung der <i>sym-m</i> -sTAA 15	289
3.3.8.3 Elektrochemische Eigenschaften der <i>sym-m</i> -sTAA 15	291
3.3.8.4 Photophysikalische Eigenschaften der <i>sym-m</i> -sTAA 15	293
3.3.8.5 Quantenchemische Betrachtung der <i>sym-m</i> -sTAA 15	295
3.3.9 Symmetrisch- <i>N,N-meta</i> -biaryl-substituierte Triarylamindimere (<i>sym-m</i> -(bTAA) ₂) 16	298
3.3.9.1 Dimerisierungsreaktion der <i>sym-m</i> -(bTAA) ₂ 16	298
3.3.9.2 Strukturaufklärung der <i>sym-m</i> -(bTAA) ₂ 16	302
3.3.9.3 Elektrochemische Eigenschaften der <i>sym-m</i> -(bTAA) ₂ 16	309
3.3.9.4 Photophysikalische Eigenschaften der <i>sym-m</i> -(bTAA) ₂ 16	314
3.3.9.5 Quantenchemische Betrachtung der <i>sym-m</i> -(bTAA) ₂ 16	317
3.3.10 Symmetrisch- <i>N,N-ortho</i> -biaryl-substituierte Triarylamine (<i>sym-o</i> -bTAA) 17	323
3.3.10.1 <i>Pseudo</i> -Vierkomponentensynthese von <i>sym-o</i> -bTAA 17	323
3.3.10.2 Strukturaufklärung der <i>sym-o</i> -bTAA 17	327
3.3.10.3 Kristallstrukturen der <i>sym-o</i> -bTAA 17	330
3.3.10.4 Elektrochemische Eigenschaften der <i>sym-o</i> -bTAA 17	333
3.3.10.5 Photophysikalische Eigenschaften der <i>sym-o</i> -bTAA 17	341
3.3.10.6 Quantenchemische Betrachtung der <i>sym-o</i> -bTAA 17	360
3.3.10.7 Solvatochromie Eigenschaften der <i>sym-o</i> -bTAA 17	379

3.3.10.8 Aggregationsinduzierte Emission der <i>sym-o</i> -bTAA 17	383
3.3.11 Unsymmetrisch- <i>N,N-ortho</i> -biaryl-substituierte Triarylamine (<i>unsym-o</i> -bTAA) 18	386
3.3.11.1 Vierkomponentensynthese von <i>unsym-o</i> -bTAA 18	386
3.3.11.2 Strukturaufklärung der <i>unsym-o</i> -bTAA 18	388
3.3.11.3 Elektrochemische Eigenschaften der <i>unsym-o</i> -bTAA 18	392
3.3.11.4 Photophysikalische Eigenschaften der <i>unsym-o</i> -bTAA 18	394
3.3.12 Symmetrisch- <i>N,N-ortho</i> -styryl-substituierte Triarylamine (<i>sym-o</i> -sTAA) 19	397
3.3.12.1 Versuch zur Darstellung von <i>sym-o</i> -sTAA 19 über eine <i>Pseudo</i> -Fünfkomponentensynthese	397
3.3.13 Symmetrisch- <i>N,N-ortho</i> -biaryl-substituierte Triarylamindimere (<i>sym-o</i> -(bTAA) ₂) 20	398
3.3.13.1 Dimerisierungsreaktion der <i>sym-o</i> -(bTAA) ₂ 20	398
3.3.13.2 Strukturaufklärung der <i>sym-o</i> -(bTAA) ₂ 20	401
3.3.13.3 Elektrochemische Eigenschaften der <i>sym-o</i> -(bTAA) ₂ 20	404
3.3.13.4 Photophysikalische Eigenschaften der <i>sym-o</i> -(bTAA) ₂ 20	408
3.3.13.5 Quantenchemische Betrachtung der <i>sym-o</i> -(bTAA) ₂ 20	410
3.3.14 Fazit und Ausblick Triarylamine	415
3.4 Phenanthridinone	432
3.4.1 Literaturübersicht zu Phenanthridinonen	432
3.4.1.1 Struktur und Eigenschaften von Phenanthridinonen	432
3.4.1.2 Synthesen von Phenanthridinonen	436
3.4.1.3 Vorkommen und Anwendungsbereiche von Phenanthridinonen	440
3.4.2 <i>N</i> -Arylphenanthridinone 22 und <i>N</i> -Arylcrinasiadine 24	446
3.4.2.1 Dreikomponentensynthese von <i>N</i> -Arylphenanthridinonen 22 und <i>N</i> -Arylcrinasiadinen 24	446
3.4.2.2 Strukturaufklärung der <i>N</i> -Arylphenanthridinone 22 und <i>N</i> -Arylcrinasiadine 24	460
3.4.2.3 Photophysikalische Eigenschaften der <i>N</i> -Arylphenanthridinone 22 und <i>N</i> -Arylcrinasiadine 24	464
3.4.2.4 Quantenchemische Betrachtung der <i>N</i> -Arylphenanthridinone 22 und <i>N</i> -Arylcrinasiadine 24	473
3.4.3 <i>N</i> -Alkylphenanthridinone 25 und <i>N</i> -Alkylcrinasiadine 26	492
3.4.3.1 Dreikomponentensynthese von <i>N</i> -Alkylphenanthridinonen 25 und <i>N</i> -Alkylcrinasiadinen 26	492
3.4.3.2 Strukturaufklärung der <i>N</i> -Alkylphenanthridinone 25 und <i>N</i> -Alkylcrinasiadine 26	495
3.4.3.3 Photophysikalische Eigenschaften der <i>N</i> -Alkylphenanthridinone 25 und <i>N</i> -Alkylcrinasiadine 26	499
3.4.4 Fazit und Ausblick Phenanthridinone	502
4 Experimenteller Teil	509
4.1 Angaben zu den allgemeinen Versuchsbedingungen und den analytischen Methoden	509
4.1.1 Versuchsbedingungen der Synthese	509
4.1.2 Analytik zur Strukturaufklärung	509
4.1.3 (Opto)elektronische Analytik	511
4.1.4 Quantenchemische Berechnungen	512
4.2 Synthese und spektroskopische Daten von (4-Vinylphenyl)boronsäurepinakolester 2j^[562]	513
4.3 Synthese von symmetrisch-<i>N,N</i>-brom-substituierten Triarylaminen (<i>sym-Br</i>-TAA) 6	514
4.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV1) und experimentelle Daten ^[267]	514
4.3.2 Spektroskopische Daten der symmetrisch- <i>N,N</i> -brom-substituierten Triarylamine (<i>sym-Br</i> -TAA) 6	515
4.4 Synthese und spektroskopische Daten von 4-Brom-<i>N,N</i>-bis(4-fluorphenyl)anilin 6e^[331]	523
4.5 Synthese von symmetrisch-<i>N,N</i>-<i>para</i>-biaryl-substituierten Triarylaminen (<i>sym-p</i>-bTAA) 7	524
4.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV2) und experimentelle Daten ^[236]	524

4.5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV3) und experimentelle Daten ^[236]	526
4.5.3 Spektroskopische Daten der symmetrisch- <i>N,N</i> - <i>para</i> -biaryl-substituierten Triarylamine (<i>sym-p</i> -bTAA) 6	527
4.6 Synthese von symmetrisch-<i>N,N</i>-<i>para</i>-styryl-substituierten Triarylaminen (<i>sym-p</i>-sTAA) 9	554
4.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV4) und experimentelle Daten	554
4.6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV5) und experimentelle Daten	556
4.6.3 Spektroskopische Daten der symmetrisch- <i>N,N</i> - <i>para</i> -styryl-substituierten Triarylamine (<i>sym-p</i> -sTAA) 9	557
4.7 Synthese von (<i>E</i>)-4-(4-Fluorstyryl)-<i>N</i>-(4-methoxyphenyl)-<i>N</i>-phenylanilin (<i>unsym-p</i>-sTAA 10a)	565
4.8 Synthese von symmetrisch-<i>N,N</i>-<i>para</i>-styryl-biaryl-substituierten Triarylaminen (<i>sym-p</i>-sbTAA) 11	567
4.8.1 Synthese und spektroskopische Daten von (<i>E</i>)-4'-(4-Fluor-styryl)- <i>N,N</i> -bis(4-methoxyphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amin (11a)	567
4.8.2 Synthese und spektroskopische Daten von (<i>E</i>)-4-(2-(4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)benzonnitril (11b)	569
4.9 Synthese von symmetrisch-<i>N,N</i>-<i>para</i>-biaryl-substituierten Triarylamindimeren (<i>sym-p</i>-(bTAA)₂) 12	571
4.9.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV6) und experimentelle Daten	571
4.9.2 Spektroskopische Daten der symmetrisch- <i>N,N</i> - <i>para</i> -biaryl-substituierten Triarylamindimere (<i>sym-p</i> -(bTAA) ₂) 12	572
4.10 Synthese von symmetrisch-<i>N,N</i>-<i>meta</i>-biaryl-substituierten Triarylaminen (<i>sym-m</i>-bTAA) 13	575
4.10.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV7) und experimentelle Daten	575
4.10.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV8) und experimentelle Daten	577
4.10.3 Spektroskopische Daten der symmetrisch- <i>N,N</i> - <i>meta</i> -biaryl-substituierten Triarylamine (<i>sym-m</i> -bTAA) 11	578
4.11 Synthese von unsymmetrisch-<i>N,N</i>-<i>meta</i>-biaryl-substituierten Triarylaminen (<i>unsym-m</i>-bTAA) 14	598
4.11.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV9) und experimentelle Daten	598
4.11.2 Spektroskopische Daten der symmetrisch- <i>N,N</i> - <i>meta</i> -biaryl-substituierten Triarylamine (<i>sym-m</i> -bTAA) 14	599
4.12 Synthese von symmetrisch-<i>N,N</i>-<i>meta</i>-styryl-substituierten Triarylaminen (<i>sym-m</i>-sTAA) 15	603
4.12.1 Synthese und spektroskopische Daten von (<i>E</i>)-3-(4-Fluorstyryl)- <i>N,N</i> -bis(4-methoxyphenyl)anilin (15a)	603
4.12.2 Synthese und spektroskopische Daten von (<i>E</i>)-4-(3-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)styryl)benzonnitril (15b)	605
4.13 Synthese von symmetrisch-<i>N,N</i>-<i>meta</i>-biaryl-substituierten Triarylamindimeren (<i>sym-m</i>-(bTAA)₂) 16	607
4.13.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV10) und experimentelle Daten	607
4.13.2 Spektroskopische Daten der symmetrisch- <i>N,N</i> - <i>meta</i> -biaryl-substituierten Triarylamindimere (<i>sym-m</i> -(bTAA) ₂) 16	608
4.14 Synthese von symmetrisch-<i>N,N</i>-<i>ortho</i>-biaryl-substituierten Triarylaminen (<i>sym-o</i>-bTAA) 17	613
4.14.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV11) und experimentelle Daten	613
4.14.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV12) und experimentelle Daten	615

4.14.3 Spektroskopische Daten der symmetrisch- <i>N,N-ortho</i> -biaryl-substituierten Triarylamine (<i>sym-o</i> -bTAA) 17	616
4.15 Synthese von unsymmetrisch-<i>N,N-ortho</i>-biaryl-substituierten Triarylaminen (<i>unsym-o</i>-bTAA) 18	631
4.15.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV13) und experimentelle Daten	631
4.15.2 Spektroskopische Daten der unsymmetrisch- <i>N,N-ortho</i> -biaryl-substituierten Triarylamine (<i>unsym-o</i> -bTAA) 18	633
4.16 Synthese von symmetrisch-<i>N,N-ortho</i>-styryl-substituierten Triarylaminen (<i>sym-o</i>-sTAA) 19	639
4.16.1 Synthese und spektroskopische Daten von (<i>E</i>)-2-(4-Fluorstyryl)- <i>N,N</i> -bis(4-methoxyphenyl)anilin (19a)	639
4.16.2 Synthese und spektroskopische Daten von (<i>E</i>)-4-(2-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)styryl)benzonnitril (19b)	641
4.17 Synthese von symmetrisch-<i>N,N-ortho</i>-biaryl-substituierten Triarylamindimeren (<i>sym-o</i>-(bTAA)₂) 20	643
4.17.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV14) und experimentelle Daten	643
4.17.2 Spektroskopische Daten der symmetrisch- <i>N,N-ortho</i> -biaryl-substituierten Triarylamindimere (<i>sym-o</i> -(bTAA) ₂) 20	644
4.18 Synthese und spektroskopische Daten von 6-Brombenzo[d][1,3]dioxol-5-carbaldehyd (4u)^[570]	647
4.19 Synthese und spektroskopische Daten von Methyl-6-brombenzo[d][1,3]dioxol-5-carboxylat (4v)^[572]	648
4.20 Synthese und spektroskopische Daten vom Piperonalboronsäurepinakolester 2p^[493]	649
4.21 Synthese von <i>N</i>-Arylphenanthridinonen 22 <i>N</i>-Arylcrinasiadine 24	650
4.21.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV15) und experimentelle Daten	650
4.21.2 Spektroskopische Daten der <i>N</i> -Arylphenanthridinonen 22 und <i>N</i> -Arylcrinasiadine 24	651
4.22 Synthese von <i>N</i>-Alkylphenanthridinonen 25 und <i>N</i>-Alkylcrinasiadinen 26	657
4.22.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV16) und experimentelle Daten ^[236]	657
4.22.2 Spektroskopische Daten der <i>N</i> -Alkylphenanthridinonen 25 und <i>N</i> -Alkylcrinasiadinen 26	658
5 Molekülverzeichnis	663
6 Anhang	679
6.1 NMR-Spektren	679
6.2 Quantenchemische Berechnungen	693
6.3 Halbwertsbreite (FWHM)	695
7 Literaturverzeichnis	696

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetat	DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
ACQ	aggregationsbedingten Löschung (<i>aggregation caused quenching</i>)	DMFc	Decamethylferrocen
AIE	aggregationsinduzierte Emission (<i>aggregation induced emission</i>)	DMSO	Dimethylsulfoxid
AIEgene	AIE-Luminophore	DPPF	1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen
α -NPD	2,2'-Dimethyl- <i>N,N'</i> -di-[(1-naphthyl)- <i>N,N'</i> -diphenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin	dppm	Bis(diphenylphosphan)methan
Äq.	Äquivalente	DSSC	farbstoffsensibilisierte Solarzelle (<i>dye-sensitized solar cell</i>)
Ar	Aryl	DTBPF	1,1'-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphan)ferrocen
a.u.	ohne Einheit (<i>arbitrary units</i>)	EA	Elementaranalyse
ber.	berechnet	EI	Elektronenstoßionisation (<i>electron ionization</i>)
BHSL	<i>Buchwald-Hartwig</i> -Aminierungs- <i>Suzuki</i> -Kupplungs-Lactamisierungs-Sequenz	Em.	Emission
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphan)-1,1'-binaphthyl	<i>et al.</i>	und andere
BLEBS	Brom-Lithium-Austausch-Borylierungs- <i>Suzuki</i> -Sequenz (<i>bromine-lithium-exchange-borylation-Suzuki sequence</i>)	EWG	elektronenziehende Gruppe (<i>electron withdrawing group</i>)
BrettPhos	2-(Dicyclohexylphosphan)-3,6-dimethoxy-2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl	exc	Anregung (<i>excitation</i>)
bTAA	biarylsubstituiertes Triarylammin	Φ_F	Fluoreszenzquantenausbeute
Bu	Butyl	Fc	Ferrocen
^t BuXPhos	2-Di- <i>tert</i> -butylphosphan-2',4',6'-triisopropylbiphenyl	FC	<i>Franck-Condon</i>
c	Konzentration	FMO	Grenzmolekülorbital (<i>frontier molecular orbital</i>)
CT	Ladungstransfer (<i>Charge Transfer</i>)	FWHM	Halbwertsbreite (<i>full width at half maximum</i>)
cp	Cyclopentadien	gef.	gefunden
cp*	Pentamethylcyclopentadien	ges.	gesättigt
Cy	Cyclohexyl	h	Stunde
dba	Dibenzylidenaceton	Hal	Halogen
COD	Cycloocta-1,5-dien	Het	Hetero
δ	chemische Verschiebung in ppm (NMR-Spektroskopie)	HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
DCPF	1,1'-Bis-(dicyclohexylphosphan)-ferrocen	HONTO	höchstes besetztes natürliches Übergangsortbital (<i>highest occupied natural transition orbital</i>)
DEPT	störungsfreie Verstärkung durch Polarisation (<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i> , NMR-Experiment)	HPS	Hexaphenylsilol
dest.	destilliert	HS	<i>Heck</i> -Kupplungs- <i>Suzuki</i> -Kupplungs-Sequenz
DME	Dimethylether	HSBH	<i>Heck</i> -Kupplungs- <i>Suzuki</i> -Kupplungs- <i>Buchwald-Hartwig</i> -Aminierungs-Sequenz
		IR	Infrarotspektroskopie
		IRF	Gerätefunktion (<i>instrumental response function</i>)
		IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (<i>International</i>)

	<i>Union of Pure and Applied Chemistry</i>	Ph	Phenyl
		PMMA	Polymethylmethacrylat
nJ	Kopplungskonstante über n Bindungen	PPA	Polyphosphorsäure
JohnPhos	2-Di- <i>tert</i> -butylphosphan-biphenyl	PSC	Perowskit-Solarzelle (<i>perovskite solar cell</i>)
λ	Wellenlänge in nm	quart	quartär
L	Ligand	R	Rest
LE	lokalisierte Anregung (<i>localized excitation</i>)	RIM	Einschränkung der intramolekularen Bewegungen (<i>restriction of intramoleculare motions</i>)
LED	Leuchtdiode (<i>light-emitting diode</i>)	RuPhos	(2-Dicyclohexylphosphan-2',6'-diisopropoxy-1,1'-biphenyl)[2-(2'-amino-1,1'-biphenyl)]palladium(II)-methansulfonat
Lit.	Literatur	SLS	<i>Suzuki</i> -Kupplungs-Lactamisierungs-Substitutions-Sequenz
LM	Lösungsmittel	SBH	<i>Suzuki</i> -Kupplungs- <i>Buchwald-Hartwig</i> -Aminierungs-Sequenz
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)	Smp.	Schmelzpunkt
LUNTO	niedrigstes unbesetztes natürliches Übergangsortbital (<i>lowest unoccupied natural transition orbital</i>)	sh	Schulter (<i>shoulder</i>)
M	Molar	SPhos	2-Dicyclohexylphosphan-2',6'-dimethoxybiphenyl
MCR	Multikomponentensynthese (<i>multicomponent reaction</i>)	<i>sym</i>	symmetrisch <i>N,N</i> -substituiert
MCS	Vielkanalanalysator (<i>multichannel scaling</i>)	<i>t</i>	tertiär (Präfix)
Me	Methyl	TAA	Triarylamin
MS	Massenspektrometrie	TADF	thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (<i>thermally activated delayed fluorescence</i>)
MSA	Methansulfonsäure	TCSPC	zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung (<i>time-correlated single photon counting</i>)
n	unverzweigt (Präfix)	THF	Tetrahydrofuran
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (<i>nuclear magnetic resonance</i>)	TPA	Triphenylamin
NTO	Natürliche Übergangsortbitale (<i>natural transition orbitals</i>)	TPD	<i>N,N'</i> -Bis-(3-methylphenyl)- <i>N,N'</i> -diphenylbenzidin
<i>o</i>	<i>ortho</i>	TPE	Tetraphenylethen
OFET	Organischer Feldeffekttransistor (<i>organic field-effect transistor</i>)	<i>unsym</i>	unsymmetrisch <i>N,N</i> -substituiert
OLED	Organische Leuchtdiode (<i>organic light emitting diode</i>)	UV	Ultraviolette Strahlung (190-380 nm)
OSC	Organische Solarzelle (<i>organic solar cell</i>)	XantPhos	4,5-Bis(diphenylphosphan)-9,9-dimethylxanthen
<i>p</i>	<i>para</i>	XPhos	2-Dicyclohexylphosphan-2',4',6'-triisopropylbiphenyl
PARP1	Poly-ADP-Ribose-Polymerase-1		
pk_a	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante K_a		
pk_b	negativer dekadischer Logarithmus der Basenkonstante K_b		

1 Zusammenfassung

Die präzise Einstellung von elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften funktioneller Farbstoffe stellt eine zentrale Herausforderung der modernen Organischen Chemie dar und erfordert die Entwicklung gezielter, diversifizierter und möglichst idealer Synthesestrategien. Die vorliegende Dissertation begegnet diesem essenziellen Forschungsschwerpunkt mit effizienten Multikomponentensynthesen (MCR), die nach dem modularen Baukastenprinzip ausgehend von leicht zugänglichen Anilinen den konzeptionellen Aufbau umfangreicher Molekülbibliotheken neuartiger Triarylamin- (TAA-) und Phenanthridinonluminophoren eröffnen (Abbildung 1-1). Die systematisch erschlossene Substanzvielfalt bildet die Grundlage für eine quantitative Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Struktur und Eigenschaft. Die daraus abgeleiteten Struktur-Eigenschafts-Beziehung erlauben schnelle sowie empirische Vorhersagen und ebnen den Weg zum rationalen Design maßgeschneiderter Luminophore mit spezifisch einstellbaren Eigenschaften.

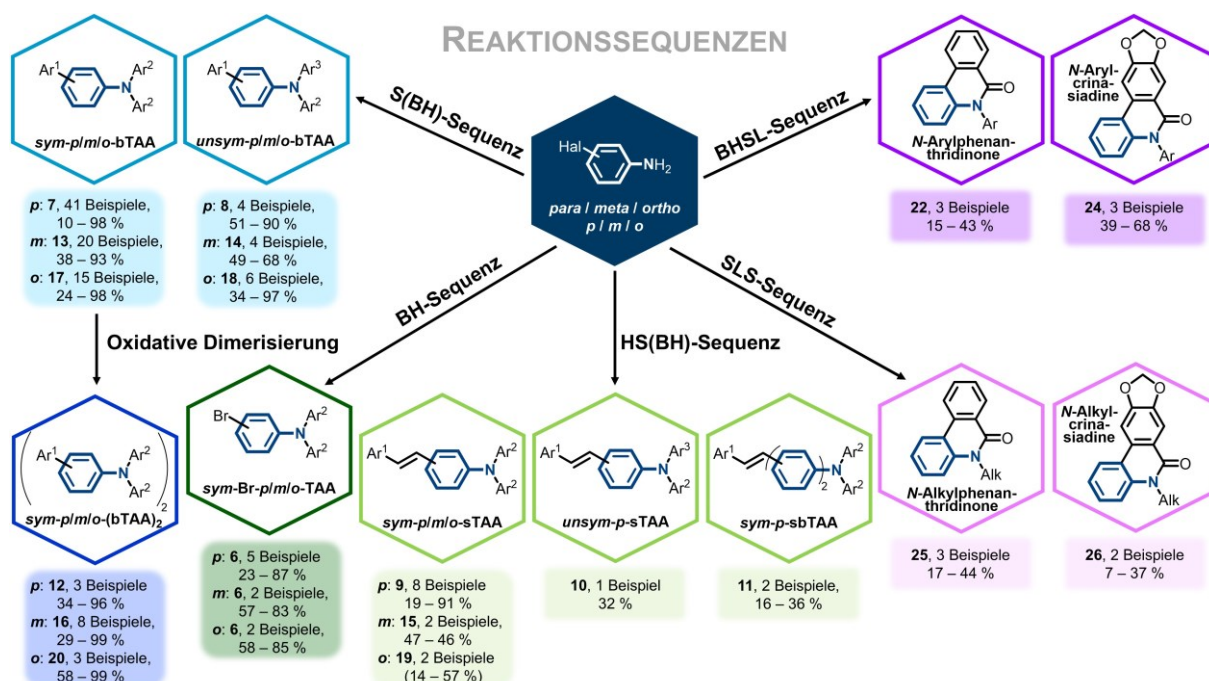


Abbildung 1-1: Schematische Übersicht über die etablierten Reaktionssequenzen, ausgehend von *para-/meta-/ortho*-Halogenanilin.

Der Hauptfokus lag auf der Synthese und Charakterisierung von neuartigen TAA, die eine *para-* (*p-*), *meta-* (*m-*) oder *ortho-* (*o-*) Biaryleinheit (bTAA) tragen. Über eine etablierte sequentiell palladiumkatalysierte konsequente *Pseudo*-Vierkomponentensynthese, die sowohl die *Suzuki*-Kupplung als auch eine zweifache *Buchwald-Hartwig*-Aminierung (SBH-Sequenz) verknüpft (Abbildung 1-1, links oben), gelang zunächst der selektive Zugang zu weiteren 23 symmetrisch substituierten *p*-bTAA **7** (*sym-p*-bTAA) in Ausbeuten mit bis zu 98 %. Die

Übertragung der SBH-Sequenz auf *meta*-substituierte Systeme **13** (*sym-m*-bTAA) verlief ebenfalls erfolgreich, sodass 16 neue Derivate **13** dargestellt werden konnten. Die Herstellung der *ortho*-substituierten Derivate **17** (*sym-o*-bTAA) erwies sich als synthetisch anspruchsvoller, jedoch ließen sich mit einer weiter optimierten SBH-Sequenz schließlich elf neue *sym-o*-bTAA **17** isolieren. Für die *meta*- und *ortho*-bTAA wurde die MCR-Strategie zudem selektiv auf unsymmetrische Derivate **14** bzw. **18** erweitert. Insgesamt ist die SBH-Sequenz der bTAA nicht nur tolerant gegenüber elektronenziehenden, -neutralen und -schiebenden funktionellen Gruppen, sondern auch gegenüber heterocyclischen und sterisch anspruchsvollen Substituenten. Lediglich fünf *sym-p*-bTAA **7** mit der stark elektronenziehenden Cyanogruppe erforderten eine zweistufige Reaktionsführung, bei der zuvor über eine zweifache *Buchwald-Hartwig*-Aminierung (BH-Sequenz) ein symmetrisch-*N,N*-Brom-substituiertes Triarylamin **6** (*sym-Br*-TAA) hergestellt wurde (Abbildung 1-1, links unten). Die Darstellung weniger *sym-m*-bTAA **13** und *sym-o*-bTAA **17** war ebenfalls nur über eine zweistufige Reaktion möglich, sodass jeweils vier weitere Derivate zugänglich waren. Die molekularen Strukturen ausgewählter *sym-o*-bTAA **17** konnten darüber hinaus durch Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig aufgeklärt werden. Die zunehmende sterische Wechselwirkung in diesen Systemen manifestierte sich in stark verdrillten Biaryleinheiten mit Torsionswinkeln bis 74° sowie verlängerten C-N-Bindungslängen.

Eine wesentliche methodische Erweiterung dieser Arbeit war das Voranstellen der *Heck*-Reaktion an die etablierte S(BH)-Sequenz (HS(BH)-Sequenz), wodurch sich styrylsubstituierte TAA (sTAA) über eine *Pseudo*-Fünfkomponentensynthese (HSBH-Sequenz) oder Dreikomponentensynthese (HS-Sequenz) effizient darstellen ließen (Abbildung 1-1, unten). Unter Einsatz eines einheitlichen Katalysatorsystems entstand eine *para*-styrylsubstituierte Substanzbibliothek an acht symmetrischen und einem unsymmetrischen sTAA **9/10** (*sym-lunsym-p*-sTAA) sowie zwei symmetrischen sbTAA **11** (*sym-p*-sbTAA) in Ausbeuten von bis zu 91 %. Die Sequenz konnte auch für *meta*-styrylsubstituierte Systeme **15** (*sym-m*-sTAA) erfolgreich etabliert werden, während die *ortho*-substituierten Derivate **19** (*sym-o*-sTAA) sich hingegen als begrenzt zugänglich erwiesen.

Aufbauend auf den synthetisierten *sym-p/m/o*-bTAA wurde deren oxidative Kupplung verfolgt, wobei sich unter metallfreien Bedingungen die Dimerisierung aller Substitutionstypen realisieren ließ (Abbildung 1-1, links unten). Reaktivität und Produktverteilung waren dabei eng an das Substitutionsmuster geknüpft und konnten durch quantenchemisch berechnete Spindichteverteilungen theoretisch rationalisiert werden. Während sich bei den *sym-p*-bTAA **7** und den *sym-o*-bTAA **17** eine hohe Positionselektivität erzielen ließ, resultierten die *sym-m*-bTAA **13** teils in heterogenen Produktgemischen.

Des Weiteren eröffnete der strategische Tausch der beiden Palladiumkatalysen innerhalb der SBH-Sequenz zur Umgehung unlöslicher Intermediate in Kombination mit einer ergänzenden Lactamisierung (BHSL-Sequenz) den direkten Zugang zu heterocyclischen Substanzklassen funktionalisierter *N*-Arylphenanthridinone **22** und alkaloidanaloger *N*-Arylcrinasiadinen **24** (Abbildung 1-1, rechts oben). Ergänzend wurde mit einer neuartigen SLS-Sequenz ein weiterer modularer Zugang erschlossen, der zunächst mittels *Suzuki*-Kupplung und Lactamisierung eine Cyclisierung initiiert und eine anschließende nucleophile Substitution am Amid-Stickstoffatom vereint. Diese Dreikomponentensynthese gewährte die gezielte Darstellung von drei *N*-Alkylphenanthridinonen **25** sowie zweier *N*-Alkylcrinasiadine **26** (Abbildung 1-1, rechts unten). Letztere gehören zu stark zytotoxischen Naturstoffen, die auch aus dem Amaryllisgewächs *Zephyranthes candida* isolierbar sind und sich durch eine hohe Wirksamkeit gegen verschiedene Krebszelllinien auszeichnen.

Im Anschluss an die Entwicklung und Etablierung der verschiedenen Syntheserouten wurden die elektrochemischen Eigenschaften sämtlicher dargestellter Verbindungen umfassend mittels Cyclovoltammetrie charakterisiert (Abbildung 1-2).

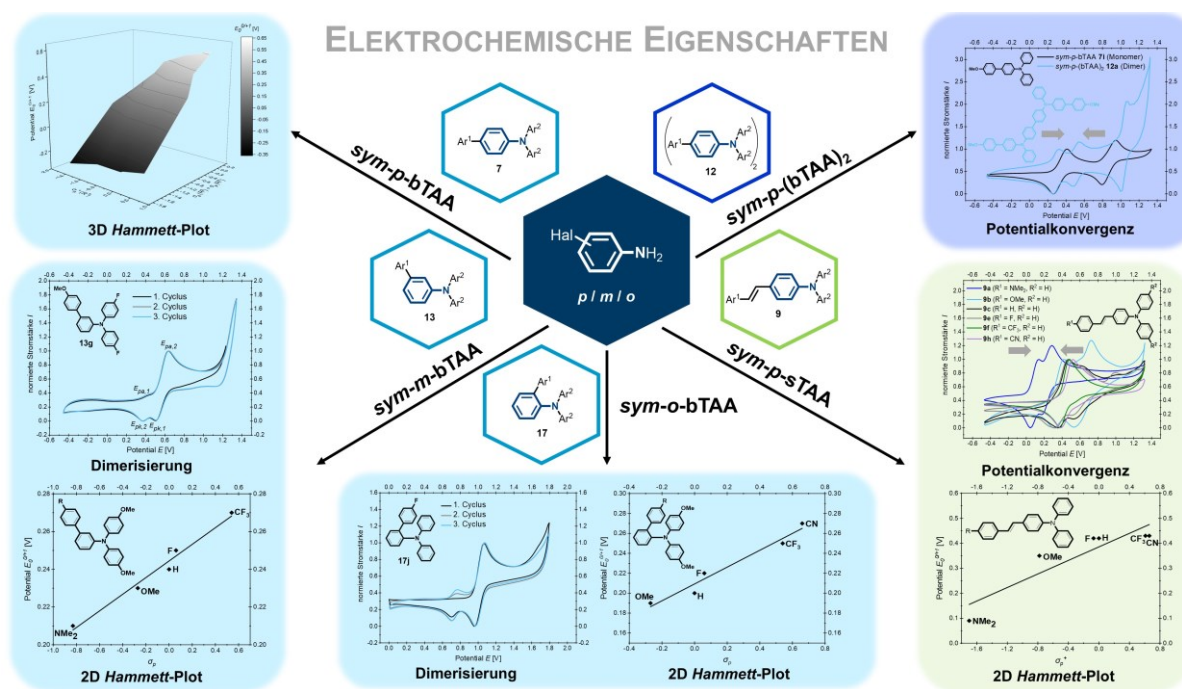


Abbildung 1-2: Schematische Übersicht über die elektrochemischen Eigenschaften der anilinbasierten TAA (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 0.1 \text{ V/s}$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen $[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]/[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = -0.54 \text{ V}$ (vs. $[(\text{Cp})_2\text{Fe}]/[(\text{Cp})_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = 0.00 \text{ V}$)).

Die meisten TAA lassen sich als zweistufige Redoxsysteme nach *Wurster*-Typ klassifizieren, wobei jeweils reversible Redoxprozesse mit *Nernst*-Verhalten zur Bildung des entsprechenden Radikalkations und Dikations führen. Auf dieser Grundlage konnten quantitative Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abgeleitet werden, da die Lage der Redoxpotentiale eine hervorragende Korrelation mit den Substituenteneffekten offenbaren. Elektronenschiebende

Substituenten senken die Redoxpotentiale, während elektronenziehende Gruppen eine anodische Verschiebung bewirken. Donorsubstituenten an Ar² führen außerdem zu höheren Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} und somit zu stabileren Radikalkationen. Durch gezielte Variation der Substituenten lassen sich dementsprechend die elektronischen Eigenschaften über einen breiten Bereich feinjustieren.

Die ausgeprägte Substituentenabhängigkeit der *sym-p*-bTAA **7** ließ sich sowohl über zwei- als auch über dreidimensionale *Hammett*-Korrelationen demonstrieren (Abbildung 1-2, links oben). Der *para*-Substituent an Ar² wurde dabei als entscheidende Einflussgröße auf das Redoxpotential identifiziert, was sich vermutlich in der geringeren Distanz zum Reaktionszentrum begründet. Die Gültigkeit der multiplen Regression lässt sich an verschiedenen Beispielen bestätigen und bietet nicht nur eine Möglichkeit für ein rationales Design von maßgeschneiderten *sym-p*-bTAA **7**, sondern auch für *unsym-p*-bTAA **8** mit variierbaren elektrochemischen Eigenschaften. Die *sym-m*-bTAA **13** sowie die *sym-o*-bTAA **17** präsentierten ein divergierendes elektrochemisches Verhalten. Neben reversiblen Redoxprozessen traten insbesondere bei Derivaten ohne Substituenten an Ar² zusätzliche irreversible Redoxprozesse auf, die auf Dimerisierungsprozesse zurückgeführt werden können (Abbildung 1-2, links unten). Quantenchemisch berechnete Spindichteverteilungen lieferten wertvolle Informationen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons im Radikalkation, wodurch sich Rückschlüsse auf bevorzugte Dimerisierungspositionen ziehen lassen. Sofern keine Dimerisierung auftrat, konnte auch für die *meta*- und *ortho*-Derivate **13** bzw. **17** eine klare Abhängigkeit des Redoxpotentials vom elektronischen Substituentencharakter an Ar¹ und Ar² festgestellt werden, die sich durch eine zweidimensionale *Hammett*-Beziehung beschreiben lässt (Abbildung 1-2, links unten). Außerdem ließen sich auch Vorhersagemodelle basierend auf den quantenchemisch berechneten HOMO-Energien der bTAA herausarbeiten, die ebenfalls eine hohe Korrelation erzielten und somit eine alternative Methode für ein rationales Design eröffnen.

Die zusätzliche Doppelbindung innerhalb der Styryleinheit der sTAA begünstigt vermutlich eine bessere Delokalisierung der positiven Ladung im entstehenden Radikalkation, was im Vergleich zu den bTAA in niedrigeren Redoxpotentialen resultiert (Abbildung 1-2, rechts unten). Gleichzeitig führt dies auch zu niedrigeren K_{SEM} -Werten und zu instabileren Radikalkationen. Für die Substituentenabhängigkeit der *sym-p*-sTAA **9** konnte ebenfalls eine zweidimensionale *Hammett*-Korrelation abgeleitet werden (Abbildung 1-2, rechts unten). Ergänzend ließ sich auch ein Vorhersagemodell mit DFT-berechneten HOMO-Energien etablieren, das experimentelle Redoxpotentiale reproduzieren kann. Zudem verhalten sich die *sym-p*-sbTAA **11** elektrochemisch vergleichbar zu den *sym-p*-bTAA **7**. Die Cyclovoltammogramme der *sym-m*-sTAA **15** weisen stabile reversible Redoxprozesse ohne Dimerisierung auf.

Die Dimere lieferten Redoxprozesse mit herabgesetztem Potentialen im Vergleich zu ihren Monomeren, was eine verbesserte Delokalisierung der entstehenden positiven Ladung innerhalb des erweiterten π -Systems aufdeckt (Abbildung 1-2, rechts oben). Der zweite Redoxprozess verläuft sequenziell am jeweils anderen Stickstoffatom und ist durch Coulomb-Abstoßung leicht anodisch verschoben. Die geringe Potentialdifferenz führt zu niedrigen K_{SEM} -Werten und damit zu weniger stabilen Radikalkationen, wobei die Vergleichbarkeit mit den Monomeren eingeschränkt ist. Im Gegensatz zu den *ortho*-Dimeren **20** weisen die Cyclovoltammogramme der *meta*-Dimere **16** eine deutlich geringere Ähnlichkeit mit den entstehenden Signalen in den Cyclovoltammogrammen der Monomere auf, was auf eine abweichende Dimerzusammensetzung hindeutet.

Die Phenanthridinone **22** bzw. **25** und Crinasiadine **24** bzw. **26** liefern im betrachteten Messfenster keine elektrochemisch nachweisbaren Redoxprozesse, da das Phenanthridinongrundgerüst elektronisch sehr stabil ist und keine leicht oxidierbaren oder reduzierbaren Zentren besitzt.

Neben der Charakterisierung des Grundzustands wurden auch die angeregten Zustände aller dargestellten Verbindungen umfassend mittels UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht und durch quantenchemische Berechnungen gestützt (Abbildung 1-3).

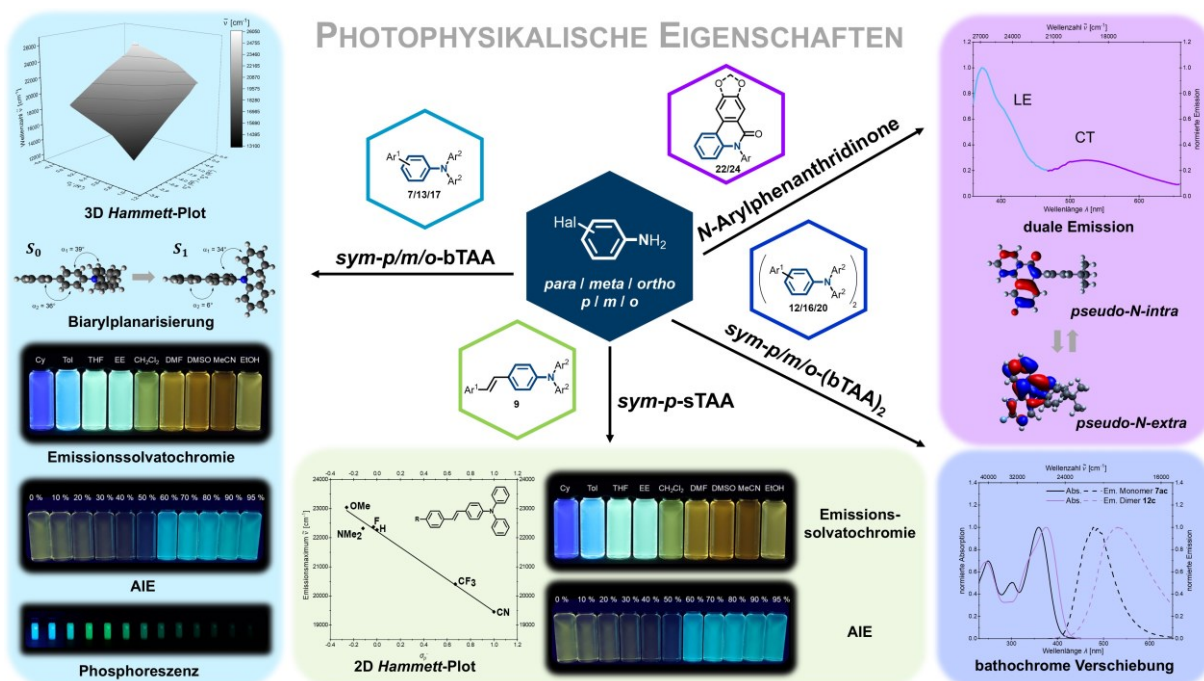


Abbildung 1-3: Schematische Übersicht über die photophysikalischen Eigenschaften der anilinbasierten TAA und Phenanthridinonanaloga ($T = 293 \text{ K}$, $c_{Abs} = 10^{-5} \text{ M}$, $c_{Em} = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, (TD)DFT: Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G** (TAA) oder B3LYP/6-31G* (Phenanthridinone), PCM CH_2Cl_2).

Besonders eindrucksvoll zeigen die TAA bei photonischer Anregung eine intensive, einstellbare Emission von Blau bis Rot mit Quantenausbeuten bis zu 98 % in Lösung und 92 %

im Festkörper. Neben der Emission lassen sich auch die Absorption sowie die *Stokes*-Verschiebung gezielt über das Substitutionsmuster steuern, sodass mannigfaltige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen herausgearbeitet werden können.

Die *sym-p*-bTAA **7** präsentieren charakteristische Absorptionsbanden, deren längstwelliges Maximum dem HOMO→LUMO-Übergang entspricht und sich durch das Substitutionsmuster an Ar¹ einstellen lässt. Donoren bewirken eine bathochrome, Akzeptoren eine hypsochrome Verschiebung. Die beobachteten Trends lassen sich über eine dreidimensionale *Hammett*-Beziehung abbilden, obwohl der Substituent an Ar² einen nicht direkt korrelierbaren Einfluss ausübt. Die Derivate mit einem Dimethylaminorest weichen jedoch systematisch von dieser Beziehung ab, was sich quantenchemisch durch eine andere Verteilung der Elektronendichte und damit eine Änderung des Dipolmoments erklären lässt. Für die *sym-m*-bTAA **13** und *sym-o*-bTAA **17** erscheint der HOMO→LUMO-Übergang dagegen als schwache längstwellige Schulter, was vermutlich auf eine verringerte Orbitalüberlappung infolge sterischer Hinderung und nicht-linearer Kopplung zurückzuführen ist. Es ließ sich dennoch eine klare Abhängigkeit der längstwelligsten Absorption sowohl vom Substituenten an Ar¹ als auch Ar² nachweisen und so jeweils eine zweidimensionale *Hammett*-Korrelation aufstellen. Die Absorption verschiebt sich dabei mit abnehmendem Donorcharakter von Ar¹ bathochrom und von Ar² hypsochrom. Die Emissionsmaxima aller drei Isomerenreihen **7**, **13** und **17** konnten ebenfalls über das Substitutionsmuster an Ar¹ und Ar² moduliert werden. Während Donoren an Ar¹ eine bathochrome Verschiebung verursachen, führen sie an Ar² zu einer hypsochromen Verlagerung der Emission, was mit der energetischen Lage des LUMO an der Biaryleinheit zusammenhängt. Die dreidimensionale *Hammett*-Korrelation der *sym-p*-bTAA **7** verdeutlicht, dass der Substituent an Ar¹ maßgeblich die Lage der Emissionsbande bestimmt. Folglich hat Ar¹ insgesamt einen stärkeren Einfluss auf den angeregten Zustand, wohingegen Ar² gemäß den cyclovoltametrischen Messungen das Verhalten im Grundzustand bedingt. Die *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ der bTAA offenbart ebenfalls eine ausgeprägte Substituentenabhängigkeit. Für **7** ist dieser Effekt primär auf Ar² zurückzuführen, wobei Donoren eine größere $\Delta\tilde{\nu}_s$ durch signifikantere strukturelle Relaxationen im angeregten Zustand verursachen. Dies äußert sich auch in veränderten Torsionswinkeln der TAA-Einheit α_1 und einer Planarisierung der Biaryleinheit α_2 . Für **13** und **17** konnte ein ähnliches Verhalten nachgewiesen werden, jedoch mit dem Unterschied, dass bei **13** auch Akzeptoren an Ar¹ einen wirksamen Einfluss auf α_1 nehmen. **17** hingegen zeigt einen deutlich geringeren Einfluss auf α_2 , wodurch eine vollständige Planarisierung des Biarylfragments weitgehend ausbleibt. Neben der Emission ließen sich dadurch auch zwei- und dreidimensionale *Hammett*-Korrelationen mit der *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ aufstellen. Die Gültigkeit aller Regressionen konnte anhand verschiedener Beispiele veranschaulicht werden, was zugleich die Grundlage für ein rationales Design maßgeschneiderter bTAA mit präzisen

abstimmbaren photophysikalischen Eigenschaften schafft. Einige bTAA vermitteln darüber hinaus eine ausgeprägte lösungsmittelabhängige Emission, deren bathochrome Verschiebung mit zunehmender Polarität auf eine positive Emissionssolvatochromie hinweist. Zudem ermöglichte die Untersuchung in DMSO-Wasser-Mischungen den Nachweis aggregationsinduzierter Emission (AIE), wobei ab einem höheren Wasseranteil jeweils eine charakteristische blaue Emission auftrat, die auf die Aggregatbildung schließen lässt. Des Weiteren zeigt ein ausgewähltes *para*-bTAA im Vergleich zu seinem *meta*- und *ortho*-Isomer signifikant kürzere Fluoreszenzlebenszeiten bei Raumtemperatur in Lösung. Bei 77 K tritt für alle Isomere Phosphoreszenz im Millisekundenbereich auf. Obwohl die experimentellen Singulett-Triplett-Abstände ΔE_{ST} für das *meta*-Isomer am geringsten sind, kann das Auftreten thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (TADF) bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden.

Die neuartigen sTAA präsentieren gegenüber den bTAA systematisch bathochrom verschobene Absorptions- und Emissionsspektren, was durch die zusätzliche Doppelbindung verursacht wird, die über verstärkte Konjugation die HOMO-LUMO-Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ reduziert. Für die *sym-p*-sTAA **9** lässt sich sowohl für längstwellige Absorption, Emission als auch Stokes-Verschiebung $\Delta \tilde{\nu}_s$ eine eindeutige Abhängigkeit vom elektronischen Charakter des Substituenten an Ar¹ feststellen, die sich durch zweidimensionale *Hammett*-Korrelationen beschreiben lässt. Für ein ausgewähltes sTAA konnte außerdem eine ausgeprägte positive Emissionssolvatochromie mit vergleichbarer Dipolmomentänderung $\Delta \mu$ wie für das *sym-p*-bTAA mit analogem Substitutionsmuster nachgewiesen werden. Zusätzlich ließ sich für ein *sym-p*-sTAA AIE beobachten, die sich in DMSO-Wasser-Mischungen bei erhöhtem Wasseranteil durch eine gelbe Emission äußert. Die strukturell verwandten *sym-p*-sbTAA **11** zeigen längstwellige Absorptionsbanden zwischen denen der bTAA- und sTAA-Systeme **7** bzw. **9**, jedoch deutlich bathochromere Emission.

Ferner offenbaren die Dimere im Vergleich zu ihren bTAA-Monomeren bathochrom verschobene Absorptions- und Emissionsmaxima. Die längstwellige Absorptionsbande erscheint bei den *meta*- und *ortho*-Dimeren **16** bzw. **20**, anders als bei ihren Monomeren, als deutlich ausgeprägtes Maximum, da gemäß den quantenchemischen Rechnungen die HOMO→LUMO-Übergang stärkere Oszillatorstärken aufweisen.

Die Phenanthridinonderivate **22** und **24** zeigen im Gegensatz zu **25** und **26**, die keine Arylgruppe am Stickstoffatom besitzen, eine duale Emission aus LE- und CT-Zuständen. Das Verhältnis von LE- zur CT-Bande kann dabei durch das Substitutionsmuster gesteuert werden. Mittels quantenchemischer Berechnungen ließ sich die kürzerwellige LE-Bande der Emission aus der *pseudo-N-intra*-Konformation und die längerwellige CT-Bande der Emission aus der *pseudo-N-extra*-Konformation zuordnen.

2 Einleitung und Aufgabenstellung

2.1 Einleitung

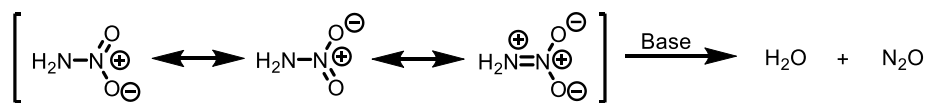
Wie hängen Strukturen und Eigenschaften natürlicher Phänomene zusammen? Eine Fragestellung, die das menschliche Streben sowohl nach Wissen als auch nach Gesetzmäßigkeiten antreibt und dazu befähigt, die Welt zu verstehen sowie bewusst in diese einzugreifen. Schon *Leonardo da Vinci* erkannte mit seinem Appell „alles hängt mit allem zusammen“ die Kausalität und grundlegenden Abhängigkeiten in der Natur, deren Verständnis und Nutzung als inhärentes Merkmale menschlicher kognitiver Fähigkeiten gelten.^[1] Selbst bei nicht-menschlichen Primaten wie Schimpansen lässt sich ein rudimentäres Verständnis von Ursache-Wirkungs-Zusammenhängen beobachten, etwa durch den Einsatz von Werkzeug zum Nüsse knacken oder Insektenfangen.^[2] Dieses kausale Denken befähigt sie dazu, in ihre Umgebung einzugreifen, und stellt einen evolutionären Vorläufer des menschlichen abstrakten Denkens dar. Während Affen primär einfache, direkt erfahrbare Beziehungen verstehen, entwickelte der Mensch diese Fähigkeit erheblich weiter, um komplexere Strukturen und deren Eigenschaften zu analysieren und gezielt einzusetzen.^[2] Diese Fähigkeit legte den Grundstein für Innovationen und das Hervorbringen von Wissenschaften, wodurch der Mensch mithilfe fortschrittlicher Technologie und Handwerkskunst, wie etwa der Metallverarbeitung ein immer tieferes Verständnis der Umwelt erlangte.^[3-5] Ein bemerkenswertes historisches Beispiel für die Anwendung des Verständnisses von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen findet sich im Damaszenerstahl. Die ursprünglich im alten Indien gefertigten Messerklingen zeichnen sich durch ihre außergewöhnliche Härte und Schärfe sowie durch das markante, wellenförmige Oberflächenmuster aus, welches als Damast bekannt ist (Abbildung 2-1). Obwohl die Schmiede des 17. Jahrhunderts die zugrunde liegenden wissenschaftlichen Prinzipien nicht vollständig verstanden, erkannten sie, dass sich durch spezifische Materialzusammensetzungen und thermomechanische Bearbeitungstechniken einzigartige Werkzeuge aus Stahl herstellen lassen.^[5-6] Modernere Analysen ergaben, dass Nanostrukturen aus Kohlenstoff und Zementit im Material die Grundlage für die außergewöhnlichen Eigenschaften des Damaszenerstahls bilden.^[6]



Abbildung 2-1: Klinge aus Damaszenerstahl mit markantem, wellenförmigen Oberflächenmuster (Damast).

Die systematische Erforschung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zieht sich nicht nur durch die Geschichte der Materialwissenschaften, sondern steht auch heute im Zentrum zahlreicher Disziplinen, wie etwa der Optimierung von chemischen Systemen.^[7-8] Das Herausarbeiten solcher Beziehungen erlaubt es, beispielsweise schon vor Beginn einer aufwändigen Syntheseroute vorherzusagen, ob die Reaktionen möglicherweise wie gewünscht verlaufen oder ob die Produkte die angestrebten Eigenschaften aufweisen werden.^[9] In den vergangenen Jahren resultierten daher aus Studien zahlreiche Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten Organischer Reaktionen sowie diverse Spektren unzähliger Verbindungen. Je mehr Daten zusammengetragen wurden, desto wichtiger waren analytische Verfahren, um die Beziehungen zwischen den beobachteten Phänomenen und ihren zugrundeliegenden Ursachen zu erkennen.^[10] Bereits Anfang der 1920er Jahre wurden Modelle entwickelt, die qualitative Zusammenhänge quantitativ erfassen.^[10-11]

Im Jahr 1924 formulierten *J. N. Brønsted* und *K. Pedersen* erstmals eine solche Beziehung, die als *Brønsted-Gleichung* bekannt ist und für die allgemeine Säure-Base-Katalyse gilt. Während der Untersuchung der basenkatalysierten Zersetzung von Nitramin^[12] fanden sie einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Reaktionskonstante k_{RK} und der Basenstärke K_B .^[12] Nitramin zersetzt sich unter basischen Bedingungen zu Wasser und Distickstoffmonoxid (Schema 2-1).^[13] Die Ergebnisse bildeten den Grundstein für die linearen freien-Enthalpie-Beziehungen (*linear free energy relationships*, LFER), da sie einen linearen Zusammenhang zwischen der freien Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 und der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* aufzeigten.^[14] Allgemein sind LFER klassische Werkzeuge, um Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität sowie thermodynamischen und kinetischen Parametern chemischer Reaktionen aufzudecken.^[15]



Schema 2-1: Basenkatalysierte Zersetzung von Nitramin als Bezugsreaktion der *Brønsted*-Gleichung.

Im Jahr 1937 beschrieben *R. P. Bell*, *M. G. Evans* und *M. Polanyi* eine weitere LFER, das sogenannte *Bell-Evans-Polanyi-Prinzip*, das in Kombination mit dem *Hammond-Postulat*^[16] Aussagen über den Verlauf einer Reaktion erlauben. Das Prinzip stellt eine lineare Beziehung zwischen der Reaktionsenthalpie ΔH_R , der Differenz zwischen den Enthalpien von Edukt und Produkt, sowie der Aktivierungsenthalpie ΔH^* dar, die die Differenz zwischen der Enthalpie des Edukts und dem Maximum des dazugehörigen Energieverlaufs repräsentiert (Abbildung 2-2).^[17-18] Das *Hammond-Postulat* besagt in diesem Zusammenhang, dass der Übergangszustand einer Reaktion energetisch dem Reaktionsintermediat ähnelt.^[16]

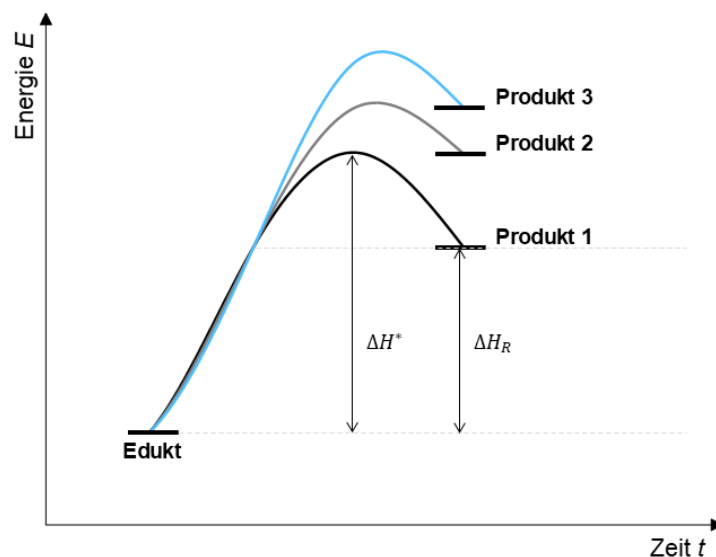
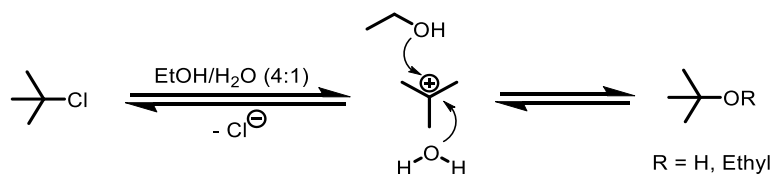


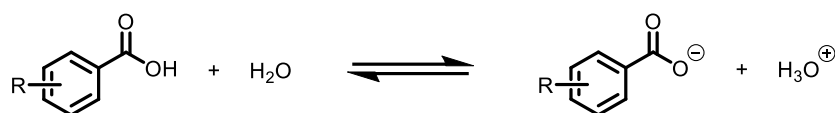
Abbildung 2-2: Energetische Betrachtung des Reaktionsverlaufs nach dem *Bell-Evans-Polanyi*-Prinzip.

Eine weitere LFER ist die im Jahr 1948 von *E. Grunwald* und *S. Winstein* formulierte *Grunwald-Winstein*-Gleichung. Diese Gleichung setzt den Logarithmus der Solvolysengeschwindigkeitskonstante k_{Solv} in Bezug zur Ionisierungskraft des Lösungsmittels Y . Als Referenzreaktion wählten sie die Substitutionsreaktion von 2-Chlor-2-methylpropan, bei der zunächst die geschwindigkeitsbestimmende Ionisierung zum Carbokation stattfindet. Anschließend greift das Lösungsmittel (Ethanol/Wasser, 4:1) nucleophil an und bildet dabei einen tertiären Alkohol (Schema 2-2).^[19-21]



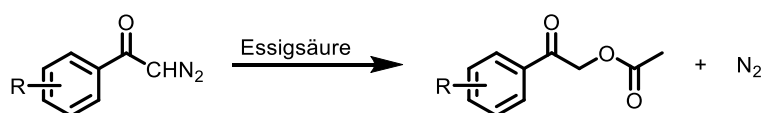
Schema 2-2: S_N1 -Referenzreaktion von 2-Chlor-2-methylpropan der *Grunwald-Winstein*-Gleichung.

Eine der bekanntesten LFER ist die im Jahr 1937 von *L. P. Hammett* und *G. N. Burkhardt* konzipierte *Hammett*-Gleichung. Diese Gleichung beschreibt eine lineare Beziehung zwischen den Eigenschaften verwandter aromatischer Reaktionsreihen und den Substituentenparametern σ , die den polaren Effekt eines Substituenten relativ zu einem Wasserstoffsubstituenten in einer bestimmten Position quantifiziert.^[10, 14, 22-23] *L. P. Hammett* und *G. N. Burkhardt* entdeckten den linearen Zusammenhang, indem sie die logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten k der alkalischen Hydrolyse von *meta*- und *para*-substituierten Benzoessäureestern gegen die logarithmierten Gleichgewichtskonstanten K für die Deprotonierung gleichsubstituierter Benzoessäuren auftrugen (Schema 2-3).^[23] Auf dieser Grundlage wurden bis heute Parameter σ für mehrere hundert Substituenten ermittelt und gelistet.^[10]



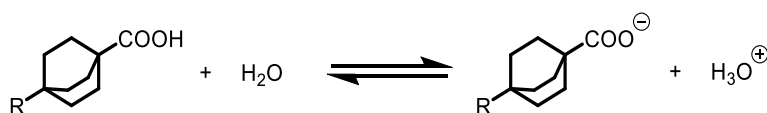
Schema 2-3: Ionisierung substituierter Benzoesäuren als Bezugsreaktion der *Hammett*-Gleichung.

Bereits sechzehn Jahre später, im Jahr 1953, dokumentierte *H. H. Jaffé* in einem Review die erfolgreiche Anwendung der *Hammett*-Gleichung auf über vierhundert Reaktionssysteme.^[24] Diese breite Adaptierbarkeit führte im Laufe der Zeit zur Entwicklung diverser Modifikationen und Erweiterungen der Gleichung.^[10] Im Jahr 1959 entwickelten *Y. Yukawa* und *Y. Tsuno* die sogenannte *Yukawa-Tsuno*-Gleichung, um den Resonanzeffekt verschiedener Substituenten präziser zu berücksichtigen, da die tatsächlichen Werte einiger Substituenten zwischen den gelisteten Substituentenparametern σ liegen. Als Referenzreaktion betrachteten sie die Zersetzung von substituierten Diazoacetophenonen in Essigsäure (Schema 2-4) und definierten einen zusätzlichen Parameter r , der ein Maß für den erhöhten Resonanzeffekt darstellt.^[10, 25-26]



Schema 2-4: Zersetzung von substituierten Diazoacetophenonen in Essigsäure als Referenzreaktion der *Yukawa-Tsuno*-Gleichung.

Neben dem Resonanzeffekt wurden auch Konzepte untersucht, die den induktiven Effekt eines Substituenten quantifizieren. So schlugen *J. D. Roberts* und *W. T. Moreland* die Hydrolyse von Bicyclooctancarbonsäure in Wasser als Bezugsreaktion vor, um Parameter für den induktiven Effekt zu erhalten (Schema 2-5), da bei diesen starren Systemen ausschließlich induktive Wechselwirkungen zwischen Substituenten und dem Reaktionszentrum auftreten können. Sie arbeiteten zudem heraus, dass sich der ursprüngliche *Hammett*-Parameter σ als Summe aus induktivem und mesomerem Effekten verstehen lässt.^[27]



Schema 2-5: Hydrolyse von Bicyclooctancarbonsäure nach *J. D. Roberts* und *W. T. Moreland* zur Untersuchung des induktiven Effekts.

Auf Grundlage dieser neuen Erkenntnisse entwickelten *R. W. Taft et al.* im Jahr 1973 eine neue Gleichung, die den Einfluss von induktiven und mesomeren Effekten auf Reaktionsserien separat betrachtet.^[10, 28] *R. W. Taft* entwickelte darüber hinaus eine Methode zur Beschreibung aliphatischer Systeme.^[29-31] Neben den vorgestellten LFER existieren viele weitere effektive Methoden zur Beschreibung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.^[10, 29-31] Insbesondere die Untersuchung des Einflusses von Substituenten auf ein aromatisches System ist

entscheidend für das rationale Design von Molekülstrukturen, was die Feinabstimmung des elektronischen Molekülcharakters für Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften ermöglicht.^[11, 32-34] Diese Strategie steht insbesondere in der Organischen Elektronik sowie der Materialwissenschaft im Fokus der Forschung.^[33-38]

Voraussetzung für das rationale Design von Molekülen ist ein tieferes Verständnis von grundlegenden elektronischen Prinzipien, wobei auch ungewöhnliche Eigenschaften von Luminophoren nicht vernachlässigt werden sollten. Im Jahr 2001 wiesen *B. Z. Tang et al.* auf ein Phänomen hin, das dem Verhalten konventioneller Luminophore entgegensteht, und prägten damit den Begriff der aggregationsinduzierten Emission (*aggregation induced emission*, AIE).^[39-43] Während die Aggregation von Molekülen in vielen Fällen die Emission von Fluorophoren abschwächt,^[44] emittieren AIE-Farbstoffe in Lösung dagegen nur schwach bis gar nicht, lumineszieren jedoch bei Aggregation stark.^[39, 45] Bei Triarylaminen (TAA) beispielsweise ermöglicht die propellerartige Struktur eine freie Rotation in Lösung, wodurch strahlungslose Zerfallswege begünstigt werden. Im aggregierten Zustand wird diese Rotationsfreiheit hingegen eingeschränkt, was die strahlungslosen Zerfallswege deutlich limitiert. Infolgedessen wird die Energie bevorzugt in Form von Strahlung abgegeben, wodurch die Farbstoffe im Aggregat zu leuchten beginnen.^[44] Diese AIE-Eigenschaft von TAA eignet sich sowohl für die Anwendung in der Zellbildgebung und der photodynamische Ablation von Krebszellen als auch für den Einsatz in der Emitterschicht Organischer Leuchtdioden (*organic light emitting diode*, OLED).^[46-47] Viele TAA weisen darüber hinaus niedrige Redoxpotentiale, ein reversibles Redoxverhalten und die Fähigkeit zur Bildung stabiler Radikalkationen auf, weshalb sie sich ebenfalls als Lochtransportierende Materialien in OLED etabliert haben.^[48] Diese vielversprechenden TAA lassen sich beispielsweise gezielt aus Anilinen synthetisieren.^[49] Unsubstituiertes Anilin ist eine farblose bis schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit, die *O. Unverdorben* im Jahr 1826 erstmals als Zersetzungsprodukt von Indigo isolierte.^[50-51] In den darauffolgenden Jahren gelang es, Anilin auch aus anderen Quellen, wie etwa Steinkohlenteer, zu gewinnen.^[52] Heutzutage gilt Anilin als eine leicht zugängliche Verbindung, die im industriellen Maßstab durch die Hydrierung von Nitrobenzol hergestellt wird.^[53] Anilin und seine Derivate zeichnen sich aufgrund ihrer chemischen Reaktivität als mannigfaltige Ausgangsverbindungen aus, die nicht nur für die Farbstoffsynthese, sondern auch für die Herstellung von heterocyclischen Verbindungen in der pharmazeutischen Industrie von Bedeutung sind.^[54-60] Retrosynthetisch betrachtet ist auch die Herstellung von Phenanthridinon ausgehend aus Anilin möglich (Abbildung 2-3).^[60] Phenanthridinone sind bedeutende Heterocyclen, die sich sowohl durch ihre photophysikalischen Eigenschaften als auch durch ihr breites pharmakologisches Wirkungsspektrum sowie ihr Vorkommen in bioaktiven Alkaloiden hervorheben.^[61-64]

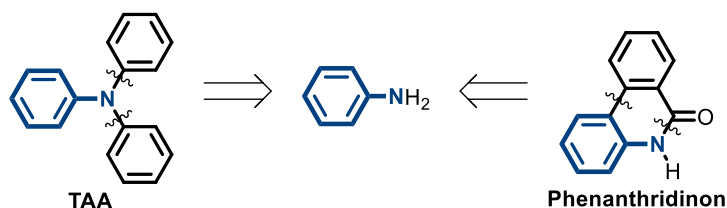
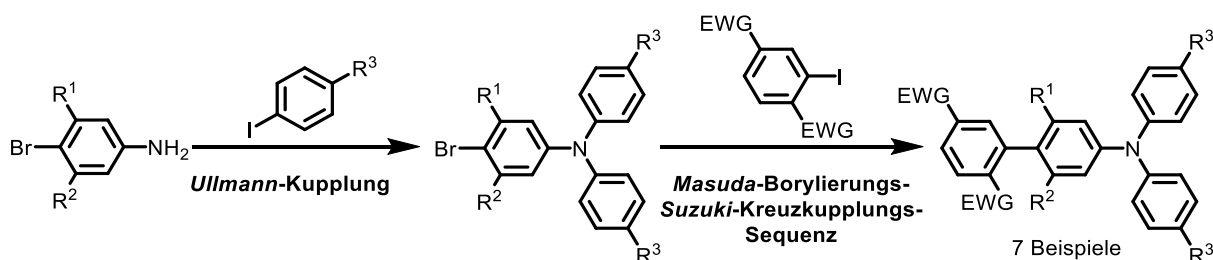


Abbildung 2-3: Retrosynthetische Betrachtung von TAA und Phenanthridinon, die zu Anilin führt.

Ein rationales Moleküldesign anilinbasierter Luminophore beruht auf einer detaillierten Ausarbeitung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung des elektronischen Verhaltens, um neue funktionelle Fluorophore mit spezifischen Eigenschaften für gezielte Materialanwendungen zu entwickeln. Die Synergie zwischen Synthetischer und Physikalischer Organischer Chemie bildet hierbei die Grundlage für systematische Studien.^[65]

Multikomponentensynthesen (*multicomponent reaction*, MCR) stellen ein modernes Synthesekonzept dar, das sich durch den schnellen und diversitätsorientierten Aufbau von Substanzbibliotheken auszeichnet.^[66-67] Mittels MCR lassen sich per Definition die gewünschten Strukturen aus drei oder mehr Reaktanten in einem einzigen Reaktionsgefäß generieren. Ein signifikanter Anteil der Ausgangsatome ist dabei in der Zielverbindung wiederzufinden und der Aufwand für die Isolierung wird drastisch reduziert.^[66-69] Der Arbeitskreis *T. J. J. Müller* befasst sich seit Jahren mit der Konzeption neuartiger MCR. So entwickelte *L. Mayer* durch die Kombination der palladiumkatalysierten *Suzuki*-Kreuzkupplung und der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung eine konsekutive Dreikomponentenreaktion, die einen effizienten Zugang zu verschiedenen Heterocyclen wie funktionalisierten Phenothiazinen, Carbazolen und Indolen in hohen Ausbeuten eröffnet.^[65, 70-71] Im Arbeitskreis *T. J. J. Müller* gelang es außerdem *G. A. Sommer*, biarylsubstituierte Triarylamine (bTAA), die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (*thermally activated delayed fluorescence*, TADF) zeigen, über eine sequenzielle palladiumkatalysierte MCR mit vorgeschalteter *Ullmann*-Kupplung zu synthetisieren (Schema 2-6). Einen dieser Emittler baute die Firma *Cynora* in ein Testgerät ein, sodass die durch TADF bedingte OLED-Effizienz erfolgreich demonstriert werden konnte.^[46, 72]



Schema 2-6: Synthese von effektiven TADF-Emittern nach *G. A. Sommer*.

2.2 Aufgabenstellung

Anilin und seine Derivate sind leicht zugängliche und vielseitige Ausgangsverbindungen, die aufgrund ihrer chemischen Reaktivität und funktionellen Gruppen ideal für den Aufbau von Luminophoren über MCR geeignet sind, welche in Bereichen wie der Optoelektronik, Sensorik und optischen Technologie breite Anwendung finden.^[54-58] Das Ziel bestand daher darin, *Suzuki-Kupplungs-Buchwald-Hartwig-Aminierungs-Sequenzen* (SBH-Sequenzen) zu konzipieren, die nach dem Baukastenprinzip umfassende Substanzbibliotheken auf Basis von Halogenanilinen für systematische Studien zu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bereitstellen. Die vorliegende Arbeit gliedert sich dabei in zwei Aufgabenfelder, die hinsichtlich der im Fokus stehenden Substanzklassen in TAA und Phenanthridinone unterschieden werden können (Abbildung 2-4).

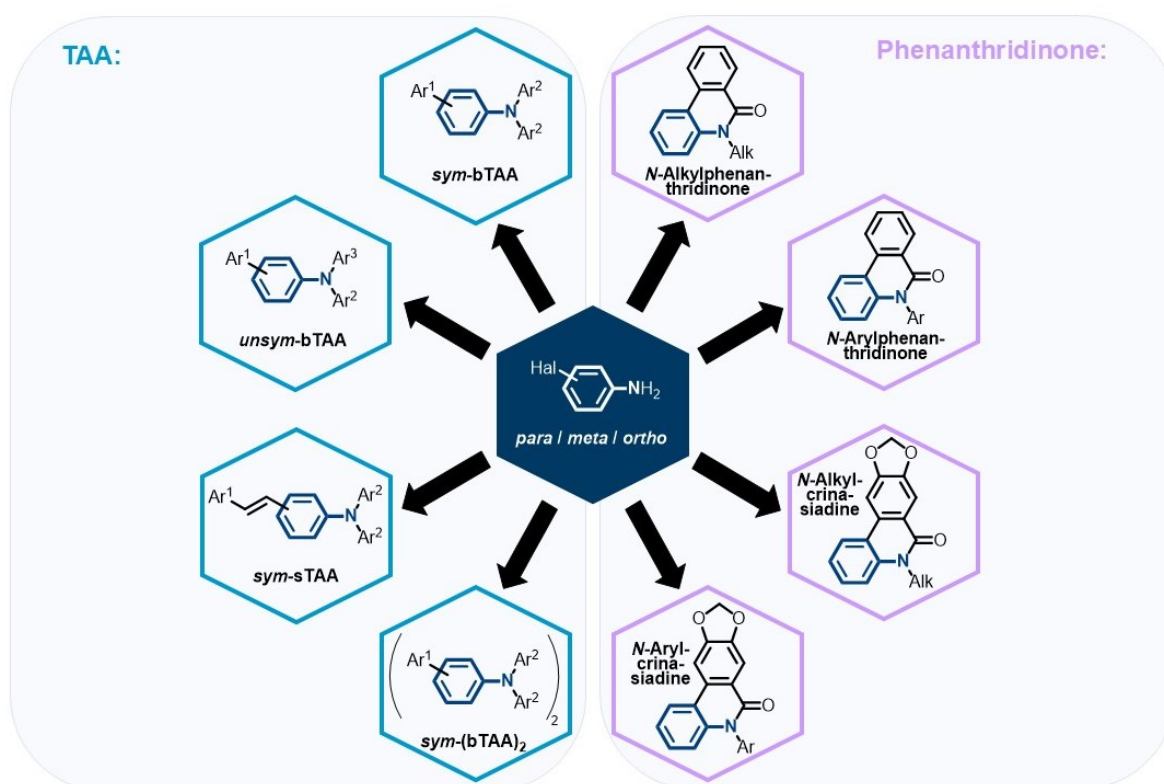


Abbildung 2-4: Schematische Übersicht der im Fokus stehenden TAA und Phenanthridinone.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf den funktionalisierten TAA, da sie aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften eine hohe Vielseitigkeit und ein breites Anwendungspotential aufweisen. Besonders hervorzuheben sind ihre intensive Fluoreszenz mit hohen Quantenausbeuten, der ausgeprägte Solvatochromieeffekt, die möglichen AIE-Eigenschaften sowie das niedrige reversible Redoxpotential, das die Bildung stabiler Radikalkationen ermöglicht.^[46-48, 73] Das erste Ziel bestand zunächst in der Entwicklung und Etablierung neuartiger konsekutiver SBH-Sequenzen zur Darstellung von bTAA, in *para*-, *meta*- und *ortho*-Position, ausgehend von verschiedenen Halogenanilinen. Die MCR sollte eine breite

Diversität an Zielverbindungen in hohen Ausbeuten ermöglichen, sequenziell verlaufen und somit den Anforderungen einer „Idealen Synthese“ gerecht werden. Das Baukastenprinzip der SBH-Sequenz sollte die gezielte Variation von Substituenten ermöglichen, um detaillierte Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzustellen und zu evaluieren. Ein besonderer Fokus sollte dabei auf die systematische Charakterisierung des Reaktionsverhaltens sowie der elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften gelegt werden, anhand derer sich sowohl die verschiedenen Substitutionsmuster (*para*, *meta*, *ortho*) untereinander als auch die symmetrischen (*sym*) und unsymmetrischen (*unsym*) bTAA vergleichen lassen. Die Zusammenhänge zwischen der molekularen Struktur und den elektronischen Eigenschaften im Grund- und angeregten Zustand sollten darüber hinaus mithilfe quantenchemischer Rechnungen und systematischer Korrelationsanalysen umfassend aufgeklärt werden. Die Aggregations- und Solvatochromieeigenschaften galt es ebenfalls zu untersuchen, wobei auch die Stabilität der Aggregate im Mittelpunkt stehen sollte. Zudem sollte eine Kristallstrukturanalyse Aufschluss über die Verdrillung zwischen *para*-bTAA und *ortho*-bTAA geben, da diese aufgrund unterschiedlicher räumlicher Anordnungen und Wechselwirkungen zwischen Substituenten und Reaktionszentrum Einfluss auf verschiedene Eigenschaften nehmen kann.

In einem nächsten Schritt galt es zu analysieren, wie kompatibel die konzipierte SBH-Sequenz mit einer anderen Kupplungsreaktion ist und ob die bisher synthetisierten π -Systeme weiter modifiziert werden können. Das Voranstellen der *Heck*-Kupplung und somit die Erweiterung zur *Heck*-Kupplungs-*Suzuki*-Kupplungs-*Buchwald-Hartwig*-Aminierungs-Sequenz (HSBH-Sequenz) sollte selektiven Zugang zu styryl-substituierten TAA (sTAA) eröffnen. Das zentrale Interesse lag darin zu untersuchen, wie die vergrößerte Elektronendelokalisierung durch die Styrylsubstitution das Reaktionsverhalten, die elektronischen Eigenschaften sowie die Aggregations- und Solvatochromieeigenschaften im Vergleich zu den bereits dargestellten bTAA beeinflusst. Systematische Korrelationsanalysen sowie quantenchemische Berechnungen sollen ebenfalls die experimentellen Ergebnisse stützen und das Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von funktionalisierten TAA weiter vertiefen.

Es galt zudem, das Dimerisierungsverhalten von TAA und den damit verbundenen Eigenschaftsänderungen zu untersuchen, da TAA sich oftmals leicht zu Tetraarylaminiarylen dimerisieren lassen.^[74-76]

Mithilfe der quantifizierten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sollen sich zukünftig schnelle und semiempirische Vorhersagen der elektronischen Eigenschaften von TAA in Abhängigkeit des Substitutionsmusters ableiten lassen und somit ein rationales Design von maßgeschneiderten TAA mit modifizierbaren Eigenschaften ermöglichen.

Im zweiten Aufgabenfeld sollte die entwickelte MCR hinsichtlich ihrer Einsetzbarkeit zur Synthese heterocyclischer Substanzklassen überprüft werden. Ein besonderer Schwerpunkt

lag dabei auf der Darstellung von *N*-Alkyl- und *N*-Arylphenanthridinonen, da diese sich ebenfalls aus Anilin als Ausgangsmaterial herstellen lassen und aufgrund ihrer vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten zu einer bedeutenden Verbindungsklasse zählen.^[77-80] Nach erfolgreicher Etablierung einer neuartigen konsekutiven MCR für die Phenanthridinone galt es zu evaluieren, ob sich diese Methode auch zur Darstellung von potenzieller phenanthridinonbasierter Naturstoffen wie Crinasiadine eignet. Die photophysikalischen Eigenschaften sollten zudem analysiert werden, da einige *N*-Arylphenanthridinone für ihre duale Emission bekannt sind, was wertvolle Einblicke in die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bieten könnte.^[63, 81]

3 Allgemeiner Teil

3.1 Synthesestrategien

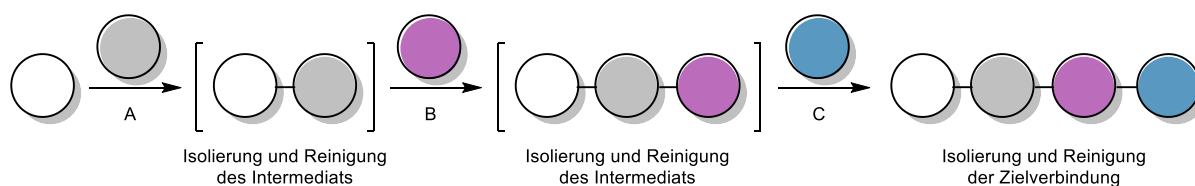
3.1.1 Multikomponentenreaktionen

Ein rationales molekulares Design beruht auf einer detaillierten Ausarbeitung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, um neue funktionelle Fluorophore mit spezifischen Eigenschaften für unterschiedliche Materialanwendungen zu entwickeln. Die Herausforderung bei der Interaktion zwischen Synthetischer und Physikalischer Chemie besteht darin, geeignete Substanzen für systematische Studien bereitzustellen.^[65] In diesem Kontext bieten MCR ein modernes Synthesekonzept, welches sich durch den schnellen und diversitätsorientierten Aufbau von Substanzbibliotheken auszeichnet.^[66-67] Das Konzept der MCR ermöglicht den Einsatz leicht zugänglicher Edukte und ist zudem zeit- und ressourcensparend, da nur das Endprodukt isoliert und gereinigt wird.^[82] Das generierte reaktive Intermediat lässt sich *in situ* ohne Isolierung und Reinigung umsetzen, was im Vergleich zu konventionellen mehrstufigen Synthesen zu höheren Ausbeuten führt.^[83] Die Reaktionen verlaufen darüber hinaus simultan oder sequenziell im selben Reaktionsgefäß (Ein-Topf-Synthese), weswegen sie einfacher und effizienter als schrittweise Syntheserouten durchzuführen sind.^[82] Es ist hierbei nicht erforderlich, das eingesetzte Lösungsmittel auszutauschen oder zu entfernen.^[84] Ein weiteres Charakteristikum der MCR ist, dass sich die Zielverbindung aus drei oder mehr Ausgangsverbindungen herstellen lässt. Während der Reaktion entstehen mindestens zwei neue Bindungen und die Ausgangsatome sollten sich zu einem signifikanten Anteil in der Zielverbindung wiederfinden.^[68, 85] Angesichts ihrer vielfältigen Charakteristika bieten MCR das Potential, bisherige Herstellungsverfahren zu revolutionieren und die Konzeption effizienter sowie umweltfreundlicher Syntheserouten zu initiieren. Bereits im Jahr 1975 prägte *J. B. Hendrickson* den Begriff der „Idealen Synthese“ für die moderne Syntheseplanung.^[86] *P. A. Wender et al.* definierten darauf aufbauend, dass ideale Syntheserouten das Zielmolekül aus leicht verfügbaren Ausgangsmaterialien in einer einfachen, sicheren, umwelt- sowie ressourcenschonenden Transformation herstellen, die schnell und in quantitativer Ausbeute erfolgt.^[87] MCR erfüllen die Anforderungen der „Idealen Synthese“ und rücken daher immer mehr in den Fokus der modernen Organischen Chemie.^[88-89]

Aus mechanistischer Sicht sind MCR eine Verkettung von Elementarschritten, die mit den Reaktionsbedingungen wie Druck, Temperatur und Lösungsmittel im Einklang stehen.^[84] Nach *G. H. Posner* und *L. F. Tietze* zählen zu den drei Hauptkategorien der MCR die konsekutive Reaktion, die sequenzielle Reaktion sowie die Dominoreaktion (Abbildung 3-1). Diese drei Kategorien unterscheiden sich in der Reihenfolge, in der die benötigten Edukte zugegeben werden, sowie in den verwendeten Reaktionsbedingungen.^[90] Bei der konsekutiven und

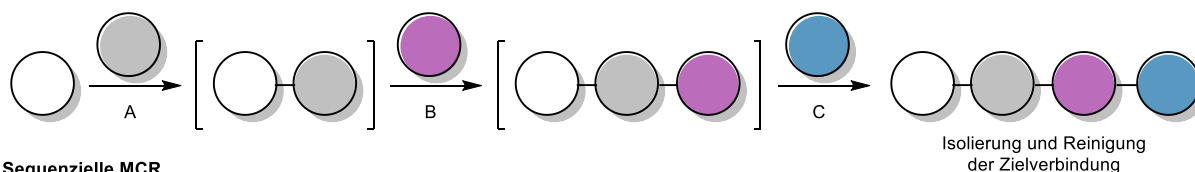
sequenziellen Reaktionsführung wird der nächste Reaktant erst hinzugefügt, sobald sich ein Intermediat vollständig gebildet hat. Die Isolierung des Zwischenprodukts ist grundsätzlich möglich, aber nicht erforderlich. Auf dem Weg zum Endprodukt verändern sich die Reaktionsbedingungen der konsekutiven Reaktion schrittweise, während sie bei der sequenziellen Reaktion konstant bleiben.^[68-69, 90] Bei der Dominoreaktion sind alle erforderlichen Ausgangsverbindungen von Beginn an gleichzeitig vorhanden, und die Reaktionsbedingungen verändern sich nicht. Während der Reaktion entstehen reaktive Zwischenprodukte, die dominoartig auf definierte Weise weiterreagieren und sich somit nicht isolieren lassen.

Konventionelle Reaktionen

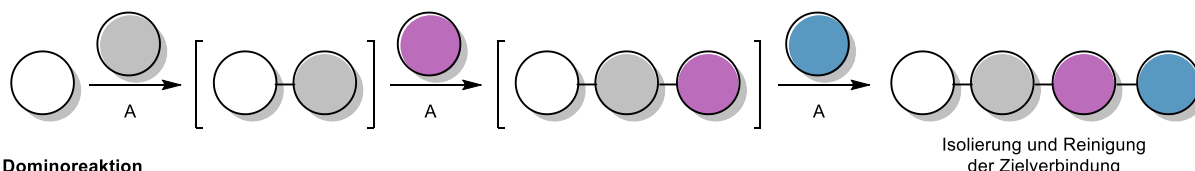


Multikomponentenreaktionen

Konsequente MCR



Sequenzielle MCR



Dominoreaktion

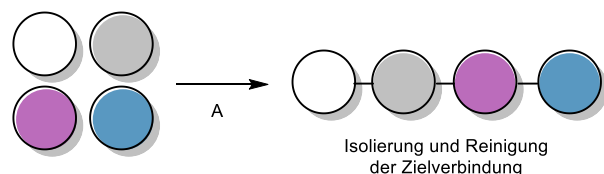
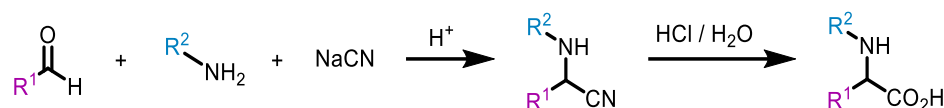


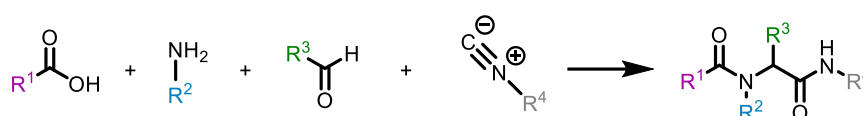
Abbildung 3-1: Klassifizierung von MCR gemäß ihrer jeweiligen Reaktionsführung und im Vergleich mit der konventionellen Synthese.

Die zuvor beschriebenen Reaktionsführungen verdeutlichen die komplexe Konzeption von MCR, die ausgehend von Edukten über reaktive Zwischenstufen die Zielverbindungen synthetisieren sollen. Die Herausforderung besteht dabei in der Feinabstimmung von Reaktionsbedingungen wie Solvenz, Temperatur, Reaktanten und Additiven.^[82] Trotz dieser Herausforderungen präsentierte A. Strecker bereits im Jahr 1850 die erste MCR zur Darstellung von α -Aminosäuren (Schema 3-1).^[91]



Schema 3-1: Dreikomponentensynthese zur Herstellung von α -Aminosäuren nach A. Strecker.

Im Jahr 1986, erläuterte G. H. Posner in seiner Würdigung zur MCR verschiedene Anellierungsmethoden.^[68] Des Weiteren zählt die Ugi-Reaktion zu den prominentesten MCR, denn sie eröffnet die Möglichkeit, verschiedenste Substanzklassen darzustellen (Schema 3-2).^[92] Diese Vierkomponentenreaktion erweitert die Passerini-Reaktion und ist unverzichtbar in der kombinatorischen und diversitätsorientierten Chemie sowie in der Wirkstoffforschung.^[82, 93-94]



Schema 3-2: Vierkomponentenreaktion nach I. Ugi.

Die Arbeitsgruppe T. J. J. Müller konzentriert sich ebenfalls seit einigen Jahren auf die Implementierung von MCR in die diversitätsorientierte Synthese von Chromophoren, Luminophoren und redoxaktiven Verbindungen. Im Zuge dessen ließen sich zahlreiche funktionale π -Systeme, basierend auf verschiedenen Heterocyclen wie Quinoxalinen,^[95] Pyrazolen^[96-98] und Indolonen,^[99-101] mittels ringaufbauender MCR synthetisieren. Es wurden darüber hinaus bereits vorhandene Luminophore über das konventionelle Baukastenprinzip mit anderen Komponenten modifiziert, um komplexere funktionale π -Systeme zu generieren.^[65, 71, 102] Auf diese Weise lassen sich leicht Substanzbibliotheken diverser Substitutionsmuster mit variablen photophysikalischen sowie elektrochemischen Eigenschaften aufbauen, um maßgeschneiderte Moleküle für vielfältige Materialanwendungen bereitzustellen.

Angesichts der wachsenden Bedeutung von Nachhaltigkeit und Umweltbewusstsein wird der Fokus zunehmend auf effiziente Ein-Topf-Prozesse gelegt. Hierbei gilt speziell die Kombination von MCR mit der sequenziellen Katalyse als besonders vielversprechend, um ressourcenschonende Synthesestrategien zu konzipieren.^[103-104] Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen, vor allem palladiumkatalysierte, eignen sich hervorragend für die Entwicklung konsekutiver MCRs, da sie zahlreiche Organische Transformationen tolerieren und eine hohe Kompatibilität gegenüber funktionellen Gruppen bieten.^[105-107] In diesem Zusammenhang ist besonders die palladiumkatalysierte Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion hervorzuheben, da sie Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in konjugierten π -Systemen effizient über das Baukastenprinzip knüpfen kann.^[103, 108-110] Die palladiumkatalysierte Buchwald-Hartwig-Aminierung ermöglicht es hingegen, durch präzise Anpassung der Eduktreaktivitäten selektiv Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen zu bilden.

3.1.2 Sequenzielle Katalyse

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, zählt nach *P. A. Wender et al.* eine kurze Reaktionszeit zu den Anforderungen der „Ideale Synthese“.^[87] Die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Transformation lässt sich durch den Einsatz eines Katalysators steigern. Chemische Umwandlungen erfolgen typischerweise schneller in Anwesenheit eines Katalysators, da dieser einen alternativen Reaktionsweg mit niedrigerer Aktivierungsenergie als der nicht katalysierte Mechanismus bietet.^[111] Grundsätzlich wird der Katalysator nicht verbraucht, da er nach der Bildung temporärer Zwischenstufen regeneriert wird. Bei der sequenziellen Katalyse steuert derselbe Katalysator identische, verwandte oder signifikant unterschiedliche Reaktionen. Es ist keine weitere Katalysatormenge dem Reaktionsmedium zuzusetzen.^[112] Eine solche Katalyse gilt daher als ressourcenschonend und erfüllt somit eine weitere Anforderung der "Idealen Synthese". Abhängig von den Reaktionsbedingungen durchläuft der eingesetzte Katalysator mehrere Katalysezyklen und generiert dabei komplexe Molekülstrukturen (Abbildung 3-2).^[103] Der Prozess erfordert, dass der vorhergehende Katalysezyclus eine Funktionalität erzeugt oder beibehält, die für die nachfolgende chemische Transformation eine geeignete Reaktivität aufweist.^[112]

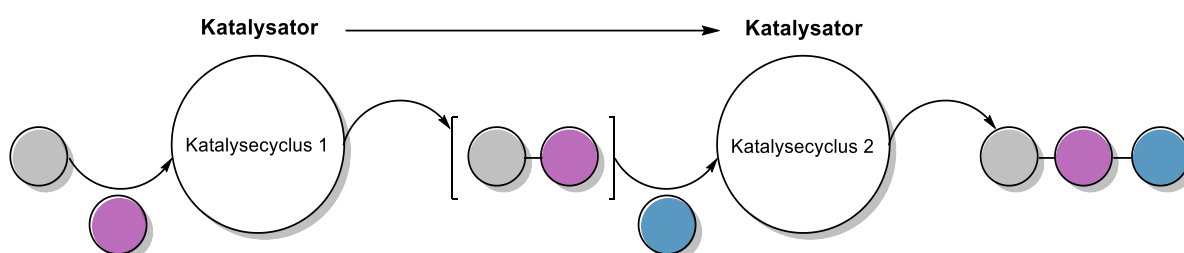
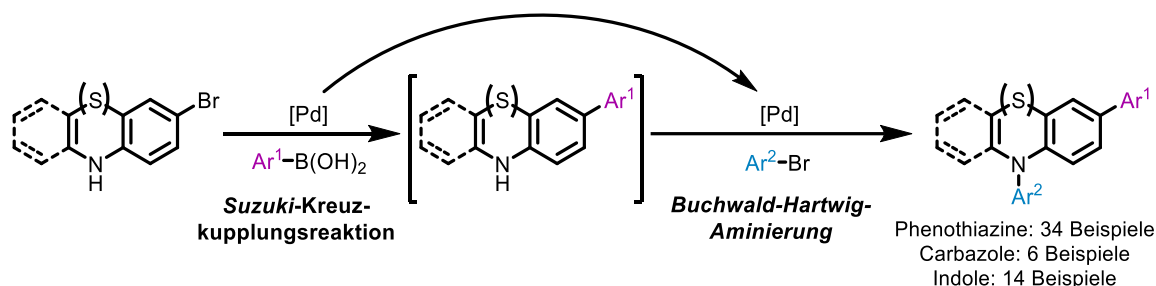


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung einer Dreikomponentenreaktion unter Anwendung der sequenziellen Katalyse.

Neben der sequenziellen Katalyse existieren auch die parallele Katalyse sowie die katalysierte Dominoreaktion, die unter dem Begriff metallkatalysierte Kaskadenreaktion zusammengefasst werden. Bei der Dominoreaktion wiederholt sich der metallorganische Elementarschritt mehrfach.^[103]

Die Kombination der sequenziellen Katalyse mit der MCR steigert die Effizienz im Sinne der „Idealen Synthese“ signifikant. Die Herausforderung bei der Entwicklung eines solchen Verfahrens liegt in der Identifizierung eines kompatiblen (Prä-)Katalysators, der verschiedene Reaktionen katalysieren kann und gleichzeitig die Synthese des Zielmoleküls in quantitativer Ausbeute ermöglicht.^[111] Häufig verwendete Metallquellen in sequenziell übergangsmetallkatalysierten Prozessen sind vor allem Palladium,^[103, 112-113] Rhodium^[114-116] und Ruthenium.^[117]

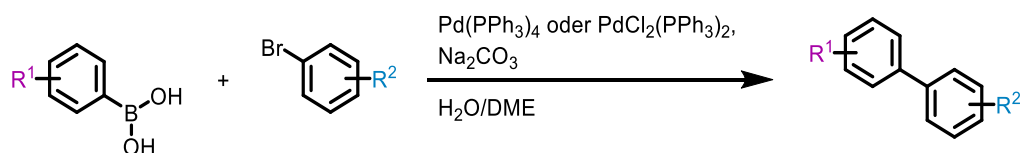
Im Arbeitskreis *T. J. J. Müller* befasste sich unter anderem *L. Mayer et al.* mit der sequenziellen Katalyse.^[70, 103-104] In dieser Arbeit führte eine neuartige sequenzielle, palladiumkatalysierte, konsekutive Dreikomponentensynthese zur Darstellung einer Reihe von *C,N*-diarylsubstituierter Heterocyclen wie Phenothiazinen, Carbazolen und Indolen (Schema 3-3).^[71]



Schema 3-3: Dreikomponentensynthese zur Darstellung von *C,N*-diarylsubstituierten Heterocyclen nach *L. Mayer et al.*

3.1.3 Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion

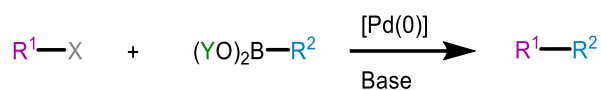
Die Katalyse Organischer Reaktionen mit Übergangsmetallen stellt ein modernes und effizientes Werkzeug dar.^[66] Die Entwicklung solcher Katalysen hat die traditionelle Organische Synthese revolutioniert und zugleich die Konzeption neuer Syntheserouten vorangebracht.^[118-121] Palladium als Katalysator zeichnet sich durch eine immense Anwendungsbreite aus,^[66, 69, 122-124] was auf seine Kompatibilität mit milden Reaktionsbedingungen, seine hervorragende Verträglichkeit mit zahlreichen polaren funktionellen Gruppen sowie auf seine hohe Chemo-, Regio- und Stereoselektivität zurückzuführen ist.^[122, 125] Die ersten Pionierarbeiten zur Palladiumkatalyse wurden in den 1970er-Jahren veröffentlicht.^[126-128] *A. Suzuki* und *N. Miyaura* berichteten im Zuge dessen über die palladiumvermittelte Kreuzkupplung aromatischer Bororganyle mit Arylhalogeniden zur Synthese von Biarylverbindungen (Schema 3-4).^[129]



Schema 3-4: Synthese von Biarylverbindungen nach *A. Suzuki* und *N. Miyaura*.

Seit ihrer Entdeckung hat sich die *Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion*, die auch als *Suzuki-Miyaura-Kupplung* bekannt ist, zu einer der effizientesten, universellsten und verlässlichsten Methoden zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen entwickelt.^[130] Im Jahr 2010 erhielt *A. Suzuki* gemeinsam mit *R. F. Heck* und *E. Negishi* den Nobelpreis als Anerkennung ihrer Arbeiten.^[131] Die *Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion* verläuft typischerweise

über eine palladium(0)vermittelte Verknüpfung aromatischer Bororganyle mit Organischen Elektrophilen wie Halogeniden oder Triflaten in Gegenwart einer Base (Schema 3-5).^[130, 132-133]

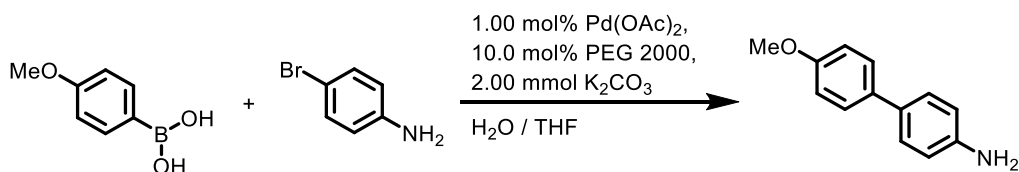


$R^1/R^2 = \text{Aryl, Alkyl} \dots$
 $X = \text{Cl, Br, I, OTf}$
 $Y = \text{H, Alkyl}$

Schema 3-5: Allgemeines Reaktionsschema der *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion.

Die häufige Anwendung der *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion ist auf eine Vielzahl an Vorteilen zurückzuführen. Dazu zählen die geringe Toxizität, die Verwendung milder Reaktionsbedingungen, die hohe Stabilität der Borreagenzien gegenüber Wärme, Luft und Feuchtigkeit sowie die kommerzielle Verfügbarkeit der meisten Boronsäuren und Boronsäureester bzw. deren einfache Darstellung.^[134-135] Die *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion zeichnet sich darüber hinaus häufig durch sehr gute Ausbeuten und hohe Toleranz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen aus.^[106] Sie toleriert zudem auch Heterocyclen, was den Aufbau von sowohl pharmazeutisch als auch materialwissenschaftlich relevanter Substanzklassen ermöglicht.^[106]

In den letzten Jahrzehnten modifizierten Forscher die Reaktionsbedingungen, was zu einer größeren Vielfalt an anwendbaren Edukten führte. Das Ligandensystem nach *G. C. Fu*^[136] und stärkere Basen ermöglichen beispielsweise den Einsatz von sterisch anspruchsvolleren Arylboronsäuren sowie Arylhalogeniden. So gelang es etwa *T. M. Razler et al.*, ein anilinbasiertes Biaryl erfolgreich herzustellen (Schema 3-6). Diese Studie belegt, dass der Einsatz eines Halogenanilins als Arylhalogenidkomponente anstelle der Arylboronsäurekomponente die höchste Ausbeute erzielt.^[137]



Schema 3-6: Synthese eines anilinbasierten Biaryls mittels *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion nach *T. M. Razler et al.*

Der Reaktionsmechanismus folgt dem allgemein anerkannten Mechanismus palladiumkatalysierter Kreuzkupplungsreaktionen (Abbildung 3-3).^[129] Zu Beginn inseriert der katalytisch aktive Palladium(0)komplex in einer oxidativen Addition in die Halogenidbindung. Nach der *cis/trans*-Isomerisierung erfolgt der metathetische Ersatz des Halogenatoms durch eine Base mit stärkerer Elektronegativität, was die Elektrophilie des Palladiums steigert. Gleichzeitig koordiniert die Base an das Boratom, wodurch sich die Nucleophilie des gebundenen Rests R^2 erhöht.^[138] Die resultierende höhere Polarität erleichtert die Transmetallierung,^[139] bei der das vierfach koordinierte, ionische Bororganyl schließlich den

gebundenen Rest R^2 unter Substitution der Base auf den Palladium(II)komplex überträgt. Nach einer *trans/cis*-Isomerisierung erfolgt die reduktive Eliminierung, bei der eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gebildet und der Palladium(0)komplex regeneriert wird.

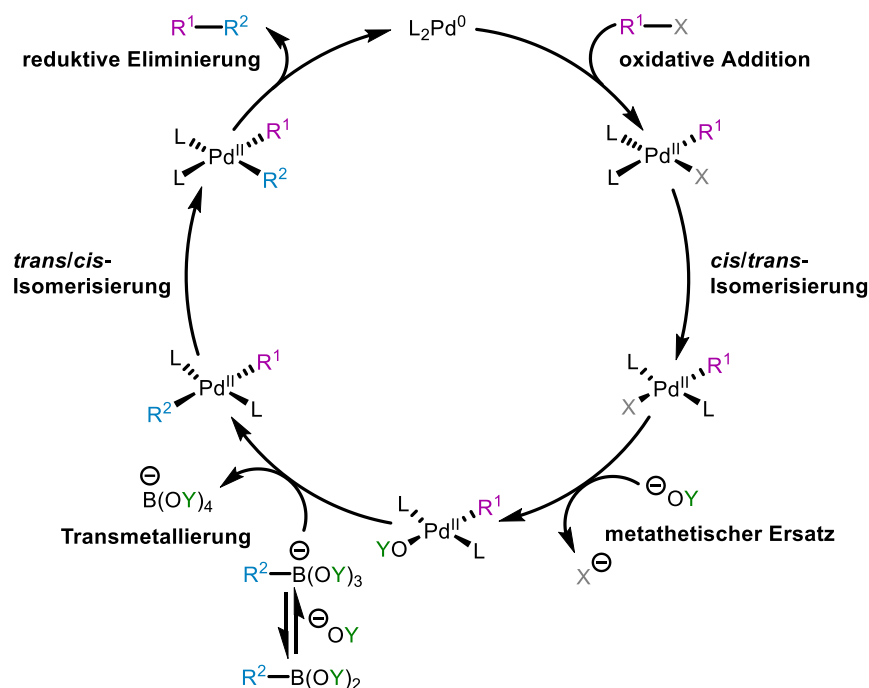
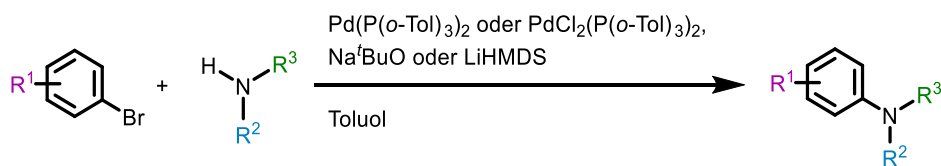


Abbildung 3-3: Katalysezyklus der Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion.

3.1.4 Buchwald-Hartwig-Aminierung

Arylamine und verwandte Heterocyclen sind omnipräsente Strukturelemente in Naturstoffen,^[140] Pharmazeutika^[141] und Agrochemikalien.^[142] Ein zentraler Fokus der Forschung liegt daher in der Entwicklung effizienter Methoden zur Aminierung.^[143-146] Im Jahr 1983 veröffentlichten *T. Migita et al.* erstmals eine Studie zur palladiumkatalysierten Synthese von Arylaminen aus Arylbromiden und Aminostannanen.^[147] Aufbauend auf dieser wegweisenden Arbeit optimierten *S. L. Buchwald*^[148] und *J. F. Hartwig*^[149] im Jahr 1995 unabhängig voneinander die ursprünglichen Reaktionsbedingungen, wodurch eine zinnfreie und weniger toxische Aminierung ermöglicht wurde (Schema 3-7).^[150]



Schema 3-7: Zinnfreie palladiumkatalysierte Darstellung von Arylaminen nach *S. L. Buchwald* und *J. F. Hartwig*.

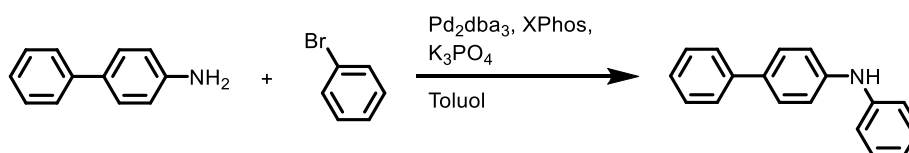
Die sogenannte *Buchwald-Hartwig-Aminierung* ist mittlerweile ein grundlegendes und unverzichtbares Werkzeug zur Bildung von Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen zwischen

Aminen und Arylhalogeniden.^[151-152] Sowohl *S. L. Buchwald* als auch *J. F. Hartwig* entwickelten die ursprünglichen Reaktionsbedingungen in den folgenden Jahren kontinuierlich weiter, wobei sich weitere Katalysatorspezies, Liganden, Basen, Lösungsmittel sowie Reaktionstemperaturen etablierten.^[103] Neben Arylhalogeniden lassen sich ebenfalls Aryltriflate, Aryltosylate sowie halogenierte Heteroaromaten einsetzen. Darüber hinaus sind nicht nur aliphatische, cyclische, acyclische und heterocyclische Amine, sondern ebenso Harnstoffe und Hydrazine geeignet.^[153-156] Die *Buchwald-Hartwig-Aminierung* bietet folglich durch ihre Bandbreite an einsetzbaren Edukten und die Verwendung milder Reaktionsbedingungen vielfältige Synthesemöglichkeiten (Schema 3-8).



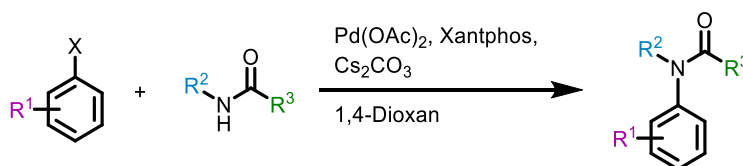
Schema 3-8: Allgemeines Reaktionsschema der *Buchwald-Hartwig-Aminierung*.

P. B. Madrid et al. synthetisierten beispielsweise über die *Buchwald-Hartwig-Aminierung* ein biarylsubstituiertes Diarylamin, ausgehend von einem Biaryl und einem Arylbromid (Schema 3-9).^[157]



Schema 3-9: Darstellung eines biarylsubstituierten Diarylamins nach *P. B. Madrid et al.*

S. L. Buchwald et al. entwickelten zudem ein Katalysatorsystem, das die effiziente Kupplung von Amidinen ermöglicht (Schema 3-10). Dieses ist mit verschiedenen funktionellen Gruppen kompatibel und führte zur Bildung von Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten.^[157]



Schema 3-10: *Buchwald-Hartwig-Aminierung* von Amidinen nach *S. L. Buchwald et al.*

Diverse Studien versuchten den Mechanismus der *Buchwald-Hartwig-Aminierung* aufzuklären. Es ging dabei ein konventioneller Reaktionsmechanismus hervor, der sich in vier Teilschritte gliedert (Abbildung 3-4).^[158-159] Der katalytisch aktive Palladium(0)komplex inseriert zunächst im Rahmen einer oxidativen Addition in die Arylhalogenidbindung, wodurch ein Palladium(II)komplex entsteht. Anschließend findet die Koordination desamins mit nachfolgender basenvermittelter Dehydrohalogenierung statt. Zum Schluss erfolgt die

reduktive Eliminierung, bei der eine neue Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung entsteht und der Palladium(0)komplex regeneriert. Der geschwindigkeits-bestimmende Schritt ist dabei die oxidative Addition, da sich zunächst der katalytisch aktive Komplex mit vierzehn Valenzelektronen aus einem stabilen achtzehn Valenzelektronen-Komplex bilden muss.^[158] Der Schlüsselschritt für die Selektivität des Katalysators sowie die Ausbeute ist hingegen die reduktive Eliminierung, weil diese zum Beispiel mit der β -H-Eliminierung in Konkurrenz steht.^[159] S. L. Buchwald und J. F. Hartwig veranlassten weitere Untersuchungen zur Reaktionsordnung. Auf Basis dieser Ergebnisse sind alternative Reaktionsmechanismen plausibel, bei denen die oxidative Addition nach der Koordination des Amins^[160] oder der Base^[143] am Metallzentrum stattfindet.

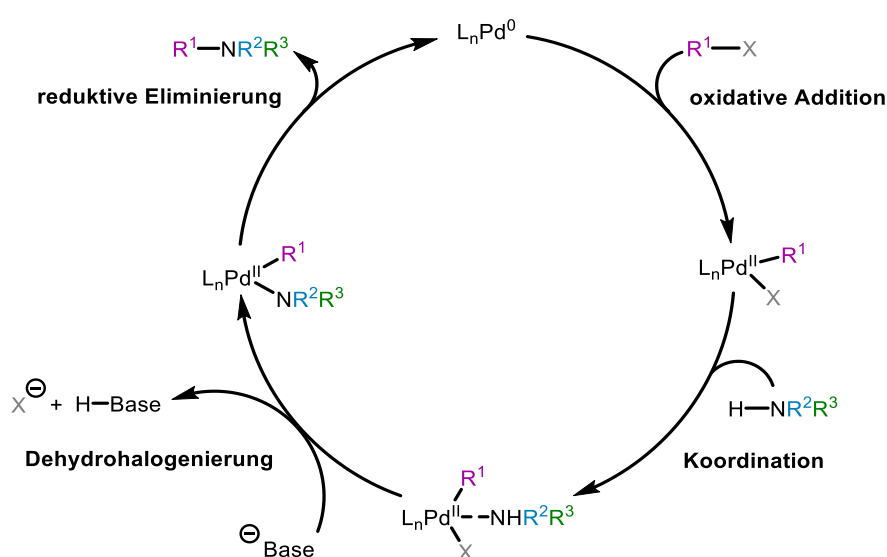
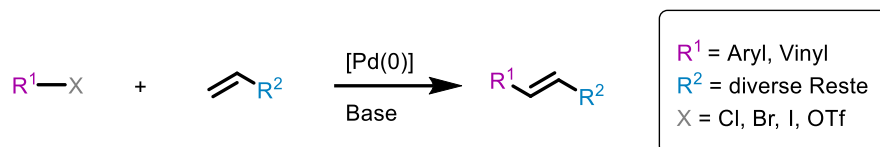


Abbildung 3-4: Konventioneller Katalysezyklus der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung.

3.1.5 Heck-Reaktion

Ein neues Forschungszeitalter begann mit den Kupplungsreaktionen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, denn ihre geringen Polaritätsdifferenzen erschweren es, sie für den Aufbau neuer kohlenstoffbasierter Verbindungen zu adressieren.^[161] Solche Kupplungsreaktionen haben somit eine entscheidende Rolle bei der Gestaltung chemischer Synthesen gespielt und die Denkweise in der synthetisch-organischen Chemie revolutioniert.^[162] Eine dabei nicht zu vernachlässigende Namensreaktion ist die *Heck*-Kupplung, benannt nach dem amerikanischen Chemiker R. F. Heck.^[163] Als eine der am gründlichsten untersuchten Kupplungsreaktionen findet sie vielfältige Anwendung in der Agrochemie, Feinchemie sowie Pharmazie.^[162] In den frühen 1970er Jahren gelang es R. F. Heck, eine palladiumkatalysierte Kupplung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung durch Vinylierung oder Arylierung von Olefinen zu initiieren (Schema 3-11).^[127, 162]

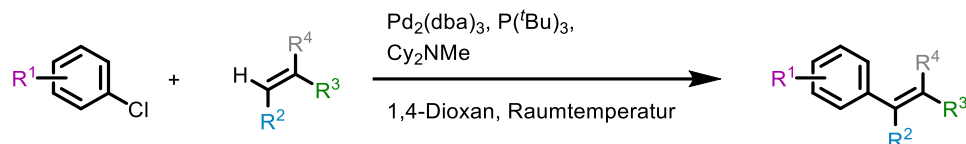


Schema 3-11: Allgemeines Reaktionsschema der *Heck*-Reaktion.

Er erhielt für seine herausragende Arbeit daher zusammen mit *A. Suzuki* und *E. Negishi* im Jahr 2010 den Nobelpreis für Chemie.^[127] *A. Suzuki* und *E. Negishi* behandelten in ihren Arbeiten ebenfalls palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen. Diese Reaktionen lassen sich jedoch präziser als Kreuzkupplungsreaktionen bezeichnen, da sie auf der zusätzlichen Verwendung metallorganischer Verbindungen wie Organobor- und Organozinkverbindungen beruhen.^[164] In einem Transmetallierungsschritt wird bei Kreuzkupplungsreaktionen die organische Kupplungskomponente auf die Palladiumspezies übertragen. Dieser Schritt entfällt bei der *Heck*-Reaktion, denn die Vinylverbindung koordiniert an die katalytisch aktive Palladiumspezies unter Bildung eines π -Komplexes.^[161]

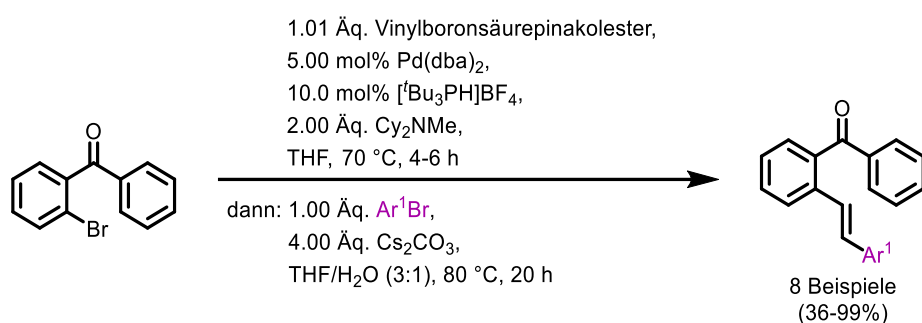
Die *Heck*-Reaktion wird in der Literatur häufig auch als *Mizoroki-Heck*-Reaktion bezeichnet, da *T. Mizoroki* nahezu zeitgleich eine palladiumkatalysierte Kupplung zwischen Iodbenzol und Alkenen beschrieb.^[126] *R. F. Heck* postulierte hingegen den bis heute anerkannten Reaktionsmechanismus, weshalb die Namensreaktion überwiegend mit seinem Namen assoziiert wird.^[161]

Seit ihrer Entdeckung wird die kontinuierliche Weiterentwicklung der *Heck*-Reaktion in zahlreichen Forschungsarbeiten und Anwendungsbereichen dokumentiert. So lassen sich neben den gängigen Halogeniden mit sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffzentren, wie den Aryl- und Vinylhalogeniden sowie den Triflatverbindungen, auch viele seltene Abgangsgruppen wie beispielsweise Carbonsäuren,^[165] Carbonate,^[166] Nonaflate,^[167] Phosphate,^[168] Diazoniumsalze^[169] und Schwermetallsalze^[170] einsetzen.^[171] Das Olefin kann ebenfalls sehr vielseitig sein und kann als interne, terminale oder cyclische Doppelbindung vorliegen.^[171] Häufig werden jedoch Olefine mit mono- oder disubstituierten Doppelbindungen verwendet, obwohl das Spektrum vom unsubstituierten Ethen bis hin zu tetrasubstituierten Alkenen reicht.^[172] Durch den Einsatz verschiedener alternativer Liganden lässt sich darüber hinaus das Katalysatorsystem flexibel an neue Anforderungen anpassen und so das Substratspektrum erweitern.^[162] So gelang es beispielsweise *A. F. Littke* und *G. C. Fu*, aktivierte Arylchloride mithilfe von Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium und dem Liganden Tri-*tert*-butylphosphan unter Anwesenheit der Base *N,N*-Dicyclohexylmethylamin mit einer Vielzahl von Olefinen in 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur umzusetzen (Schema 3-12).^[136]



Schema 3-12: Heck-Kupplung von aktivierten Arylchloriden bei Raumtemperatur nach G. C. Fu et al.

Die Arbeitsgruppe T. J. J. Müller befasst sich ebenfalls seit Jahren mit der Heck-Reaktion und ihrer Einbindung in neuartige Ein-Topf-Verfahren.^[173] S. Daniel etablierte beispielsweise eine neuartige, sequenziell palladiumkatalysierte MCR, mit der sich eine Reihe styrylsubstituierter Benzophenone durch die Verkettung von Heck-Reaktion und Suzuki-Kreuzkupplung darstellen lassen (Schema 3-13).^[174]



Schema 3-13: Heck-Reaktions-Suzuki-Kreuzkupplungs-Sequenz zur Darstellung von styrylsubstituierten Benzophenonen nach S. Daniel.

Der katalytische Reaktionsmechanismus beginnt mit der oxidativen Addition, bei der eine Palladium(0)spezies in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung des eingesetzten Arylhalogenids inseriert (Abbildung 3-5).

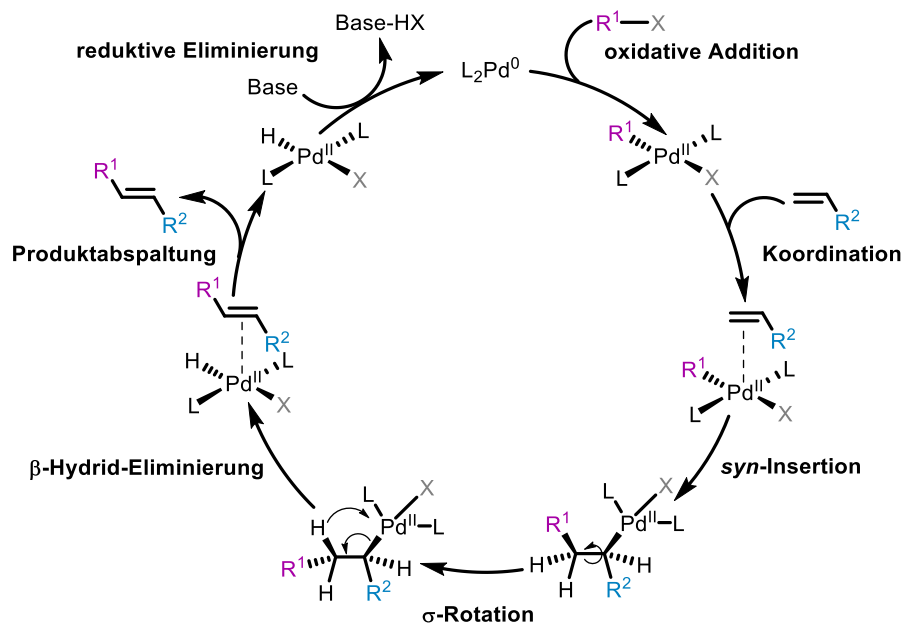
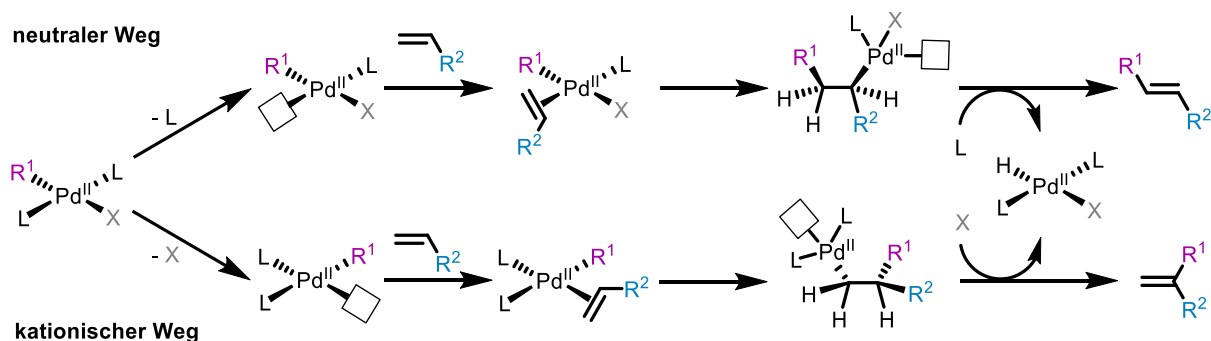


Abbildung 3-5: Katalysezyclus der Heck-Reaktion.

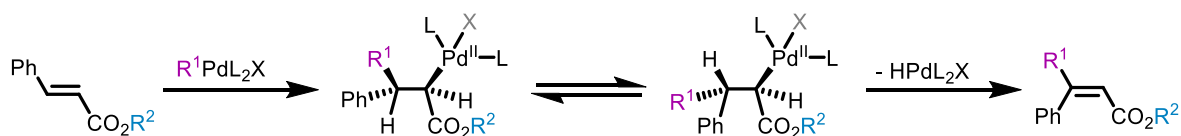
Im nächsten Schritt koordiniert das Olefin an die zuvor entstandene Organopalladium(II)spezies. Darauf folgt die *syn*-Insertion des Olefins in die Palladium-Aryl-Bindung, wodurch ein neues Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsgerüst gebildet wird. Anschließend findet die β -Hydrid-Eliminierung statt, bei der das β -Wasserstoffatom in die *syn*-Stellung um die Kohlenstoff-Kohlenstoff- σ -Bindung zum Palladium rotiert. Im letzten Schritt erfolgt nach Abspaltung des Produkts die basengestützte reduktive Eliminierung, bei der die Palladium(0)spezies regeneriert wird.^[161]

Die *Heck*-Reaktion führt üblicherweise selektiv zum *trans*-Produkt, da sowohl die Insertion als auch die β -Hydrid-Eliminierung in *syn*-Stellung ablaufen. Verschiedene Faktoren können diese Selektivität jedoch beeinflussen. Die Koordination des Olefins an die Organopalladium(II)spezies erfordert zunächst die Dissoziation eines Liganden, um eine freie Koordinationsstelle zu schaffen. Dieser Schritt kann über zwei potenzielle Reaktionswege erfolgen (Schema 3-14), deren Verlauf durch sterische und elektronische Einflüsse bestimmt wird.^[175] Ein neutraler Reaktionsweg liegt vor, wenn ein neutraler Ligand (L) dissoziiert und dabei einen neutralen Palladium(II)komplex bildet. Dieser Prozess verläuft konzertiert und wird hauptsächlich von sterischen Effekten dominiert, wodurch bevorzugt das *trans*-Produkt entsteht. Dissoziiert hingegen ein anionischer Ligand (X), bildet sich ein kationischer Palladium(II)komplex, was als kationischer Reaktionsweg bezeichnet wird. Dieser Weg entspricht einer elektrophilen Addition, bei der elektronische Faktoren maßgeblich sind und die Bildung des terminalen Produkts fördern.^[175]



Schema 3-14: Schematische Darstellung der verschiedenen Koordinationswege des Olefins während der *Heck*-Reaktion.

Donorsubstituierte Olefine liefern bevorzugt terminale Produkte, da die kationische Zwischenstufe effektiver stabilisiert wird.^[176-177] Der Reaktionsverlauf und somit die Regioselektivität lassen sich nicht nur durch +M-substituierte Olefine beeinflussen, sondern auch durch die Wahl des Lösungsmittels und der Liganden. Die Verwendung von 1,2-disubstituierten Olefinen kann dazu führen, dass zuvor *trans*-ständige Substituenten nach der *Heck*-Reaktion *cis* zueinander angeordnet sind (Schema 3-15).^[175]

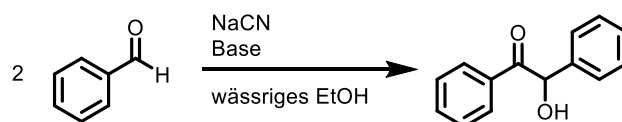


Schema 3-15: Heck-Reaktion von 1,2-disubstituierten Olefinen.

3.1.6 Dimerisierungsreaktionen

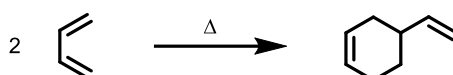
Dimerisierungsreaktionen beschreiben chemische Prozesse, bei denen zwei identische Moleküle, die Monomere, zu einer neuen Verbindung, dem Dimer, reagieren.^[178] Solche Reaktionen sind essenzielle Werkzeuge zur Synthese komplexer Molekülstrukturen, etwa bei der Entwicklung von pharmazeutischen Wirkstoffen oder innovativer Materialien.^[179-183] Der Begriff Dimer wird häufig mit der Polymerchemie assoziiert. Bei der Polymerisation lässt sich zwischen Homodimerisation, der Reaktion zweier identischer Monomere, und Codimerisierung, der Reaktion zweier unterschiedlicher Monomere, unterscheiden. Die Codimerisierung ist gemäß der einleitenden Definition im engeren Sinne keine Dimerisierungsreaktion.^[184] Ab drei Monomereinheiten wird von einem Trimer gesprochen, ab vier von einem Tetramer. Solche Moleküle lassen sich auch als Oligomere zusammenfassen. Erst ab einer größeren Anzahl von Monomereinheiten wird der Oberbegriff Polymer verwendet. Die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) definiert jedoch keine feste Grenze zur Unterscheidung zwischen Oligomeren und Polymeren. Als Kriterium wird stattdessen angegeben, dass ein Oligomer vorliegt, wenn die Entfernung einer oder mehrerer Einheiten eine erhebliche Veränderung der Eigenschaften zur Folge hat.^[185] Dimerisierungsreaktionen spielen darüber hinaus auch eine bedeutende Rolle in den Biowissenschaften.^[183, 186] Ihre Aufklärung trägt dazu bei, biologische Funktionen und Strukturen zu verstehen. Eine Studie zur Untereinheitenzusammensetzung zeigt, dass von 452 untersuchten menschlichen Enzymen etwa 374 Homooligomerenzyme und davon wiederum 125 Homodimerenzyme sind.^[187] Dies unterstreicht die Relevanz von Dimerisierungsreaktionen für das Verständnis biologischer Prozesse und enzymatischer Funktionen im menschlichen Körper.

Die Geschichte der Dimerisierungsprozesse reicht bis ins Jahr 1832 zurück, als *F. Wöhler* und *J. Liebig* gemeinsam die Kondensation von Benzaldehyd entdeckten. Unter Cyanidkatalyse setzten sie Benzaldehyd zu 2-Hydroxy-1,2-diphenylethanon um, das sie als Benzoin bezeichneten (Schema 3-16).^[188]



Schema 3-16: Dimerisierung von Benzaldehyd zu Benzoin.

Eine weitere bekannte Dimerisierungsreaktion, ist die nach *O. P. H. Diels* und *K. Alder* benannte *Diels-Alder-Reaktion*. Sie beschrieben erstmals die [4+2]-Cycloaddition eines 1,3-Diens mit einem Dienophil unter Bildung von Cyclohexenderivaten. Seit ihrer Entdeckung im Jahr 1928 hat die *Diels-Alder-Reaktion* beachtliche synthetische Bedeutung erlangt, da sie einfach durchzuführen ist, eine breite Variation an Edukten toleriert und Zugang zu vielen cyclischen Systemen eröffnet. Zu Ehren ihrer wegweisenden Arbeit wurde *O. P. H. Diels* und *K. Alder* im Jahr 1950 der Nobelpreis für Chemie verliehen.^[189] Bei der *Diels-Alder-Reaktion* handelt es sich im engeren Sinne erst dann um eine Dimerisierung, wenn ein Dien per [4+2]-Cycloaddition mit sich selbst reagiert (Schema 3-17).



Schema 3-17: *Diels-Alder-Reaktion* am Beispiel von Buta-1,3-dien.

In den nachfolgenden Jahren erweiterte sich das Wissen über Dimerisierungsreaktionen erheblich, insbesondere durch die Entdeckung neuer Katalysatoren und den Einsatz moderner Analysetechniken, die noch präzisere Einblicke in Reaktionsmechanismen und Zwischenstufen ermöglichen.^[190-192] In den 1950er Jahren stellte die Entdeckung von *Ziegler-Natta-Katalysatoren* einen entscheidenden Fortschritt für die kontrollierte Dimerisierung dar.^[193] Die klassischen *Ziegler-Natta-Katalysatoren* sind metallorganische Mischkatalysatoren, die durch Mischen von Übergangsmetallverbindungen der Gruppen IV bis VIII (z. B. Titanverbindungen) mit Metallalkylen der Gruppen I bis III (z. B. Alkylaluminium) entstehen.^[194] Die beiden Chemiker *K. Ziegler* und *G. Natta* erhielten für ihre Entdeckung im Jahr 1963 den Nobelpreis für Chemie.^[195]

Es wurden jedoch auch metallfreie Dimerisierungsreaktionen etabliert.^[74, 196-197] So gelang es *S. Maddala et al.*, die metallfreie oxidative Dimerisierung von Arylaminen mit dem chinonbasierten organischen Oxidationsmittel *p*-Chloranil durchzuführen.^[74] Die Untersuchung des Reaktionsmechanismus ergab, dass die Reaktion nur unter Anwesenheit von Methansulfonsäure (MSA) abläuft, die zunächst *p*-Chloranil protoniert. Das protonierte *p*-Chloranil weist einen größeren Elektronenmangel als die Ausgangsverbindung auf und kann daher das Arylamin oxidieren. Das entstehende radikalische *p*-Chloranil lässt sich daraufhin erneut protonieren, wodurch ein weiteres Arylamin oxidiert wird. Die beiden oxidierten Arylamine dimerisieren anschließend unter Rearomatisierung und Protonenabgabe (Abbildung 3-6). Das dabei gebildete Tetrachlorhydrochinon lässt sich zu *p*-Chloranil zurückoxidieren.^[74]

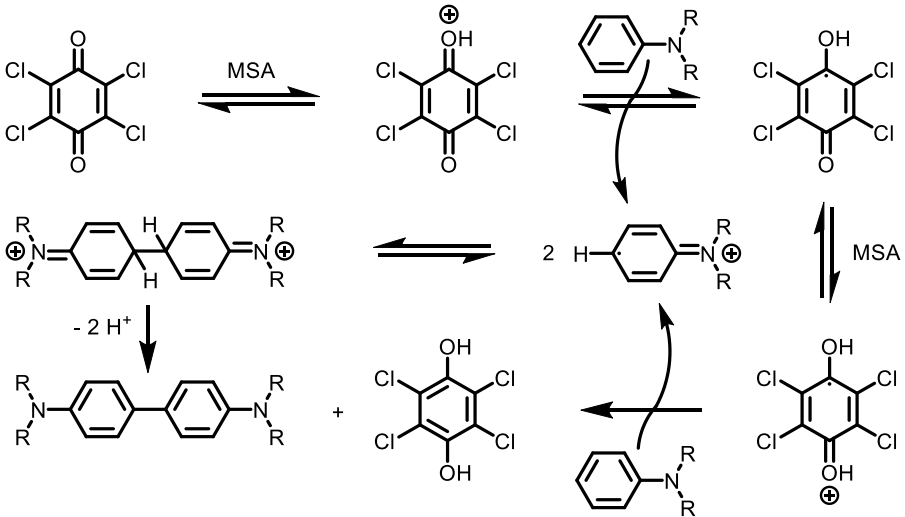


Abbildung 3-6: Vorgeschlagener Mechanismus für die oxidative Kupplungsreaktion von aromatischen Aminern.

3.2 Methoden

3.2.1 Quantitative Beschreibungsmöglichkeit von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mittels der *Hammett-Gleichung*

In der Organischen Chemie ist die Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen neben der Synthese neuer Derivate fundamental.^[32] Das Herausarbeiten dieser Zusammenhänge ermöglicht es, bereits vor Beginn einer aufwendigen Syntheseroute abzuschätzen, ob die Zielverbindung die gewünschten Materialeigenschaften aufweisen wird. Dabei besteht grundsätzlich die Annahme, dass ähnliche Substanzen auch ähnliche Eigenschaften aufweisen und eine Strukturveränderung eine entsprechende Änderung der Eigenschaften bewirkt.^[9] Das Ziel bestand daher darin, den qualitativen Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften quantitativ zu beschreiben, um eine präzise Feinabstimmung der zugrunde liegenden molekularen Charakteristika zu erreichen.^[11] Bereits Anfang der 1920er-Jahre wurden erste Studien zur systematischen Entwicklung von Reaktivitätskorrelationen initiiert, die eine lineare Beziehung zwischen den logarithmierten Geschwindigkeits- oder Gleichgewichtskonstanten herstellten.^[10] Diese Ergebnisse legten den Grundstein für die LFER, da sich daraus ein linearer Zusammenhang zwischen der freien Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 und der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* ableiten ließ.^[14] Allgemein können LFER als eine vereinheitlichende Theorie der organischen Reaktivität verstanden werden, da sie die von ΔG^0 abhängigen Gleichgewichtskonstanten K (Gleichung 3-1) mit den Geschwindigkeitskonstanten k , welche wiederum von ΔG^* abhängen (Gleichung 3-2), korrelieren.^[198] LFER dienen somit nicht nur als klassische Werkzeuge zur Vorhersage der Reaktivität organischer Verbindungen in Abhängigkeit von ihrer Struktur, sondern auch zur Analyse der Beziehung zwischen thermodynamischen und kinetischen Parametern chemischer Reaktionen.^[15]

$$\log K = - \frac{\Delta G^0}{2.303 RT}$$

Gleichung 3-1: Gleichgewichtskonstante K in Abhängigkeit der freien Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 mit R = allgemeine Gaskonstante und T = Temperatur.

$$\log k = - \frac{\Delta G^*}{2.303 RT} + \log \frac{RT}{N_A h}$$

Gleichung 3-2: Geschwindigkeitskonstante k in Abhängigkeit der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* mit R = allgemeine Gaskonstante, T = Temperatur, N_A = Avogadro-Konstante und h = Plancksches Wirkungsquantum.

Mitte der 1930er-Jahre entwickelten *L. P. Hammett* und *G. N. Burkhardt* die nach *Hammett* benannte Gleichung 3-3, die eine lineare Beziehung im Sinne der LFER zwischen den Eigenschaften verwandter aromatischer Reaktionsreihen und der elektronischen Wirkung ihrer

Substituenten quantifiziert.^[14, 22-23] Der lineare Zusammenhang ergab sich durch die Auftragung der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten k der alkalischen Hydrolyse von *meta*- und *para*-substituierten Benzoessäureestern gegen die logarithmierten Gleichgewichtskonstanten K der Deprotonierung gleichsubstituierter Benzoessäuren.^[23] Bei *ortho*-substituierten Benzoessäureestern treten aufgrund von sterischen Effekten systematische Abweichungen vom linearen Zusammenhang auf.^[199] Es lassen sich dennoch für die *ortho*-Position entsprechende Substituentenparameter σ ableiten.^[29]

$$\log\left(\frac{k_X}{k_H}\right) = \rho \cdot \log\left(\frac{K_X}{K_H}\right) = \rho \cdot \sigma$$

Gleichung 3-3: *Hammett*-Gleichung nach L. P. *Hammett* und G. N. *Burkhardt* mit k = Geschwindigkeitskonstante, ρ = Reaktionskonstante, K = Gleichgewichtskonstante und σ = Substituentenparameter.

Der in der *Hammett*-Gleichung 3-3 verwendete Substituentenparameter σ ist unabhängig von der betrachteten Reaktion und lässt sich durch eine Referenzreaktion bestimmen. L. P. *Hammett* wählte hierfür die Hydrolyse substituierter Benzoessäuren bei 25 °C und definierte die Reaktionskonstante ρ für diese Referenzreaktion als 1.00.^[23] Die Substituentenparameter σ leitete er anschließend aus der Differenz der Säurekonstanten pK_s zwischen der unsubstituierten Benzoessäure und den entsprechenden substituierten Derivaten ab (Gleichung 3-4).

$$\sigma = \log\left(\frac{K_X}{K_H}\right) = pK_{s(H)} - pK_{s(X)} = \Delta pK_s$$

Gleichung 3-4: Substituentenparameter σ der *Hammett*-Gleichung mit K = Gleichgewichtskonstante und pK_s = Säurekonstante.

Der Substituentenparameter σ stellt dabei ein Maß für die elektronenziehende oder -schiebende Wirkung der Substituenten relativ zum Wasserstoffsubstituenten dar ($\sigma = 0$). Positive σ -Werte weisen auf elektronenziehende Substituenten hin ($\sigma > 0$), während negative Werte hingegen auf elektronenschiebende ($\sigma < 0$) hindeuten. Der Methoxysubstituent stellt allerdings eine Ausnahme dar, denn dessen σ_p -Parameter besitzt ein negatives und der σ_m -Parameter ein positives Vorzeichen. Diese Diskrepanz zeigt, dass σ_p - und σ_m -Parameter sich häufig erheblich voneinander unterscheiden. Die Abweichung resultiert aus den unterschiedlichen Beiträgen elektronischer Effekte. Der σ_p -Parameter bildet sich aus der Summe induktiver (σ_I) und mesomerer (σ_R) Effekte (Gleichung 3-5), während der σ_m -Parameter durch den induktiven Effekt σ_I dominiert wird.

$$\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$$

Gleichung 3-5: Quantitative Beschreibung des induktiven und mesomeren Einflusses auf den *Hammett*-Parameter σ_p für Substituenten in *para*-Position mit σ_I = induktiver Effekt und σ_R = Resonanzeffekt.

Der indirekte Zusammenhang des σ_m -Parameter mit dem Resonanzeffekt σ_R lässt sich mit dem sogenannten dem Relais-Koeffizienten α quantifizieren (Gleichung 3-6).^[70]

$$\sigma_m = \sigma_I + \alpha \sigma_R$$

Gleichung 3-6: Quantitative Beschreibung des induktiven und mesomeren Einflusses auf den *Hammett*-Parameter σ_m mit σ_I = induktiver Effekt, α = Relais-Koeffizient und σ_R = Resonanzeffekt.

Der Methoxysubstituent übt sowohl einen elektronenschiebenden +M-Effekt als auch einen elektronenziehenden -I-Effekt aus, die in entgegengesetzte Richtungen fungieren. In *para*-Position hingegen wirken beide Effekte, wobei der +M-Effekt überwiegt und ein negativer σ_p -Parameter resultiert. Befindet sich der Methoxysubstituent hingegen in der *meta*-Position, tritt vorwiegend der elektronenziehende induktive Effekt des stark elektronegativen Sauerstoffatoms auf, was zu einem positiven σ_m -Parameter führt.^[9]

Die Substituentenparameter σ können in vielen Reaktionen die elektronischen Effekte verschiedener Substituenten adäquat beschreiben.^[200] Allerdings können Abweichungen von der klassischen *Hammett*-Gleichung auftreten, insbesondere wenn eine starke Konjugation zwischen einem elektronenziehenden Substituenten und einem elektronenreichen Reaktionszentrum oder umgekehrt zwischen einem elektronenschiebenden Substituenten und einem elektronenarmen Reaktionszentrum vorliegt.^[10] *H. C. Brown* und *Y. Okamoto* konzipierten wegen dieser Nichtlinearität die erweiterten Substituentenparameter σ_p^+ für elektronenschiebende Substituenten. Als Referenzreaktion wählten sie die Hydrolyse von *tert*-Cumylchlorid, bei der sich als Intermediat ein Carbeniumion bildet. Elektronenschiebende Substituenten beschleunigen hierbei den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt durch Stabilisierung dieses Intermediats.^[201] *L. P. Hammett* leitete analog dazu die erweiterten Substituentenparameter σ_p^- aus der Solvolyse von substituierten Anilinen oder Phenolen als Referenzreaktionen ab.^[202] Wird durch die Verwendung der erweiterten Parameter σ_p^+ oder σ_p^- eine bessere Korrelation erzielt, deutet dies auf eine direkte Konjugation zwischen dem Reaktionszentrum und dem Substituenten hin. Eine gute Korrelation mit σ_p^+ weist auf die Stabilisierung eines positiv geladenen Übergangszustands am Reaktionszentrum hin, wohingegen eine Korrelation mit σ_p^- auf die Stabilisierung eines negativen Übergangszustands schließen lässt. Wie der klassische *Hammett*-Parameter σ_p setzen sich auch die erweiterten Substituentenparameter σ_p^+ bzw. σ_p^- ebenfalls aus einem induktiven (σ_I) und mesomeren (σ_R) Effekt zusammen (Gleichung 3-7).^[203]

$$\sigma_p^\pm = \sigma_I + \sigma_R^\pm$$

Gleichung 3-7: Quantitative Beschreibung des induktiven und mesomeren Einflusses auf den *Hammett*-Parameter σ_p^+ bzw. σ_p^- für Substituenten in *para*-Position mit σ_I = induktiver Effekt und σ_R^\pm = positiver oder negativer Resonanzeffekt.

Im Gegensatz zum Substituentenparameter σ ist die Reaktionskonstante ρ (Gleichung 3-3), die der Steigung entspricht, nicht nur von der Art der Reaktion, sondern auch von den Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel und Temperatur abhängig. Der Parameter ρ quantifiziert die Empfindlichkeit einer Reaktion gegenüber Substituenteneffekten. Aus dem Vorzeichen lassen sich Rückschlüsse auf die elektronische Natur des Übergangszustands im geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt treffen. Ein negatives Vorzeichen weist auf ein positiv geladenes Reaktionszentrum im Übergangszustand hin, ein positives Vorzeichen hingegen auf ein negativ geladenes Reaktionszentrum. Eine Reaktion mit einer positiven Reaktionskonstante ρ wird demnach durch elektronenziehende Substituenten beschleunigt.^[204]

In Tabelle 3-1 sind ausgewählte Substituentenparameter σ und die erweiterten Parameter aufgelistet. Diese können sowohl mit Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten als auch mit diversen physikalischen Eigenschaften korreliert werden.

Tabelle 3-1: Substituentenparameter nach *L. P. Hammett* und die erweiterten Parameter.

Substituent	σ_I	σ_R	σ_R^-	σ_R^+	σ_p	σ_p^-	σ_p^+
NMe₂	0.15	-0.98	-0.27	-1.85	-0.83	-0.12	-1.70
OMe	0.29	-0.56	-0.55	-1.07	-0.27	-0.26	-0.78
^tBu	-0.02	-0.18	-0.11	-0.24	-0.20	-0.13	-0.26
Ph	0.12	-0.13	-0.10	-0.30	-0.01	-0.02	-0.18
H	0	0	0	0	0	0	0
F	0.45	-0.39	-0.48	-0.52	0.06	-0.03	-0.07
CF₃	0.38	0.16	0.29	0.23	0.54	0.67	0.61
CN	0.53	0.13	0.47	0.13	0.66	1.00	0.66

Mithilfe einer Auftragung gegen physikalische Eigenschaften kann abgeleitet werden, ob induktive Effekte oder Resonanzeffekte die jeweilige physikalische Größe maßgeblich beeinflussen.^[9] Die spektrale Anregungsenergie E_T im UV/Vis-Bereich substituierter Farbstoffe lässt sich beispielsweise über die spektroskopische *Hammett*-Gleichung nach *E. M. Kosower*, *D. Hofmann* und *K. Wallenfels* mit dem Substituentenparameter σ in Beziehung setzen (Gleichung 3-8).^[205] Die Konstante ρ_A quantifiziert dabei die Empfindlichkeit der Absorptionsbandenlage eines Farbstoffs gegenüber der elektronischen Natur des Substituenten X .^[206]

$$\frac{E_{T,X} - E_{T,H}}{2.303 RT} = \rho_A \cdot \sigma$$

Gleichung 3-8: Spektroskopische *Hammett*-Gleichung nach *E. M. Kosower*, *D. Hofmann* und *K. Wallenfels* mit E_T = Anregungsenergie der X -substituierten Verbindung bzw. der H -substituierten Referenzverbindung, R = allgemeine Gaskonstante, T = Temperatur, ρ_A = Absorptionskonstante und σ = Substituentenparameter.

3.2.2 Grundlagen der Cyclovoltammetrie^[207-215]

Die Cyclovoltammetrie ermöglicht eine präzise Analyse des Redoxverhaltens und dient somit als wertvolles Werkzeug zur Entwicklung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen elektrochemisch aktiver Verbindungen. In den letzten Jahrzehnten haben sich zahlreiche dynamische Messmethoden der elektroanalytischen Chemie etabliert, wobei die Cyclovoltammetrie angesichts ihrer einfach anzuwendenden diagnostischen Kriterien und der leicht zugänglichen Messtechnik besonders an Popularität gewonnen hat. Ihre Anwendungsbereiche reichen von der Untersuchung einfacher Redoxvorgänge in der Anorganischen und Organischen Chemie bis hin zur Charakterisierung von Multielektronenübergängen in der Biochemischen und Makromolekularen Chemie. Neben Informationen zu Redoxsystemen liefert sie auch Erkenntnisse zur Kinetik von Elektronentransferprozessen und chemisch gekoppelten Reaktionen, wie etwa Dimerisierungsprozessen, der elektrochemisch aktiven Spezies.

In der elektrochemischen Messzelle eines cyclovoltammetrischen Experiments kommt üblicherweise eine Drei-Elektrodenanordnung bestehend aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode zum Einsatz (Abbildung 3-7, **A**). Die Elektroden tauchen hierbei in eine statische Messlösung ein, um einen diffusionskontrollierten Massentransport zu gewährleisten.

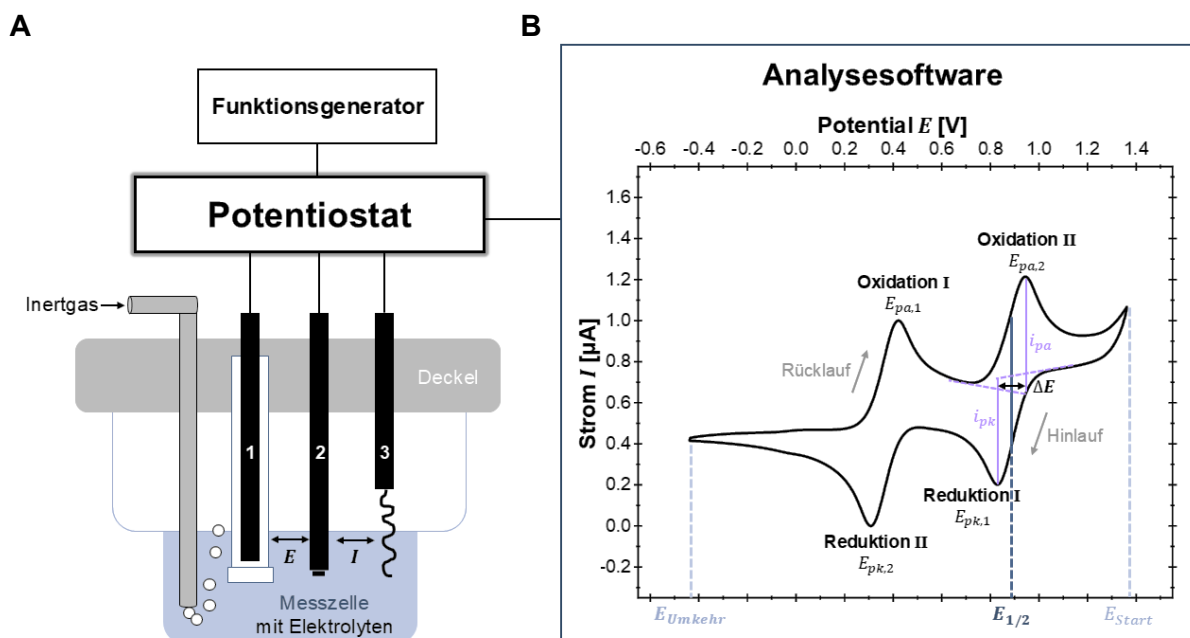


Abbildung 3-7: (**A**) Schematischer Aufbau einer cyclovoltammetrischen Messapparatur mit Drei-Elektrodenanordnung bestehend aus Referenz- (1), Arbeits- (2) und Gegenelektrode (3). Zwischen 1 und 2 wird ein Potential E angelegt, während der Stromfluss I zwischen 2 und 3 gemessen wird. (**B**) Charakteristisches Cyclovoltammogramm eines reversiblen Zwei-Elektronentransfer (E_{pk} : kathodisches Spitzenpotential, E_{pa} : anodisches Spitzenpotential, ΔE : Differenz der beiden Spitzenpotentiale, E_{Start} : Startpotential, E_{Umkehr} : Umkehrpotentiale, $E_{1/2}$: Halbstufenpotential, i_{pk} : kathodischer Spitzenstrom, i_{pa} : anodischer Spitzenstrom).

Zur Sicherstellung der Leitfähigkeit sowie zur Unterdrückung unerwünschter Migrationsströme wird der Lösung ein Leitelektrolyt ($c = 0.1 \text{ M}$) zugesetzt. Besonders geeignet sind hierbei Alkalimetall- und Tetraalkylammoniumsalze, da sie eine hohe Zersetzungsspannung bei gleichzeitig guter Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln aufweisen. Die Referenzelektrode besteht meist aus Silber/Silberchlorid, die Arbeitselektrode aus einer Platinscheibe und die Gegenelektrode aus einem Platindraht.

Während der Messung liegt allgemein zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ein zeitlich linear veränderliches Potential E mit einer definierten Spannungsvorschubgeschwindigkeit v an, das als Spannung U erfasst wird. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit v entspricht der Potentialänderung pro Zeiteinheit und beträgt gewöhnlich 5 bis 1000 mV/s. Im Verlauf der Messung beginnt das Potential E beim Anfangspotential E_{Start} , steigt linear bis zum Umkehrpotential E_{Umkehr} an und kehrt anschließend linear zum Anfangspotential E_{Start} zurück, wodurch eine sogenannte „Dreiecksspannung“ resultiert (Abbildung 3-8). Üblicherweise werden während des Experiments mehrere solcher Cyclen durchlaufen, bei denen der Funktionsgenerator die charakteristische Dreiecksspannung erzeugt. Sobald die Ist-Spannung U_{Ist} von der Soll-Spannung U_{Soll} abweicht, setzt der zu untersuchende elektrochemische Redoxprozess an der Arbeitselektrodenoberfläche ein, das heißt, es erfolgt ein Elektronentransfer zwischen Elektrode und Probe. Oxidative Prozesse finden an der Anode und reduktive Prozesse an der Kathode statt. Der invertierte Prozess tritt entsprechend an der Gegenelektrode auf. Als Folge lässt sich der zwischen den beiden Elektroden fließende Strom I messen. Der angeschlossene Potentiostat zeichnet kontinuierlich den Strom in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U und der Spannungsvorschubgeschwindigkeit v auf und moduliert daraus die cyclischen Strom-Spannungs-Verläufe, die sogenannten Cyclovoltammogramme (Abbildung 3-7, **B**).

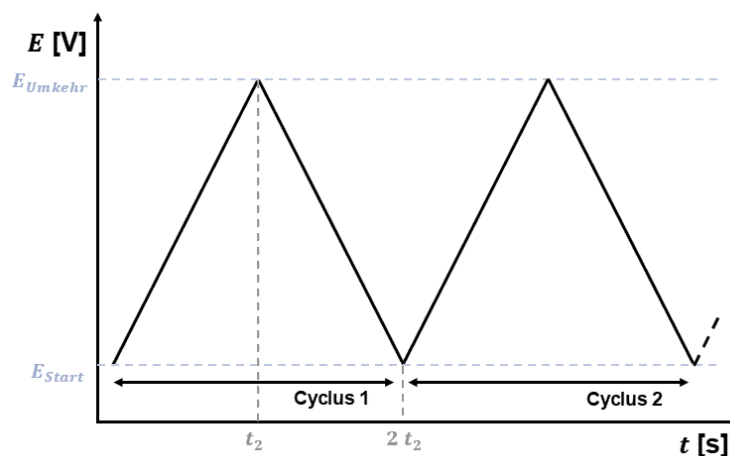


Abbildung 3-8: Schematische Darstellung der vom Funktionsgenerator erzeugten Dreiecksspannung während eines cyclovoltametrischen Experiments.

Im Folgenden werden die Ein-Elektronenübergänge während einer cyclovoltammetrischen Messung exemplarisch anhand des Cyclovoltammetrie-Standards Ferrocen^[214-215] und seiner oxidierten Spezies Ferrocenium ($[(\text{Cp})_2\text{Fe}]/[(\text{Cp})_2\text{Fe}]^+$) erläutert. Die Energie der Elektronen an der Arbeitselektrode variiert abhängig vom angelegten Potential E . Liegt diese über der Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) von Ferrocenium, erfolgt ein thermodynamisch getriebener heterogener Ladungstransfer bzw. Ein-Elektronenübergang, der zur Reduktion von Ferrocenium zu Ferrocen führt (Abbildung 3-9, **A**). Dieser Prozess kann jedoch auch in umgekehrter Richtung ablaufen. Ferrocen oxidiert unter einem heterogenen Ladungstransfer an die Arbeitselektrode zu Ferrocenium, sofern das angelegte Potential E unterhalb der Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) von Ferrocen liegt (Abbildung 3-9, **B**). Die räumliche und zeitliche Änderung der Konzentrationen von Ferrocen (reduzierte Spezies) und Ferrocenium (oxidierte Spezies) in der Nähe der Arbeitselektrode erzeugt einen Konzentrationsgradienten, der zu einem diffusionskontrollierten Massentransport führt. Dieser verursacht bei der Auftragung des gemessenen Stroms I gegen das angelegte Potential E die typischen „entenförmigen“ Signale in einem Cyclovoltammogramm.

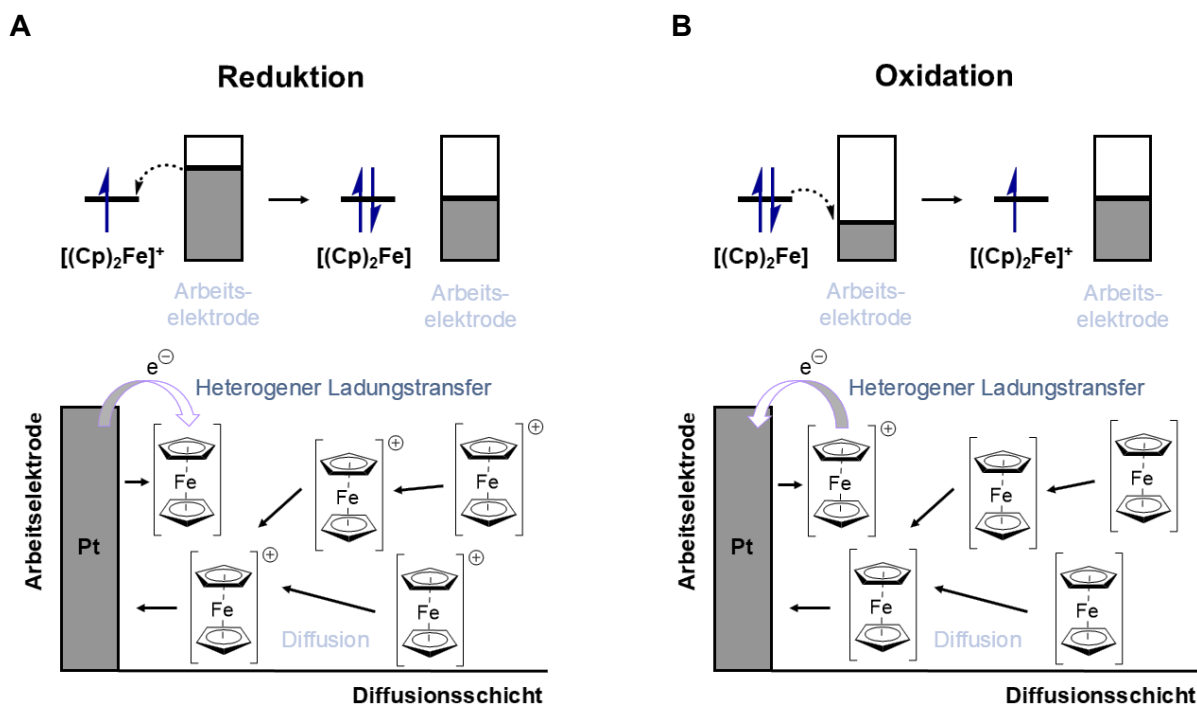


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung der Ein-Elektronenübergänge während einer cyclovoltammetrischen Messung exemplarisch gezeigt an der Reduktion von Ferrocenium (**A**) und der Oxidation von Ferrocen (**B**).

Bei der Charakterisierung von Redoxprozessen lässt sich zwischen chemischer und elektrochemischer Reversibilität unterscheiden. Chemische Reversibilität liegt vor, wenn die entstehende oxidierte bzw. reduzierte Spezies während des Experiments stabil ist, das heißt,

die Peakintensität bleibt auch nach mehreren Messcyclen unverändert. Die Spezies muss sich außerdem während der Messung in ihre ursprüngliche Form zurückoxidieren oder -reduzieren lassen, sodass sowohl beim Hin- als auch beim Rücklauf jeweils ein Peak erscheint. Die elektrochemische Reversibilität korreliert mit der Geschwindigkeitskonstante, die den heterogenen Ladungstransfer zwischen der Arbeitselektrode und der zu untersuchenden redoxaktiven Spezies quantifiziert. Die *Butler-Volmer*-Gleichung beschreibt diesen heterogenen Ladungstransfer (Gleichung 3-9).

$$j_A(0,t) = \frac{i}{nFA} = c_{ox}(0,t) k_0 e^{\left[-a \frac{nF}{RT} (E-E_0)\right]} - c_{red}(0,t) k_0 e^{\left[-(1-a) \frac{nF}{RT} (E-E_0)\right]}$$

Gleichung 3-9: *Butler-Volmer*-Gleichung mit j_A = Stromdichte an der Elektrodenoberfläche, i = Stromfluss an der Grenzfläche, n = Anzahl der übertragenen Elektronen, F = *Faraday*-Konstante, A = Elektrodenoberfläche, $c_{ox/red}$ = Konzentration der oxidierten bzw. reduzierten Spezies, k_0 = Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts, a = Durchtrittsfaktor, R = allgemeine Gaskonstante, T = Temperatur, E = Elektrodenpotential und E_0 = Standardpotential.

Hinsichtlich der elektrochemischen Reversibilität lassen sich anhand der charakteristischen Erscheinungsform der Cyclovoltammogramme und der daraus abgeleiteten Kenngrößen drei Grenzfälle eines Ein-Elektronenübergangs unterscheiden: reversibler, quasireversibler und irreversibler Ladungstransfer (Abbildung 3-10).

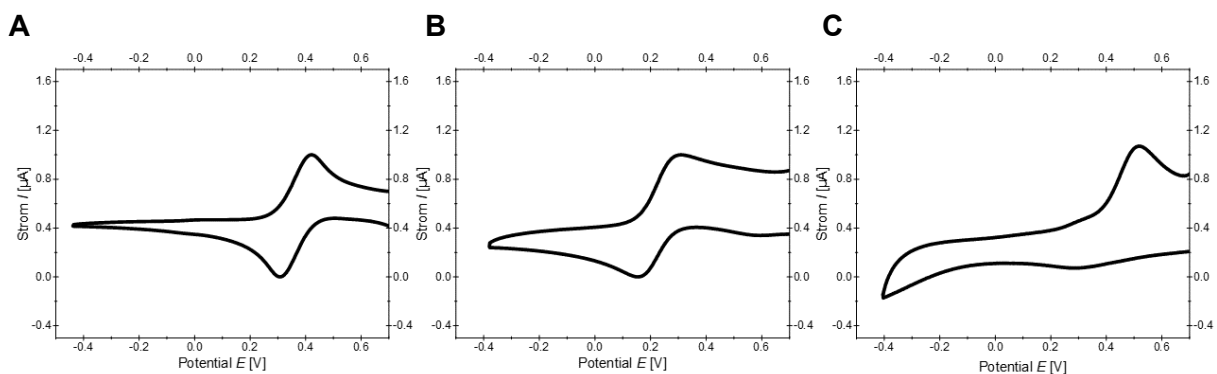


Abbildung 3-10: Beispielhafte Cyclovoltammogramme eines (A) reversiblen, (B) quasireversiblen und (C) irreversiblen Ein-Elektronenübergangs.

Im Falle eines reversiblen Elektronenübergangs (Abbildung 3-10, A) führen sowohl die anodische (Oxidation) und kathodische (Reduktion) Teilreaktion (Abbildung 3-11) jeweils zu einem Strompeak.

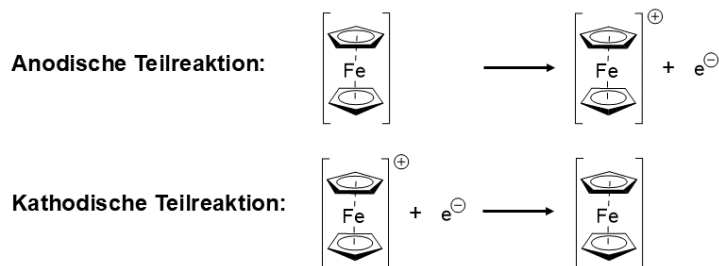


Abbildung 3-11: Anodische und kathodische Teilreaktionen am Beispiel von Ferrocen (reduzierte Spezies) und Ferrocenium (oxidierte Spezies).

Der Ladungsdurchtritt erfolgt hierbei ungehemmt und die Geschwindigkeitskonstante ist nahezu ideal. Die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers ist so hoch, dass sich an der Phasengrenze ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Die *Butler-Volmer*-Gleichung (Gleichung 3-9) lässt sich dadurch zur *Nernst*-Gleichung (Gleichung 3-10) überführen.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{ox}}{c_{red}} \right)$$

Gleichung 3-10: *Nernst*-Gleichung mit E = Elektrodenpotential, E_0 = Standardpotential, R = allgemeine Gaskonstante, T = Temperatur, n = Anzahl der übertragenen Elektronen, F = *Faraday*-Konstante und $c_{ox/red}$ = Konzentration der oxidierten bzw. reduzierten Spezies.

Das Elektrodenpotential E entspricht dem Standardpotential E_0 , wenn die Konzentrationen der oxidierten Spezies und der reduzierten Spezies ausgeglichen sind. Das Standardpotential E_0 ist eine charakteristische Größe, die auch als Halbstufenpotential $E_{1/2}$ bezeichnet wird und sich über das arithmetische Mittel der anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale E_{pa} und E_{pk} ermitteln lässt (Gleichung 3-11). Im Idealfall sollten die beiden Spitzenpotentiale E_{pa} und E_{pk} hierbei eine Potentialdifferenz ΔE von 59 mV aufweisen.

$$E_0 = E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pk}}{2}$$

Gleichung 3-11: Arithmetisches Mittel der anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale mit E_0 = Standardpotential, $E_{1/2}$ = Halbstufenpotential, E_{pa} = anodisches Spitzenpotential und E_{pk} = kathodischen Spitzenpotential.

Im Falle des reversiblen Ladungstransfers ist die Geschwindigkeit des resultierenden Stromflusses ausschließlich vom Massentransport durch Diffusion bestimmt und kann mit der *Randles-Ševčík*-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 3-12). Gemäß Gleichung 3-12 sind die Höhe der Peakströme i_p proportional zur Konzentration der zu untersuchenden Spezies, zur Wurzel des Diffusionskoeffizienten $D_{Redoxspezies}$ sowie zur Wurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit v . Die Spitzenströme i_{pa} und i_{pk} sollten hierbei die gleichen Intensitäten aufweisen, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen.

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{Redoxspezies}^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot c_{Redoxspezies}$$

Gleichung 3-12: *Randles-Ševčík*-Gleichung mit i_p = Höhe des Peakstroms, n = Anzahl der übertragenen Elektronen, A = Elektrodenoberfläche, $D_{Redoxspezies}$ = Diffusionskoeffizient der Redoxspezies, v = Spannungsvorschubgeschwindigkeit und $c_{Redoxspezies}$ = Konzentration der Redoxspezies in der Messlösung außerhalb der Diffusionsschicht.

Bei einem gehemmten Ladungsdurchtritt nimmt die Geschwindigkeitskonstante deutlich kleinere Werte an, was sowohl im quasireversiblen (Abbildung 3-10, **B**) als auch im irreversiblen (Abbildung 3-10, **C**) Grenzfall auftritt. Im irreversiblen Fall verläuft der

Ladungstransfer an der Elektrode besonders langsam, sodass er nur in eine Richtung eine messbare Größe annimmt. Im Cyclovoltammogramm ist infolgedessen kein Gegenpeak zu erkennen und die *Nernst*-Gleichung (Gleichung 3-10) verliert an Gültigkeit, da die Geschwindigkeit des Ladungstransfers den Stromfluss dominiert. Im quasireversiblen Fall gilt die *Nernst*-Gleichung (Gleichung 3-10) hingegen näherungsweise, da sowohl die Geschwindigkeit des diffusionsbedingten Massetransports sowie des heterogenen Ladungstransfers Einfluss nehmen. Im Cyclovoltammogramm ist bei niedrigen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten v ein reversibles Verhalten zu beobachten. Bei höheren Spannungsvorschubgeschwindigkeiten v kommt es jedoch zu einer zunehmenden Verschiebung der Peakpotentiale in Richtung positiver bzw. negativer Potentialwerte, was zu einer Potentialdifferenz ΔE der Spitzenströme von mehr als 59 mV führt. In der *Randles-Ševčík*-Gleichung ist daher bei einem gehemmten Ladungsdurchtritt zusätzlich der Durchtrittsfaktor α zu berücksichtigen (Gleichung 3-13).

$$i_p = 3.01 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot \alpha^{1/2} \cdot A \cdot D_{\text{Redoxspezies}}^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot c_{\text{Redoxspezies}}$$

Gleichung 3-13: *Randles-Ševčík*-Gleichung mit i_p = Höhe des Peakstroms, n = Anzahl der übertragenen Elektronen, α = Durchtrittsfaktor, A = Elektrodenoberfläche, $D_{\text{Redoxspezies}}$ = Diffusionskoeffizient der Redoxspezies, v = Spannungsvorschubgeschwindigkeit und $c_{\text{Redoxspezies}}$ = Konzentration der Redoxspezies in der Messlösung außerhalb der Diffusionsschicht.

Die Auswertung der cyclovoltametrischen Daten erfolgte nach einer in der Literatur bekannten Methode.^[207, 214] Die IUPAC empfiehlt hierbei die Verwendung eines Redoxstandards zur internen Referenzierung, da an Grenzphasen zwischen der wässrigen Referenzelektrode und der Organischen Lösung sogenannte Diffusionspotentiale (*liquid junction potentials*) auftreten können.^[216] Ohne interne Referenzierung können die gemessenen Halbstufenpotentiale signifikant voneinander abweichen, was einen direkten Vergleich erschwert. Gemäß der Literatur eignen sich die Redoxstandards Ferrocen und Decamethylferrocen aufgrund ihres reversiblen *Nernst*-Verhalten. Das Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ beider Standards wurde daher unter den gegebenen Messbedingungen bestimmt. Zur übergreifenden Vergleichbarkeit wurde das Referenzpotential von Decamethylferrocen in Anwesenheit von Ferrocen ermittelt und dieses anschließend indirekt gegen Ferrocen referenziert (Abbildung 3-12, **A**). Für Ferrocen ließ sich ein Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ von 0.47 V (Lit.: 0.45 V)^[214-215] bestimmen und für Decamethylferrocen von -0.94 V (Lit.: -0.95 V)^[207]. Die ermittelten Werte dienen in dieser Arbeit dazu, die entsprechenden Cyclovoltammogramme auf den Nullpunkt von Ferrocen zu beziehen.

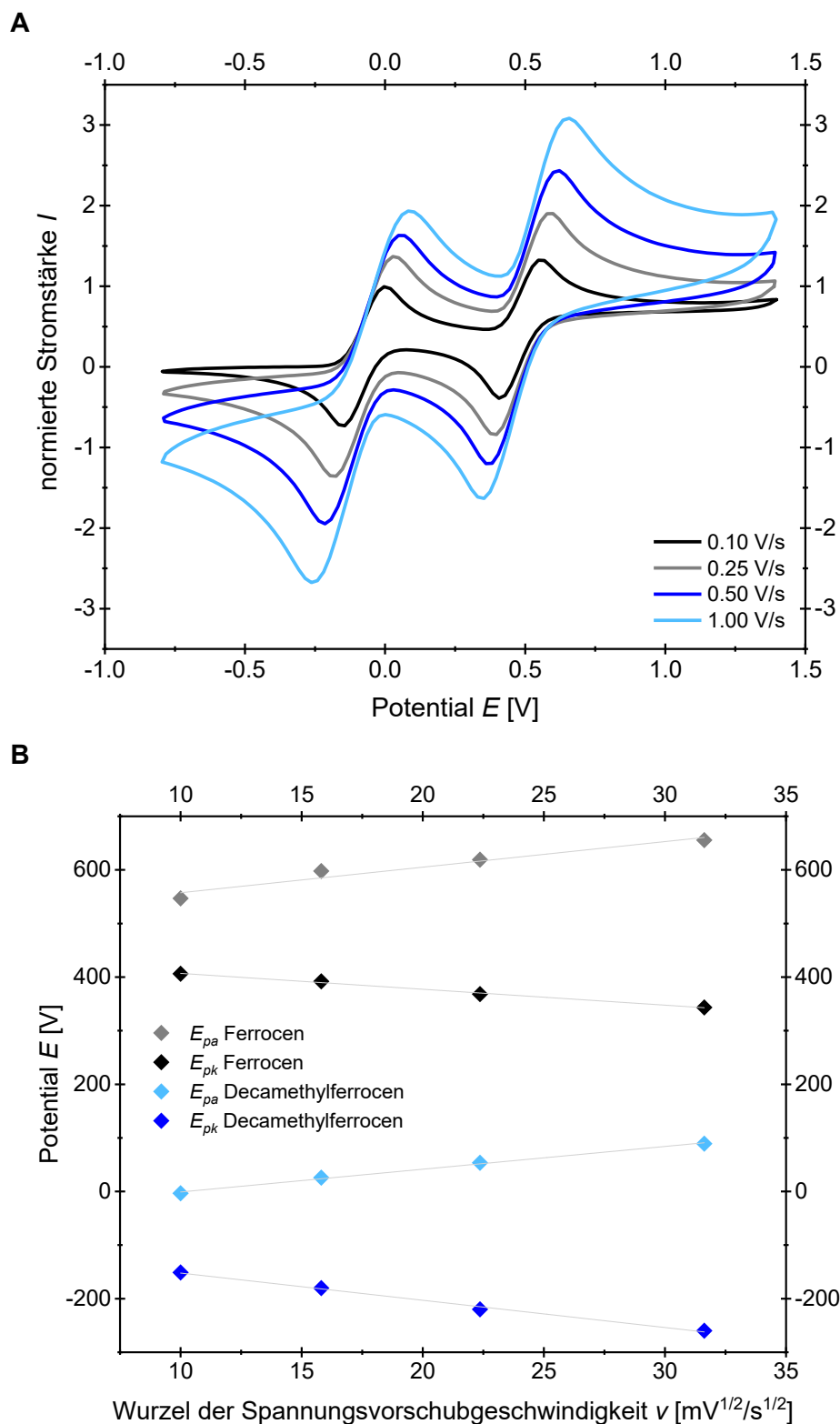


Abbildung 3-12: **(A)** Cyclovoltammogramme von Decamethylferrocen und Ferrocen bei unterschiedlichen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten v und **(B)** Auftragung der anodischen bzw. kathodischen Spitzenpotentiale E_{pa} bzw. E_{pk} von Decamethylferrocen und Ferrocen gegen die Wurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit v (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, Potential Ag/AgCl-Referenzelektrode: $E_0^{0/+1} = 0.00 \text{ V}$, $v = 0.10 \text{ V/s}$, 0.25 V/s , 0.50 V/s , 1.00 V/s).

Abbildung 3-12 zeigt unter den gegebenen Messbedingungen eine Verschiebung der Redoxpotentiale in Richtung des Potentialanstiegs bzw. -abfalls bei steigender

Spannungsvorschubgeschwindigkeit v . Die Potentialdifferenz ΔE der Spitzenströme beträgt folglich mehr als 59 mV, was auf ein quasireversibles Verhalten der Redoxstandards hindeutet. Reversible Systeme mit *Nernst*-Verhalten können fälschlicherweise als quasireversibel eingestuft werden, wenn sogenannte Ohm'sche Spannungsverluste aufgrund des hohen Lösungswiderstands in nichtwässrigen Lösungsmitteln auftreten.^[214, 217] Aus diesem Grund ist ein Geltungsbereich des *Nernst*-Verhalten anhand der beiden reversiblen Redoxstandards unter gegebenen Messbindungen zu definieren. Hierfür wurden die Spitzenpotentiale E_{pa} und E_{pk} gemäß der *Randles-Ševčík*-Gleichung (Gleichung 3-12) gegen die Wurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ aufgetragen, um die extrapolierte Potentialdifferenz ΔE der Spitzenströme bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit v von 0.00 V/s aus den entsprechenden Ordinatenabschnitten zu bestimmen (Abbildung 3-12, **B**). Für Ferrocen und Decamethylferrocen ließen sich unter gegebenen Messbedingungen Spitzenpotentialdifferenzen von 52 bis 98 mV ermitteln, welche im Folgenden als Geltungsbereich definiert werden. Sofern die extrapolierte Potentialdifferenz ΔE der zu untersuchenden Spezies im ermittelten Geltungsbereich liegt, gilt das System als reversibel, auch wenn sich die Redoxpotentiale bei steigender Spannungsvorschubgeschwindigkeit v verschieben. Die Auftragung der Spitzenströme I_{pa} und I_{pk} gegen die Wurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ muss gemäß der *Randles-Ševčík*-Gleichung (Gleichung 3-12) eine Linearität aufweisen. Dies gilt für Ferrocen ($r^2 = 0.991$) und Decamethylferrocen ($r^2 = 0.990$), weshalb sich eine freie Diffusion der Redoxspezies annehmen lässt, was das tatsächlich reversible Verhalten illustriert.

Zur Vereinfachung wurden zuvor Ein-Elektronenübergänge betrachtet, jedoch lassen sich mittels cyclovoltammetrischer Messungen auch mehrstufige Redoxprozesse detektieren. Im Fall der Zwei-Elektronenübertragung erfolgt diese meist in zwei getrennten Schritten, da für die Übertragung in einem Schritt eine hohe Aktivierungsenergie nötig ist. Sofern die Potentialdifferenz ΔE der beiden Redoxzentren größer ist als 150 mV, lassen sich zwei separierte Ein-Elektronenübergänge erkennen, welche getrennt voneinander analysiert und interpretiert werden können. Sinkt die Potentialdifferenz ΔE jedoch unter 100 mV, lässt sich dem Cyclovoltammogramm nur ein gemeinsames Signal entnehmen, dessen maximaler Stromfluss auf das 2.41-fach eines Ein-Elektronenübergangs steigt. In Ausnahmefällen wird der zweite Elektronentransfer energetisch begünstigt, wodurch sich der Stromfluss auf das 2.82-fach erhöht und die Potentialdifferenz ΔE weniger als 28 mV beträgt.

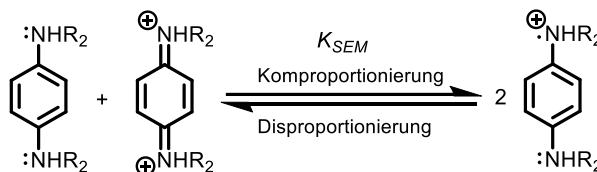
S. Hünig kategorisierte im Jahr 1967 organische mehrstufige Redoxsysteme anhand ihrer strukturellen Eigenschaften in *Wurster* und *Weitz*-Typen.^[218-219] Namensgebend sind die im Jahr 1879 von C. Wurster entdeckten Farbsalze, die E. Weitz erst im Jahr 1925 durch Molekulargewichtsbestimmungen als Radikalkationen des Phenylendiamins identifizierte.^[220] *Weitz*-Typ Redoxsysteme sind durch mehrstufige Redoxprozesse mit schrittweiser

Elektronenabgabe oder -aufnahme durch ringgebundene Gruppe in einem cyclischen π -System gekennzeichnet, während bei *Wurster-Typ* Redoxsysteme die Elektronenübertragung über externe funktionelle Gruppen erfolgt (Abbildung 3-13).^[218-219]



Abbildung 3-13: Grundtypen der organische mehrstufige Redoxsysteme nach S. Hünig.

In mehrstufigen Redoxsystemen erlaubt die Semichinonbildungskonstante K_{SEM} eine quantitative Bewertung der thermodynamischen Radikalstabilität. In einem zweistufigen Redoxsystem ist K_{SEM} die Gleichgewichtskonstante der Komproportionierung zwischen der neutralen Spezies und dem Dikation bzw. -anion zum Radikalkation bzw. -anion (Schema 3-18). Das Radikalkation ist umso stabiler, je weiter das Gleichgewicht auf dessen Seite liegt, also mit zunehmendem K_{SEM} .



Schema 3-18: Komproportionierung am Beispiel eines redoxaktiven Diamines.

K_{SEM} lässt sich mithilfe der Gleichung 3-14 aus den Redoxpotentialen $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$ berechnen. Die Bildung stabiler Radikalkationen vergrößert die Differenz zwischen den Redoxpotentialen $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$, was entweder durch Absenkung von $E_0^{0/+1}$ oder Erhöhung von $E_0^{+1/+2}$ resultieren kann.^[221]

$$K_{SEM} = 10^{\frac{(E_0^{+1/+2} - E_0^{0/+1}) F}{2.303 RT}}$$

Gleichung 3-14: Berechnung der Semichinonbildungskonstante K_{SEM} mit $E_0^{+1/+2}$ = zweites Redoxpotential, $E_0^{0/+1}$ = ersten Redoxpotential, F = Faraday-Konstante, R = allgemeine Gaskonstante und T = Temperatur.

3.2.3 Grundlagen der UV/Vis-Spektroskopie^[222-226]

Die Analyse von Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie ist unerlässlich für die Charakterisierung und Identifizierung verschiedener Materialien. Für solche Analysen kommen molekulspektroskopische Verfahren zum Einsatz, die es ermöglichen, Rotations-, Schwingungs- und Elektronenzustände in Molekülen mittels elektromagnetischer Strahlung anzuregen. Es gilt hierbei, dass die Energie der elektromagnetischen Strahlung $h\nu$ der Energiedifferenz ΔE entspricht, die für die Anregung des Prozesses erforderlich ist (Gleichung 3-15). Diese Resonanzbedingung stellt eine Voraussetzung für die Wechselwirkung von Strahlung und Materie dar.

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

Gleichung 3-15: Resonanzbedingung mit $h = \text{Plancksches Wirkungsquantum}$ und $\nu = \text{Frequenz des Lichts}$.

Die Absorption elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten (200 – 380 nm, UV) und sichtbaren Bereich (380 – 800 nm, Vis) durch organische Moleküle kann zur Anregung von Valenzelektronen führen, was unter anderem für den augenscheinlichen Farbeindruck der Materie verantwortlich ist. Dieses Phänomen lässt sich mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie untersuchen, bei der die Absorption in Abhängigkeit von der Energie der eingesetzten elektromagnetischen Strahlung dargestellt wird. Ein experimentelles Maß für die Stärke der Absorption ist der molare Absorptionskoeffizient ε , der sich aus dem *Lambert-Beer'schen-Gesetz* ableiten lässt (Gleichung 3-16). Es kann aufgrund von Lichtstreuung zu einer Abschwächung der Intensität kommen, weshalb die Linearität des *Lambert-Beer'schen-Gesetz* nur bei ausreichend verdünnten Lösungen gewährleistet ist.

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I(\lambda)} = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d$$

Gleichung 3-16: *Lambert-Beer'sches-Gesetz* mit $A = \text{Absorption}$, $I = \text{detektierte Lichtintensität}$, $I_0 = \text{eingestrahelte Lichtintensität}$, $\varepsilon = \text{Absorptionskoeffizient}$, $c = \text{Konzentration}$ und $d = \text{Schichtdicke der Küvette}$.

In Abhängigkeit der Größe und Komplexität der untersuchten Struktur sind verschiedene elektronische Übergänge möglich. Ein Elektron kann dabei aus besetzten bindenden σ - und π -Orbitalen oder aus den nichtbindenden n -Orbitalen in die unbesetzten antibindenden σ^* - oder π^* -Orbitalen angehoben werden. Die $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge erfordern typischerweise viel Energie und liegen daher im UV-Bereich, sind jedoch mit der herkömmlichen UV/Vis-Spektroskopie nicht zu beobachten. Die molaren Absorptionskoeffizienten für $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sind meist niedrig und liegen im Bereich von 10 – 100 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Demgegenüber sind die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge um den Faktor 100 intensiver und weisen molare Absorptionskoeffizienten zwischen 1000 – 10000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf.

Die UV/Vis-Spektroskopie wird an einem Zweistrahlenspektrometer durchgeführt (Abbildung 3-14), bei dem sich im Messstrahlengang eine Küvette mit der gelösten Probe und im Referenzstrahlengang eine Küvette mit reinem Lösungsmittel befinden. Die Deuteriumlampe deckt den UV-Bereich ab, während die Halogenlampe den sichtbaren Bereich bedient, sodass sich das gesamte Spektrum erfassen lässt. Hinter der Lichtquelle befindet sich ein Monochromator, der das polychromatische Licht in einzelne Wellenlängen aufspaltet. Der Strahlenteiler selektiert die Wellenlängen, bevor halbdurchlässige Spiegel das Licht parallel in beide Strahlengänge lenken. Das auf die Küvetten eintreffende Licht mit der Intensität I_0 wird durch Absorption abgeschwächt, sodass das austretende Licht die Intensität I besitzt. Die nachfolgenden Spiegel leiten die Lichtstrahlen aus beiden Messkammern zum Detektor, der die Intensitäten vergleicht. Der Computer gibt abschließend das konvertierte Messsignal in Form eines Absorptionsspektrums aus.

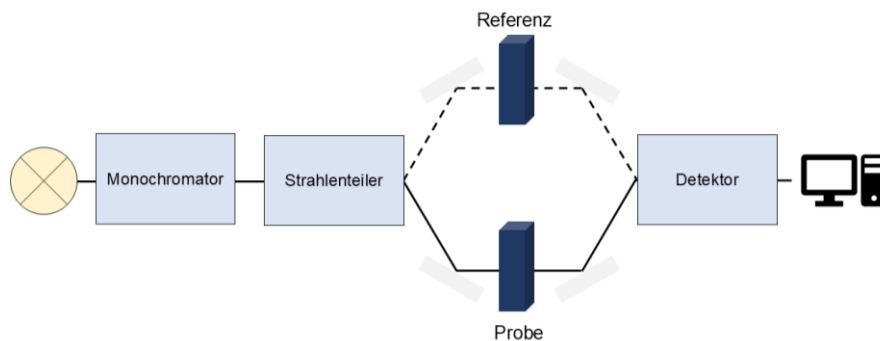


Abbildung 3-14: Schematischer Aufbau eines Zweistrahlenspektrometers für die UV/Vis-Spektroskopie.

3.2.4 Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie^[224-231]

Allgemein findet die zuvor beschriebene Absorption ausgehend vom elektronischen Grundzustand S_0 in höhere Singulettzustände S_n auf der Zeitskala des Femtosekundenbereichs statt. Die anschließende strahlungslose Deaktivierung der angeregten Singulettzustände S_n sowie der höherliegenden Schwingungs- oder Rotationsniveaus erfolgt durch vibronische Relaxation und interne Konversion (*internal conversion*, IC), wobei die überschüssige Energie in Form von Schwingungs- bzw. Wärmeenergie abgegeben wird. Diese Prozesse verlaufen äußerst schnell, sodass auf dem Weg zum elektronisch angeregten Zustand S_1 keine konkurrierenden Deaktivierungsvorgänge stattfinden. Der Übergang vom elektronisch angeregten Zustand S_1 zurück in den elektronischen Grundzustand S_0 kann sowohl strahlend als auch nicht-strahlend erfolgen. Zu den strahlenden Übergängen, bei denen die Energie in Form von Photonen abgegeben wird, zählt die Fluoreszenz. Nach der Regel von *M. Kasha* erfolgt diese stets aus dem niedrigsten schwingungsrelaxierten angeregten Zustand. Die Lebensdauer der Fluoreszenz τ_F ist

besonders kurz und beträgt bei organischen Molekülen nur einige Nanosekunden, da dieser Übergang spinerlaubt ist. Die Lebensdauer definiert hierbei die durchschnittliche Zeit, die sich das Molekül im angeregten Zustand befindet, bevor es in den Grundzustand zurückkehrt. In Konkurrenz zur Fluoreszenz stehen auch strahlungslose isoenergetische Spin-Umkehrprozesse (*intersystem crossing*, ISC), die zur Besetzung von Triplettzustände T_n führen, welche wiederum durch Phosphoreszenz in den Grundzustand relaxieren. Dieser strahlende Übergang ist spinverboten und zeigt daher längere Lebensdauern τ_p von Millisekunden bis Stunden. Bei kleiner Energiedifferenz zwischen dem T_1 - und dem S_1 -Zustand ist auch ein umgekehrtes ISC (*reverse intersystem crossing*, rISC) zurück in den S_1 -Zustand möglich, von dem aus die strahlende Relaxation in den Grundzustand S_0 erfolgt (Abbildung 3-15). Dieser Prozess wird als thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (*thermally activated delayed fluorescence*, TADF) bezeichnet und ermöglicht es, auch die Triplett-Exzitonen durch Überführen in Singulett-Exzitonen für die Lichtgenerierung zu nutzen. Liegt der energetische Abstand ΔE_{ST} zwischen dem T_1 - und dem S_1 -Zustand unter 0.2 eV, ist ein rISC bereits bei Raumtemperatur möglich, da die Geschwindigkeitskonstante $k_{(rISC)}$ gemäß der *Arrhenius*-Gleichung (Gleichung 3-17) temperaturabhängig ist.

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

Gleichung 3-17: *Arrhenius*-Gleichung mit $k_{(rISC)}$ = Geschwindigkeitskonstante (des rISC), A = präexponentieller Faktor (systemabhängig), ΔE_{ST} = Energieabstand zwischen S_1 und T_1 , k_B = *Boltzmann*-Konstante und T = Temperatur.

Da verzögerte Fluoreszenz mit einer Lebensdauer von mehreren Millisekunden kürzer als die Phosphoreszenz, aber länger als die prompte Fluoreszenz ist, lässt sie sich von diesen unterscheiden. Dieses Fluoreszenzphänomen beschrieb *C. A. Parker* erstmals im Jahr 1961 bei der Untersuchung von Eosin.^[232]

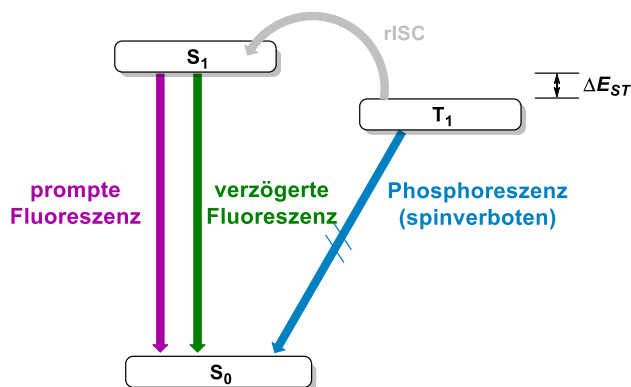


Abbildung 3-15: Schematische Darstellung der Relaxation thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (TADF).

Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzbanden sind gegenüber ihren Absorptionsbanden aufgrund der involvierten strahlungslosen Energieumwandlungsprozesse bathochrom

verschoben. Die energetische Differenz zwischen den Maxima der Absorptions- und Emissionsbanden wird als *Stokes-Verschiebung* $\Delta\tilde{\nu}$ bezeichnet und lässt sich über die Gleichung 3-18 berechnen.

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{max,Em}} - \frac{1}{\lambda_{max,Abs}}$$

Gleichung 3-18: *Stokes-Verschiebung* $\Delta\tilde{\nu}$ mit $\lambda_{max,Em}$ = Emissionsmaximum und $\lambda_{max,Abs}$ = Absorptionsmaximum.

Neben der energetischen Lage der Emission $\lambda_{max,Em}$, der *Stokes-Verschiebung* $\Delta\tilde{\nu}$ und der Fluoreszenzlebensdauer τ_F , zählt auch die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F zu den wichtigsten Eigenschaften eines Fluorophors. Sie beschreibt das Verhältnis der Anzahl der emittierten Photonen N_{Em} zur Anzahl der absorbierten Photonen N_{Abs} und lässt sich zudem über die Strahlungsgeschwindigkeitskonstante k_F und die Geschwindigkeitskonstante der nicht-strahlende Prozesse k_{nr} ermitteln.

$$\Phi_F = \frac{N_{Em}}{N_{Abs}} = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}} = k_F \cdot \tau_F$$

Gleichung 3-19: Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F mit N_{Em} = Anzahl der emittierten Photonen, N_{Abs} = Anzahl der absorbierten Photonen, k_F = Strahlungsgeschwindigkeitskonstante, k_{nr} = Geschwindigkeitskonstante der nicht-strahlende Prozesse und τ_F = Fluoreszenzlebensdauer.

Für die Fluoreszenzspektroskopie kommt ein Fluoreszenzspektrometer zum Einsatz (Abbildung 3-16), das zur Anregung oftmals eine Xenonlampe verwendet. Das polychromatische Licht der Lichtquelle wird im nachgeschalteten Monochromator in einzelne Wellenlängen aufgespalten und die ausgewählte Anregungswellenlänge selektiert. Die Emission wird im rechten Winkel (90°) detektiert, um Streulicht zu minimieren und eine Verfälschung des Emissionsspektrums durch den Anregungsstrahl zu vermeiden. Ein zweiter nachgeschalteter Monochromator filtert die emittierte Strahlung in ihre spektralen Komponenten, die anschließend über den Detektor verstärkt und vom Computer als Emissionsspektrum ausgegeben werden.

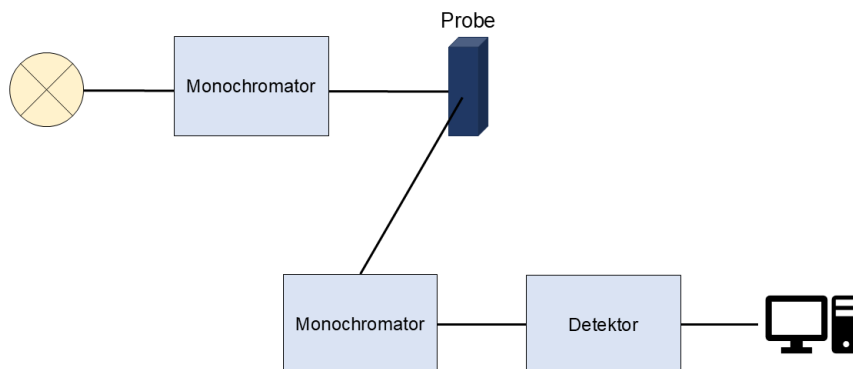


Abbildung 3-16: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers.

3.3 Triarylamine

3.3.1 Literaturübersicht zu Triarylaminen

3.3.1.1 Struktur und Eigenschaften von Triarylaminen

Die Verbindungsklasse der aromatischen Amine ist ein häufig auftretendes Strukturelement in Substanzen mit unterschiedlicher Relevanz.^[233] Sie finden Anwendung in Bereichen wie Fotografie,^[234] Xerographie,^[235] Kristallographie^[233] und Polymerisation.^[233] Aromatische Amine kommen außerdem in biologisch aktiven Verbindungen vor, die insbesondere für die pharmazeutische und agrochemische Industrie von erheblichem Interesse sind.^[141-142, 233] TAA, eine Untergruppe der aromatischen Amine, zeichnen sich durch bemerkenswerte elektronische sowie optische Eigenschaften aus und sind daher seit Jahrzehnten sowohl in der wissenschaftlichen als auch in der industriellen Forschung präsent.^[236] Das einfachste TAA ist das Triphenylamin (TPA) (Abbildung 3-17), welches für die meisten TAA-Derivate strukturgebend ist.^[48, 236]

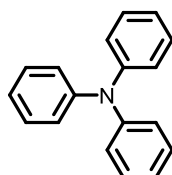


Abbildung 3-17: Struktur des TPA.

Das TPA-Gerüst besteht aus einem zentralen Stickstoffatom, welches an drei Kohlenstoffatome gebunden ist. Die drei Kohlenstoffatome dieser NC_3 -Einheit gehören jeweils einer Phenylgruppe an. Die NC_3 -Einheit nimmt bevorzugt eine planare Geometrie ein, um die Konjugation des π -Elektronensystems der Phenylgruppen zu optimieren. Das Stickstoffatom ist sp^2 -hybridisiert und über das nicht-hybridisierte 2p-Orbital in das π -Elektronensystem der ebenfalls sp^2 -hybridisierten Phenylkohlenstoffatome eingebunden (Abbildung 3-18).^[237]

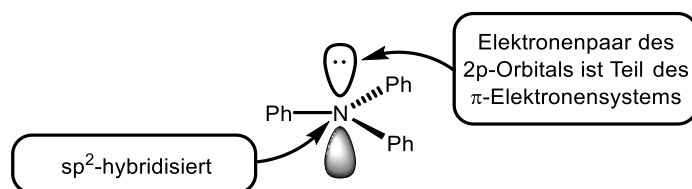


Abbildung 3-18: Planare Geometrie des TPA-Zentrums.

Ausgehend von der durch die NC_3 -Einheit aufgespannten Ebene sind die drei Phenylgruppen symmetrisch verdrillt, wodurch die sterische Abstoßung der Wasserstoffatome minimiert wird.^[238] Die beiden gegensätzlichen Faktoren, der maximalen Resonanzstabilisierung und der minimalen sterischen Abstoßung resultieren in einer propellerähnlichen Struktur (Abbildung 3-19).^[48, 75]

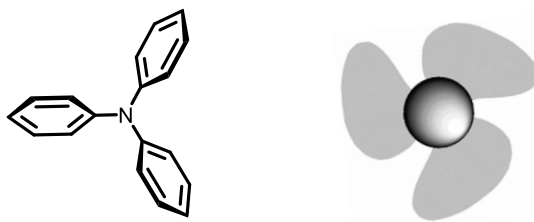


Abbildung 3-19: Propellerähnliche Struktur des TPA.

Die Nucleophilie des zentralen Stickstoffatoms wird durch die Resonanzstabilisierung abgeschwächt, wodurch TPA mit einem pK_b -Wert von 17^[239] nur geringe Basizität aufweist (Abbildung 3-20).

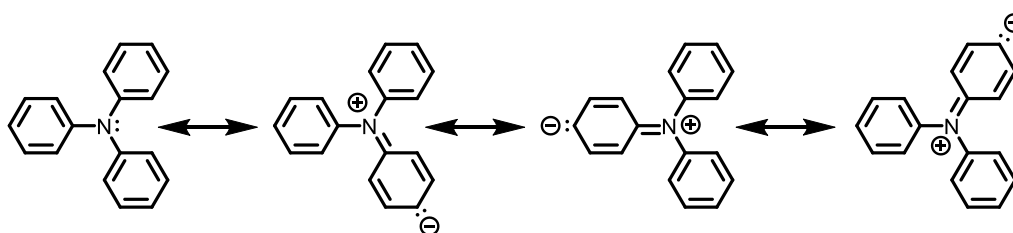


Abbildung 3-20: Resonanzstrukturen des TPA.

Quantenchemischen Berechnungen sowie Röntgenstrukturanalysen zufolge beträgt die durchschnittliche CN-Bindungslänge im neutralen TPA-Molekül 1.42 Å, der CNC-Bindungswinkel 120° und der Torsionswinkel der Phenylgruppen in Bezug auf die Ebene der NC_3 -Einheit 42° (Abbildung 3-21, **A**).^[238, 240-243] Die geometrische Struktur des Radikalkations unterscheidet sich nur geringfügig von der des neutralen TPA, da sich elektronische Ladung aufgrund der ununterbrochenen Konjugation gut delokalisieren lässt. Die NC_3 -Einheit des TPA-Radikalkations ist ebenfalls planar, der Torsionswinkel der Phenylgruppen sinkt auf 39° und die CN-Bindungslänge auf 1.41 Å (Abbildung 3-21, **B**).^[244-245] Aus der Literatur geht hervor, dass Substituenten diese geometrische Struktur beeinflussen können.^[238, 246-248]



Abbildung 3-21: Geometrische Eigenschaften (**A**) des TPA und (**B**) des TPA-Radikals.

Der geringe Strukturunterschied zwischen neutralem TPA und dessen Radikalkation bewirkt eine niedrige Reorganisationsenergie.^[244] Gemäß der *Marcus*-Theorie beschreibt die Reorganisationsenergie die Energie, die ein System für den Übergang vom Eduktzustand in den Produktzustand bei einer Elektronentransferreaktion aufbringen muss.^[249] TPA lässt sich

demzufolge leicht zu einem stabilen Radikalkation oxidieren, das bei cyclovoltammetrischen Messungen theoretisch unendlich viele Redoxcyclen durchlaufen könnte.^[250-251] Cyclovoltammetrische Messungen ergaben jedoch, dass die Oxidation von TPA zwar zum Radikalkation führt, dieses anschließend aber über eine elektrochemisch induzierte Dimerisierung zu *N,N,N',N'*-Tetraphenylbenzidin reagiert. Es handelt sich hierbei um eine chemisch irreversible Kupplung zweier Radikalkationen, bei der ein zweifach positiv geladenes Dimer entsteht. Dem Prozess folgt daraufhin die Eliminierung zweier Wasserstoffionen und die Rearomatisierung zum neutralen Dimer. Das konjugierte Dimer weist im Vergleich zum TPA niedrigere Redoxpotentiale auf, sodass es nach der Bildung sofort zum reversiblen dikationischen Zustand oxidiert (Abbildung 3-22).^[75-76]

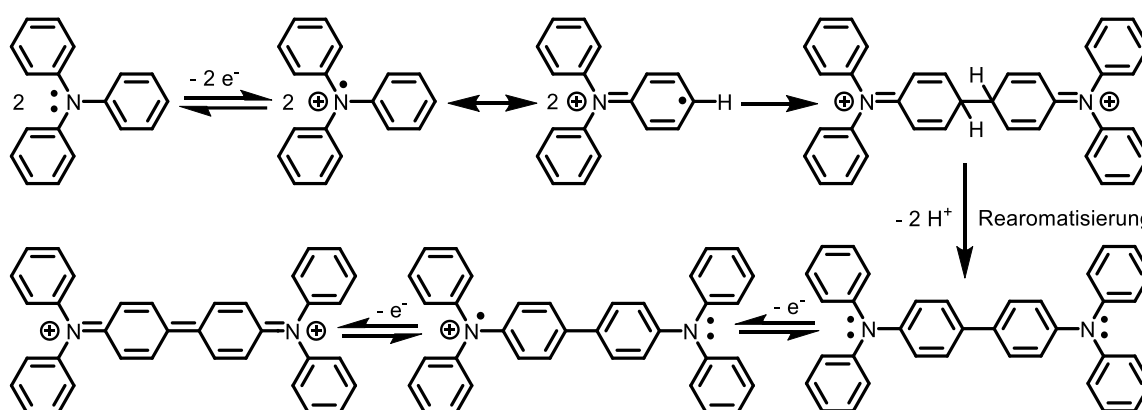


Abbildung 3-22: Dimerisierungsmechanismus von TPA nach elektrochemischer Oxidation.

In Dichlormethan findet die irreversible Oxidation von TPA zum Radikalkation bei einem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ von 0.66 V statt. Dem Cyclovoltammogramm lässt sich hierfür ein Oxidationspeak bei einem anodischen Spitzenpotential $E_{pa,2}$ von 0.79 V entnehmen (Abbildung 3-23). Das Radikalkation dimerisiert anschließend, wie in der Literatur beschrieben, unter Protonenabspaltung und das entstehende Dimer oxidiert in zwei Schritten zum Dimerdikation, was zu einem überlagerten Signal höherer Intensität führt.^[75-76, 252] Im kathodischen Halbcyclus zeigen sich schließlich zwei Potentiale, die der Reduktion zum Dimerradikalkation bei einem Spitzenpotential $E_{pk,1}$ von 0.54 V und zum neutralen Dimer bei einem Spitzenpotential $E_{pc,2}$ von 0.33 V entsprechen. Erst ab dem zweiten Messcyclus lässt sich im Cyclovoltammogramm die Oxidation zum Dimerradikalkation bei einem anodischen Spitzenpotential $E_{pa,1}$ von 0.39 V beobachten. Das Dimerradikalkation bildet sich somit bei einem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ von 0.36 V und das Dimerdikation bei 0.66 V. Das erste Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ des Dimers entspricht den in Kapitel 3.2.2 definierten Kriterien und belegt damit ein elektrochemisch reversibles Verhalten gemäß der *Nernst*-Gleichung 3-10. Für das zweite Redoxpotential $E_0^{+1/+2}$ gelten diese Kriterien jedoch nicht, was vermutlich auf die Überlagerung mit dem Redoxpeak des TPA zurückzuführen ist. Sowohl TPA als auch das

korrespondierende Dimer lassen sich den Redoxsystemen vom *Wurster*-Typ zuordnen, da die Elektronenübertragung jeweils über die externen Stickstoffatome erfolgt.^[253-254] Die Redoxpotentiale der TAA lassen sich durch Substituenten gezielt modifizieren.^[255-256] Elektronenschiebende Substituenten stabilisieren das Radikalkation und verschieben die Redoxpotentiale kathodisch. Elektronenziehende Substituenten wirken hingegen destabilisierend und führen zu höheren Redoxpotentialen.^[238, 248] Die Substituenten beeinflussen auch die Reaktivität des Radikalkations gegenüber der Dimerisierung. Besonders sterisch anspruchsvolle Substituenten verhindern den Dimerkuppelungsprozess, sodass ein reversibles zweites Redoxpotential beobachtet wird, das der Oxidation zum Dikation entspricht.^[257]

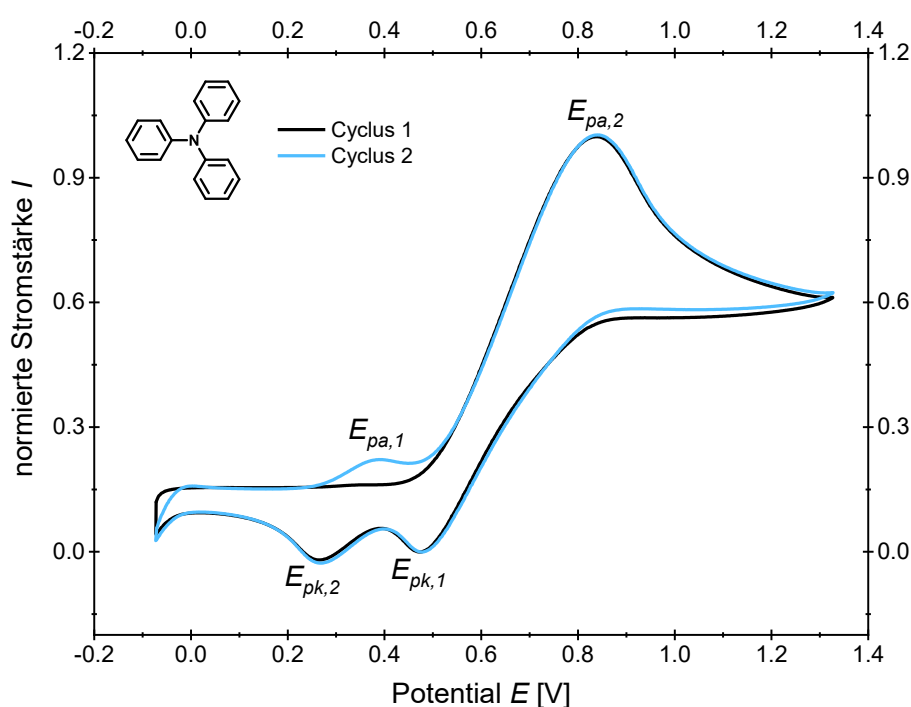


Abbildung 3-23: Cyclovoltammogramme der ersten zwei Messcyclen des TPA (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $0,1 \text{ M}$ Elektrolyt $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen $[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]/[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = -0,54 \text{ V}$ (vs. $[(\text{Cp})_2\text{Fe}]/[(\text{Cp})_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = 0,00 \text{ V}$), $\nu = 0,10 \text{ V/s}$).

TPA liefert darüber hinaus ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit einem intensiven Maximum bei $\lambda = 301 \text{ nm}$ und einem kleineren Maximum bei etwa 230 nm , welches jedoch nur teilweise im Messbereich von Dichlormethan erfasst wird (Abbildung 3-24). Das Emissionsmaximum befindet sich in Dichlormethan bei $\lambda = 364 \text{ nm}$ und die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt laut Literatur $\Phi_{\text{Flu}} = 0,03$.^[258] Sowohl die Lage des Absorptions- als auch die des Emissionsmaximums können durch Substituenten gezielt beeinflusst werden.^[57, 73, 259]

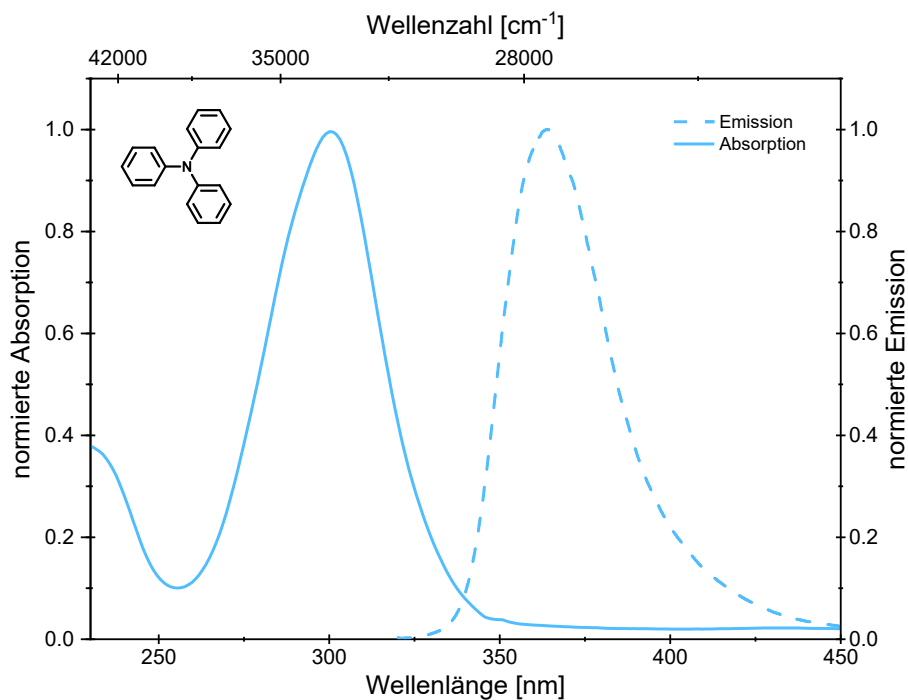
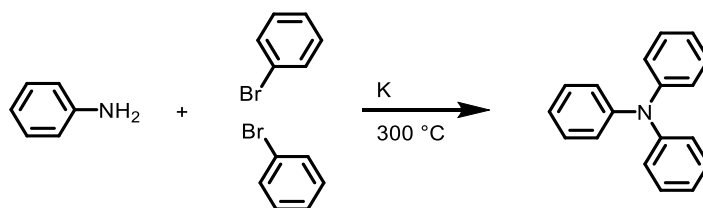


Abbildung 3-24: UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektrum des TPA (Absorptionsspektren aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)).

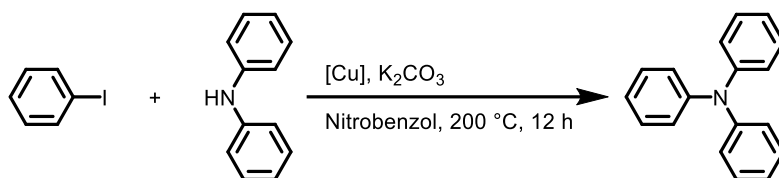
3.3.1.2 Synthesen von Triarylaminen

Die Herstellungsverfahren von TAA haben sich im Laufe der Jahre erheblich weiterentwickelt und umfassen heute sowohl klassische als auch moderne Methoden, um TAA für zahlreiche Anwendungen in Chemie und Materialwissenschaft bereitzustellen. Die Historie der TAA reicht bis ins Jahr 1873 zurück, als *V. Merz* und *W. Weith* erstmals TPA durch die Reaktion von Anilin mit Kalium und Brombenzol synthetisierten (Schema 3-19).^[49]



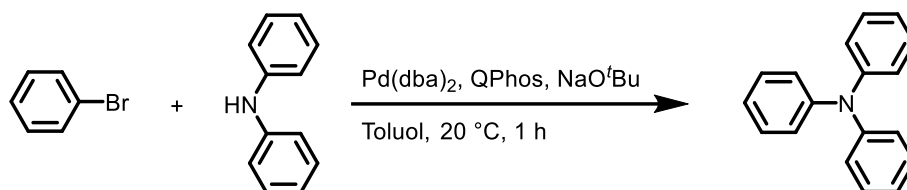
Schema 3-19: Darstellung von TPA nach *V. Merz* und *W. Weith*.

Im Jahr 1907 gelang *I. Goldberg* und *M. Nimerovsky* mittels *Ullmann-Aminierung* zwischen Diphenylamin und Iodbenzol die Darstellung von TPA in quantitativer Ausbeute unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Base und katalytischen Mengen an Kupfer (Schema 3-20).^[260]



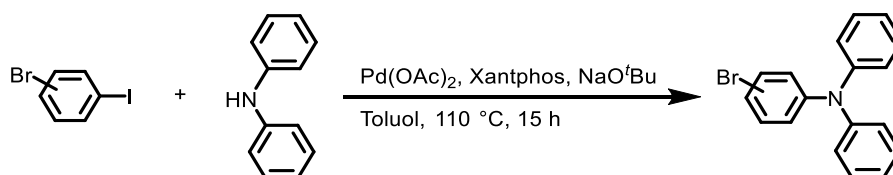
Schema 3-20: Darstellung von TPA über die *Ullmann*-Aminierung nach *I. Goldberg* und *M. Nimerovsky*.

In den letzten Jahren rückten Palladiumkatalysatoren mit Phosphorliganden zunehmend in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses, da sie milde Reaktionsbedingungen ermöglichen und sich durch einfache Trenn- und Kristallisationsschritte auszeichnen.^[261-262] *J. F. Hartwig et al.* stellten beispielsweise im Jahr 2002 eine palladiumkatalysierte Synthesemethode für TPA aus Diphenylamin und Brombenzol vor. Die Umsetzung erfolgte in Gegenwart von Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) als Katalysator, QPhos als Phosphanligand sowie Natrium-*tert*-butoxid als Base (Schema 3-21).^[263]



Schema 3-21: Palladiumkatalysierte Darstellung von TPA nach *J. F. Hartwig et al.*

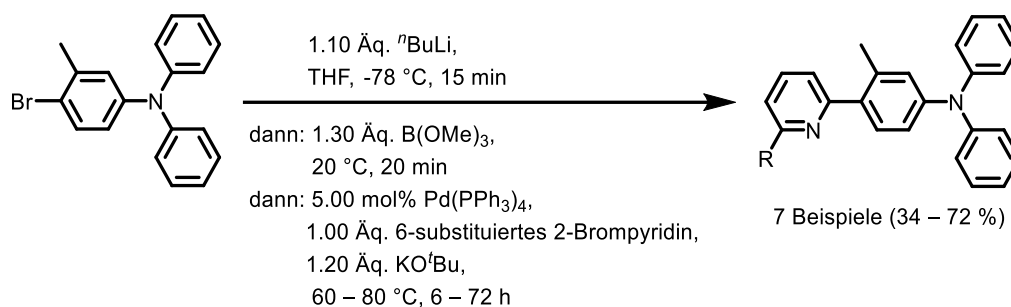
In den Folgejahren berichteten verschiedene Forscher von zahlreichen modifizierten *Ullmann*- und *Buchwald-Hartwig*-Aminierungen zur Synthese von TPA sowie funktionalisierter TAA.^[132, 150, 264-267] So beschrieben *Y. Kanazawa et al.* im Jahr 2015 die chemoselektive Aminierung von Bromiodbenzolen mit Diarylaminen unter Verwendung von Palladium(II)acetat und Xantphos in Anwesenheit der Base Natrium-*tert*-butoxid (Schema 3-22). Sie schlugen darüber hinaus eine ligandfreie Kupferkatalyse mit milden Reaktionsbedingungen vor, die ebenfalls ein monobromiertes TAA in guten Ausbeuten lieferte.^[268]



Schema 3-22: Palladiumkatalysierte chemoselektive Darstellung von TAA ausgehend von Bromiodbenzol gemäß *Y. Kanazawa et al.*

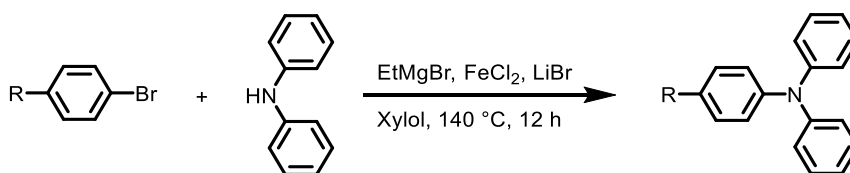
Die monobromierten Produkte dienen als nützliche Ausgangsverbindungen für zahlreiche Synthesen, etwa zur Darstellung von TAA basierten Chromophoren,^[269] Luminophoren^[54] oder von unsymmetrischen Bistriarylaminen^[268]. Im Arbeitskreis *T. J. J. Müller* gelang es *J. Wiefermann* im Jahr 2023 monobromierte TAA über eine Brom-Lithium-Austausch-Borylierungs-*Suzuki*-Sequenz (BLEBS-Sequenz) zu funktionalisieren und so Zugang zu neuartigen verdrillten Donor-Akzeptor-Konjugaten zu erhalten (Schema 3-23). Bei dieser

Methode ließen sich verschiedene 6-substituierte 2-Brompyridine in der palladiumkatalysierten *Suzuki*-Kreuzkupplung einsetzen, sodass sieben Verbindungen in moderaten bis guten Ausbeuten synthetisiert werden konnten.^[269]



Schema 3-23: BLEBS-Sequenz zur Funktionalisierung von monobromierten TAA nach *J. Wiefermann*.

Neben verschiedenen Palladium- und Kupferkatalysen stellten *T. Hatakeyama et al.* im Jahr 2012 auch eine erfolgreiche eisenkatalysierte Synthese von TAA vor (Schema 3-24). Der Schlüsselschritt dieser Methode ist die Reaktion eines Arylbromids mit dem *in situ* gebildeten Magnesiumamid in Gegenwart eines Lithiumhalogenids.^[270]



Schema 3-24: Eisenkatalysierte Darstellung von TAA nach *T. Hatakeyama et al.*

3.3.1.3 Anwendungsbereiche von Triarylaminen

Organische Photovoltaikmaterialien auf Basis von TAA erlangten in den letzten Jahren wegen ihrer hervorragenden Elektronendonator- und Lochtransportfähigkeit großes Interesse und stehen daher im Fokus intensiver Forschung im Bereich Organischer Solarzellen.^[48, 250, 257, 271]

Sie weisen eine symmetrische, propellerartige Struktur mit der Fähigkeit zur π - π -Stapelung auf,^[75, 272-273] was ihnen ausgezeichnete photoelektrische Eigenschaften verleiht.^[274]

Angesichts dieser speziellen Struktur können Materialien mit unterschiedlichem molekularem Aggregationsverhalten entwickelt werden.^[48] Die nicht-planare propellerartige Struktur hemmt

in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (*dye-sensitized solar cells*, DSSC) die Aggregation der Sensibilisatoren, wodurch die Übertragung des angeregten Elektrons auf den Halbleiter Titandioxid erleichtert wird. Die Struktur unterdrückt außerdem die Rekombination des Photoelektrons und des oxidierten Sensibilisators.^[250] Der Einbau sterisch anspruchsvoller

Biaryleinheiten in das TAA-Grundgerüst modifiziert nicht nur die Löslichkeit, sondern intensiviert auch die zuvor erwähnten Aggregations- und Rekombinationsphänomene.^[48]

Biarylsubstituierte Triarylamine (bTAA) zählen daher zu den zentralen Strukturmotiven

metallfreier Sensibilisatoren. Abbildung 3-25 zeigt exemplarisch einen bTAA-basierten Sensibilisator, welcher Leistung mit einem Wirkungsgrad von 14 % umwandelt.^[275]

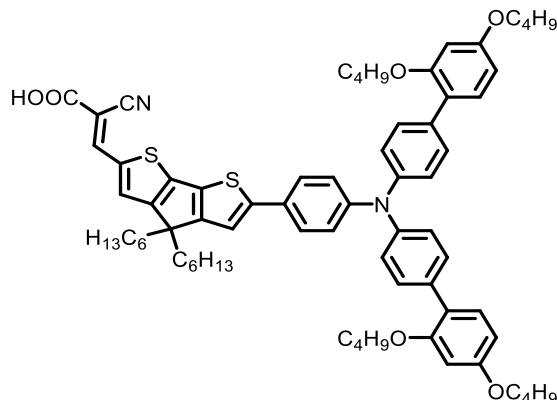


Abbildung 3-25: Struktur eines bTAA-basierten Sensibilisators.

TAA finden ebenfalls Anwendung als Elektronendonoren in Organischen Solarzellen (*organic solar cells*, OSC)^[276] sowie als Lochtransportschichten in Perowskit-Solarzellen (*perovskite solar cells*, PSC).^[277] Die bislang höchsten Wirkungsgrade von OSC (11 %),^[278] DSSC (14 %)^[275] und PSC (20 %)^[279] ließen sich jeweils mit TAA basierten Komponenten erzielen.^[48] Die nicht-planare propellerartige Struktur der TAA hemmt darüber hinaus die intermolekulare Aggregation, wodurch sich amorphe Materialien erzeugen lassen. Solche Materialien eignen sich zur Herstellung dünner Filme mit stabiler Morphologie sowie isotropen und homogenen Eigenschaften geeignet, wie sie insbesondere in OLED wünschenswert sind.^[48, 280-281] Verschiedene TAA zeigen wegen ihrer Struktur und teils ausgeprägten Fluoreszenz ebenfalls AIE.^[282-284] AIE-Luminophore finden bevorzugt in OLEDs Anwendung, da der AIE-Effekt die aggregationsbedingte Fluoreszenzlöschung herkömmlicher Luminophore im festen Zustand umgehen kann.^[44, 285-286] Viele TAA verfügen zudem über niedrige Redoxpotentiale, ein reversibles Redoxverhalten und bilden stabile Kationradikale. Angesichts dieser hervorragenden Eigenschaften etablierten sich TAA-basierte Substanzen bereits als emittierende sowie lochtransportierende Materialien in OLEDs.^[46, 48, 281] Zu den bekanntesten Vertretern zählen zum Beispiel *N,N'*-Bis-(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidin (TPD)^[287] und 2,2'-Dimethyl-*N,N'*-di-[(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (α -NPD)^[288] (Abbildung 3-26).

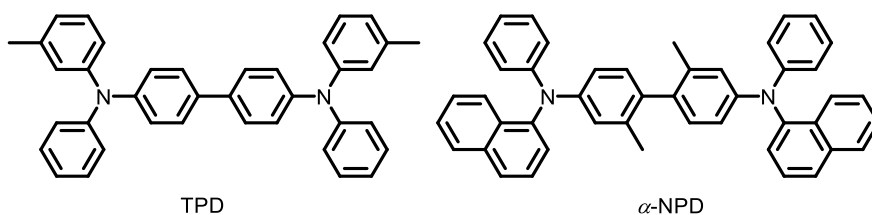


Abbildung 3-26: TAA-basierte Lochleitermaterialien.

Auch im Arbeitskreis *T. J. J. Müller* gelang es *G. A. Sommer* sieben bTAA Emitter dazustellen, deren OLED-Effizienz die Firma *Cynora GmbH* erfolgreich illustrierte (Abbildung 3-27).^[46, 72]

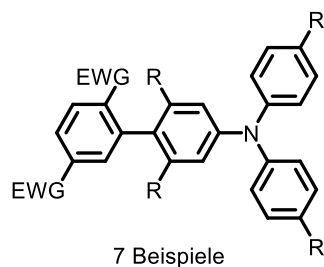


Abbildung 3-27: Biarylsubstituierte TAA-Emitter von G. A. Sommer.

Einige TAA basierte Materialien sind kristallin und weisen eine hohe Ladungsträgermobilität auf, weshalb sie sich als p-Halbleiter in Organischen Feldeffekttransistoren (*organic field-effect transistors*, OFET) eignen.^[48, 281, 289-291] Bemerkenswerterweise verhindern speziell *para*-bTAA aufgrund ihrer ausgezeichneten Kristallisierbarkeit effektiv den strahlungslosen Zerfall von Gastmolekülen als Wirtmaterialien und bieten Dotierungssysteme mit abstimmbarer Phosphoreszenz bei Raumtemperatur. Diese Systeme finden vielfältige Anwendung, wie beispielsweise im Bereich der Fälschungssicherheit, Biobildgebung und empfindlicher Sensorik.^[292]

Hochreine TAA werden darüber hinaus auch in xerografischen Fotorezeptoren eingesetzt, wo sie wegen ihrer niedrigen Redoxpotentiale als effiziente Lochleiter in polymeren Transportschichten fungieren.^[293-294] Unter dem Einfluss eines angelegten elektrischen Felds erfolgt der Transport der positiven Ladung durch einen Sprungmechanismus, wodurch latente elektrostatische Bilder erzeugt werden.^[294-295]

Studien zufolge zeigen verschiedene TAA auch eine reversible optische Änderung der Fluoreszenz infolge elektrochemischer Oxidation oder Reduktion, was eine Verwendung als Fluoreszenzsensor nahelegt.^[296-297] Das in Abbildung 3-28 veranschaulichte bTAA zeichnet sich durch eine ausgeprägte Fluoreszenz in Lösung ($\Phi_{Em} = 0.37$) und einen hohen chromatischen Kontrast aus. Letzterer ist als Differenz der Transmission zwischen den einzelnen Redoxzuständen definiert.^[296]

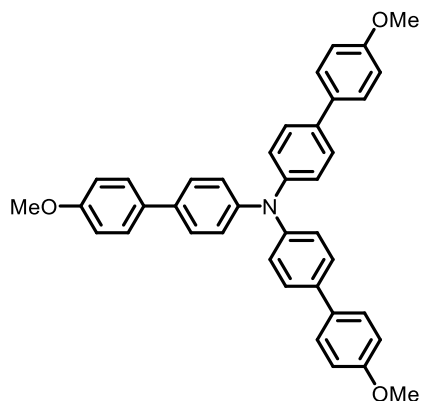


Abbildung 3-28: TAA-basierter Fluoreszenzsensor.

TAA lassen sich darüber hinaus auch als Baustein in Polymeren verwenden (Abbildung 3-29). TAA-basierte Polymere bieten vielseitige Eigenschaften, die sie insbesondere für technische

Anwendungen wie OLED-Displays prädestinieren.^[298] Neben ihren hervorragenden Elektronendonator- und Lochtransportfähigkeiten verfügen sie auch über eine hohe Glasübergangstemperatur sowie einen hohen Schmelzpunkt, was eine ausgezeichnete thermische Materialstabilität gewährleistet.^[299]

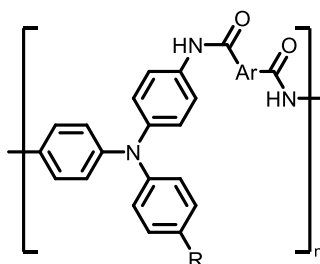


Abbildung 3-29: Polymer mit einem TAA-Rückgrat.

L. Michalczyk et al. konnten zudem komplexierende Eigenschaften von TAA-Derivaten bei der Herstellung von syndiotaktischem Polystyrol durch den Einsatz katalytischer Mengen Titan-TAA-Komplexe nachweisen.^[300] Überdies fungiert der von *Y. Zhong et al.* synthetisierte sternförmige Rutheniumkomplex mit einem TAA-Kern (Abbildung 3-30) als molekularer Redoxschalter mit fünf gut getrennten Redoxzuständen in einem niedrigen Potentialbereich sowohl in Lösung als auch im Film.^[301-302] Solche molekularen Schalter lassen sich durch äußere Reize reversibel zwischen zwei oder mehr stabilen Zuständen umschalten.^[301] Unter ihnen haben elektroaktive Verbindungen besonderes Interesse geweckt,^[303] da sie Funktionen wie Informationsspeicherung,^[304-306] Elektrochromie,^[307-308] Elektrofluorochemie^[309] sowie das Umschalten der molekularen Leitfähigkeit^[310] und des Magnetismus^[311] ermöglichen.^[301]

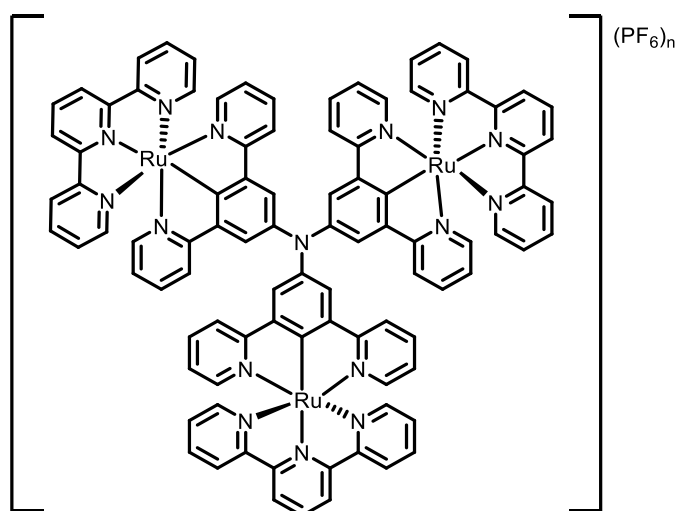


Abbildung 3-30: Sternförmige Rutheniumkomplex mit einem TAA-Kern.

Neben den komplexierenden Eigenschaften können TAA-Derivate auch sensorische Eigenschaften aufweisen.^[296-297, 312-314] So berichteten *T. G. Sun et al.* von einer sternförmigen Verbindung mit TAA-Einheiten, die wegen ihrer temperaturabhängigen Wellenlängenänderung wie ein Fluoreszenzthermometer zwischen 200 und 400 K fungiert

(Abbildung 3-31).^[312] Die Temperatur ist ein essenzieller Parameter in den meisten wissenschaftlichen Disziplinen, wodurch Temperatursensoren ein breites Anwendungsspektrum bieten.^[315] Ihr Anteil wird auf etwa 80 % des globalen Sensormarktes geschätzt. Die Entwicklung zuverlässiger Sonden zur Temperaturerfassung ist folglich ein zentrales Forschungsgebiet.^[316]

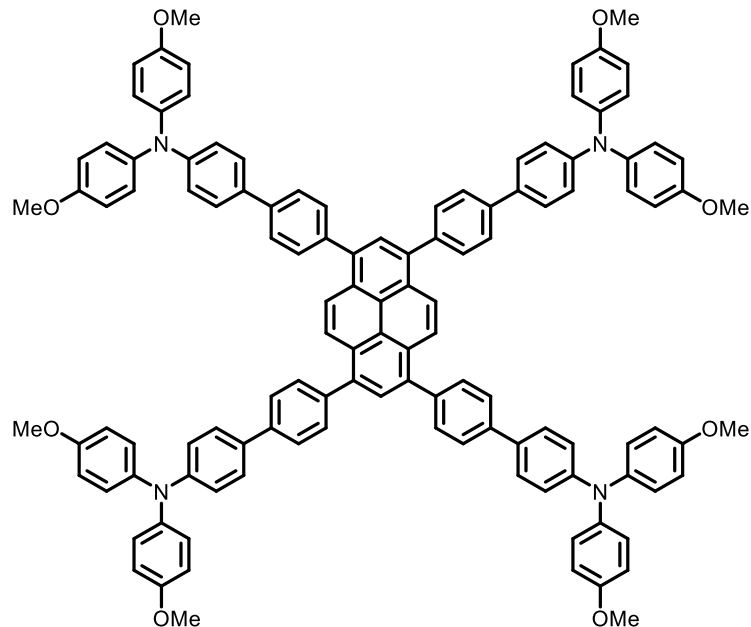


Abbildung 3-31: Als Fluoreszenzthermometer fungierendes sternförmiges solvatochromes Pyren-TAA-Derivat.

B. Hu et al. synthetisierten das in Abbildung 3-32 veranschaulichte pyridinsubstituierte TAA, welches aufgrund seiner *pH*-wertabhängigen Absorptions- und Emissionseigenschaften als hochempfindlicher visueller *pH*-Indikator eingesetzt werden kann. Die Verbindung weist zudem eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_{Em} = 0.72$ auf und zeigt ausgeprägte solvatochrome Eigenschaften.^[317]

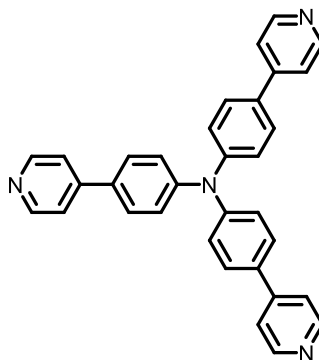


Abbildung 3-32: Als *pH*-Indikator fungierendes pyridinsubstituiertes TAA.

Fluoreszenzsonden auf TAA-Basis sind äußerst populär, da zahlreiche Studien ihren Einsatz beim Nachweis verschiedener Substanzen wie Anionen,^[318] Kationen,^[319] Metallionen^[320] sowie organischer Moleküle wie beispielsweise Hydrazine^[321] oder Thiopheno^[322] belegen.^[323] Obwohl TPA und dessen Derivate in vielen industriellen Anwendungen aufgrund ihrer

ausgezeichneten Eigenschaften zunehmend an Bedeutung gewinnen, ist die Exposition gegenüber TAA nicht zu vernachlässigen. Die Auswirkungen einer Exposition lassen sich in akute und chronische Wirkungen unterteilen. Zu den akuten gesundheitlichen Auswirkungen zählen Haut- und Augenreizungen, die sofort oder zeitverzögert auftreten können. Chronische Wirkungen durch Inhalation oder Hautkontakt können Anoxie und Hypoxie verursachen, welche auf die Beeinträchtigung des Sauerstofftransportsystems im Blut zurückzuführen sind.^[323] Eine sichere Handhabung von TAA ist daher aufgrund dieser potenziellen Risiken essenziell. Demgegenüber verfügen einige TAA-Derivate aber auch über pharmakologische Aktivitäten, die sie zu vielversprechenden Kandidaten für Anwendungen in der medizinisch-chemischen Forschung machen.^[267, 324-325] Speziell TAA basierte Calcium(II)komplexe hemmen das Tumorwachstum.^[326] Des Weiteren belegt eine Studie, dass die in Abbildung 3-33 veranschaulichte TAA-Verbindung dank ihrer AIE-Eigenschaft sowohl für die Zellbildung als auch für die photodynamische Ablation von Krebszellen geeignet ist.^[47]

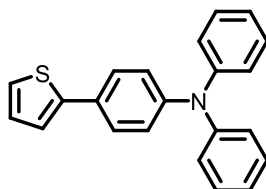


Abbildung 3-33: TAA für die Zellbildung und die Krebstherapie.

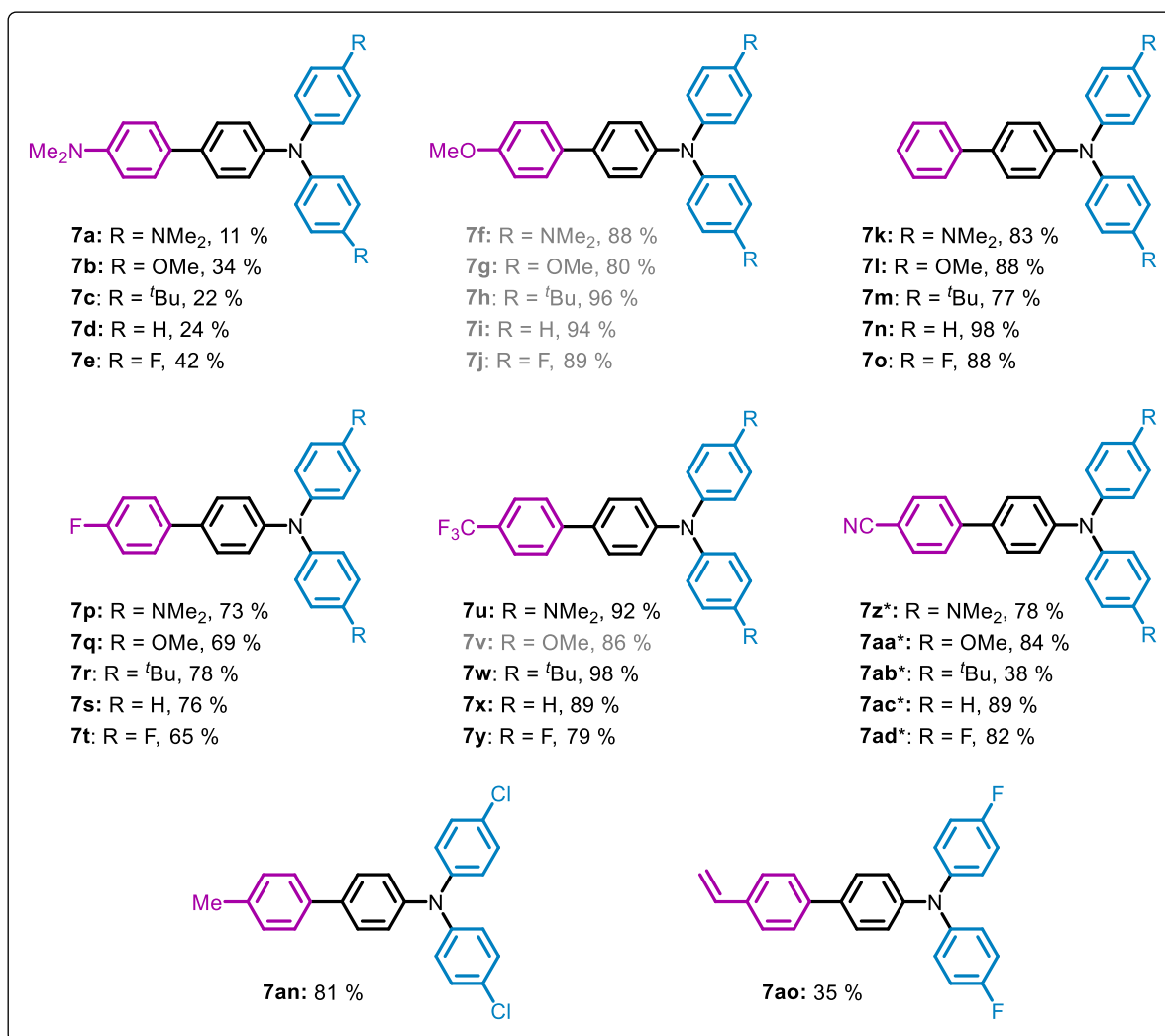
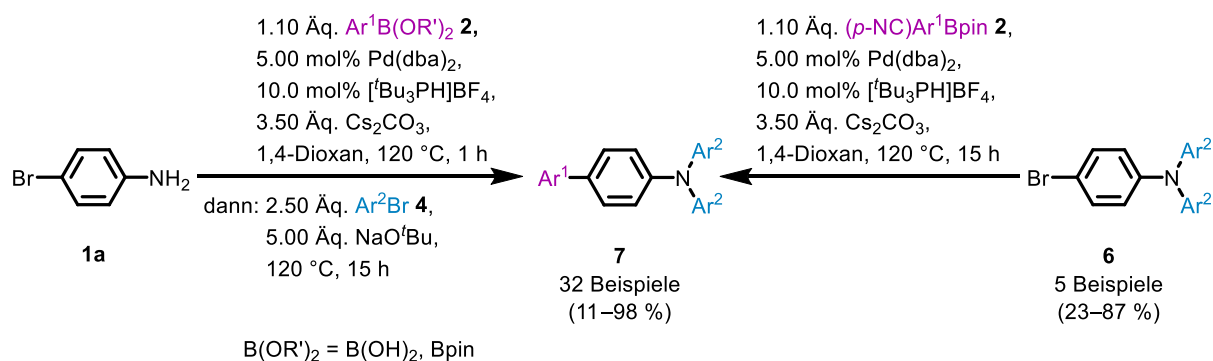
3.3.2 Symmetrisch-*N,N*-para-biaryl-substituierte Triarylamine (*sym-p*-bTAA) 7

3.3.2.1 *Pseudo*-Vierkomponentensynthese von *sym-p*-bTAA 7

TAA sind angesichts ihrer bemerkenswerten elektronischen und optischen Eigenschaften seit Jahrzehnten in der wissenschaftlichen wie auch in der industriellen Forschung allgegenwärtig.^[236] Um neue TAA mit spezifischen Eigenschaften für die genannten Materialanwendungen (Kapitel 3.3.1.3) zu entwickeln, ist eine gezielte und detaillierte Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen unerlässlich. Die Herausforderung an der Schnittstelle zwischen synthetischer und physikalischer Chemie besteht darin, schnell und diversitätsorientiert geeignete Substanzen für systematische Studien bereitzustellen.^[65] Im Rahmen vorheriger Arbeiten wurde diese Herausforderung durch die Verkettung der *Suzuki*-Kupplung und der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung adressiert.^[237] Dies ermöglichte die Entwicklung einer neuartigen, hochdiversifizierten, sequenziellen, palladiumkatalysierten *Pseudo*-Vierkomponentensynthese zur Herstellung von symmetrisch-*N,N*-para-biaryl-substituierten Triarylaminen (*sym-p*-bTAA) 7. Die Vielseitigkeit dieser *Suzuki*-Kupplungs-

Buchwald-Hartwig-Aminierungs-Sequenz (SBH-Sequenz) ließ sich durch den Aufbau einer umfassenden Substanzbibliothek von 14 *sym-p*-bTAA (**7f–j**, **7v** und **7af–am**, Schema 3-25 und Schema 3-28, grau) verdeutlichen.^[237] Die *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion wird in dieser Reaktionssequenz der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung vorangestellt, um die Homokupplung der einfach bromierten Ausgangsverbindung zu unterbinden. Das eingesetzte 4-Bromanilin (**1a**) reagiert zunächst mit einer Arylboronsäure(ester) **2** in der *Suzuki*-Kreuzkupplung zu einem Biaryl. In diesem Schritt wird die Deprotonierung des Stickstoffatoms und somit die unerwünschte Homokupplung des 4-Bromanilins (**1a**) durch die Verwendung der schwächeren Base Cäsiumcarbonat (pK_b -Wert CO_3^{2-} : 3.7)^[327] verhindert. Anschließend ermöglicht die Zugabe der stärkeren Base Natrium-*tert*-butoxid (pK_b -Wert ${}^t\text{BuO}^-$: –5.0)^[328] in der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung die Deprotonierung des Stickstoffatoms. Das zugesetzte (Hetero)arylbromid **4** kann dann zweifach an das Stickstoffatom binden. Besonders bemerkenswert an diesem neuartigen Ein-Topf-Verfahren ist der sequenzielle Einsatz des Palladiumkatalysators für die *Suzuki*-Arylierung und die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung ohne Zugabe eines weiteren Katalysators.

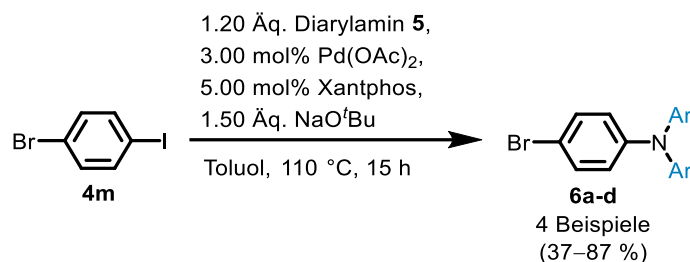
Im Fokus der nachfolgenden Arbeit stand zunächst die Synthese weiterer *sym-p*-bTAA **7** mit verschiedenen *para*-substituierten Arylresten. Durch die Variation des Substitutionsmusters konnte der Einfluss der elektronischen Natur (induktiver und mesomerer Effekte) der Substituenten auf die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. In einer systematischen Studie lässt sich auf diese Weise eine charakteristische Struktur-Eigenschafts-Beziehung ableiten. Die Variation von *para*-substituierten Arylboronsäure(ester)- **2** und Arylbromid-Komponenten **4** führte über die etablierte *Pseudo*-Vierkomponentensynthese zu 22 neuen *sym-p*-bTAA **7** mit Ausbeuten zwischen 10 und 98 % (Schema 3-25 und Schema 3-28, schwarz). Die *Suzuki*-Kreuzkupplung tolerierte neben neutralen (**7k–o**) auch elektronenschiebende (**7a–j** und **7an–ao**) und -ziehende Substituenten (**7p–ad**). In der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung ließen sich durch die Variation des Arylbromids ebenfalls elektronenschiebende und neutrale Substituenten (**7a–d**, **7f–i**, **7k–n**, **7p–s**, **7u–x** und **7z–ac**) sowie elektronenziehende Substituenten (**7e**, **7j**, **7o**, **7t**, **7y**, **7ad** und **7an–ao**) einsetzen. Der Umsatz zum gewünschten Biarylintermediat in der *Suzuki*-Kreuzkupplung ließ sich im Fall von stark elektronenziehenden Cyanosubstituenten nur durch den Einsatz des stabilen Boronsäurepinakolesters **2g** in geringen Ausbeuten realisieren. Studien belegen, dass elektronenarme Boronsäuren und Boronsäurepinakolester die Transmetallierung verlangsamen.^[129, 329-331]



Schema 3-25: *Pseudo*-Vierkomponentensynthese von *para*-substituierten *sym-p*-bTAA **7** (*Darstellung über eine zweistufige Synthese).

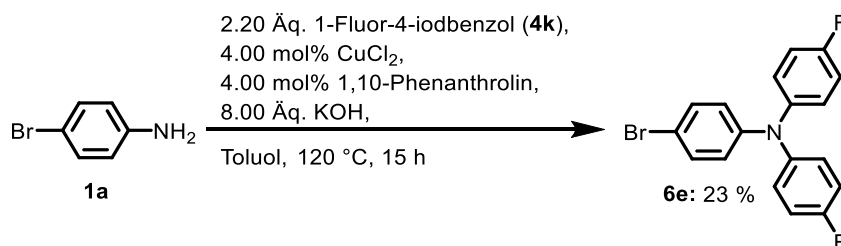
Die dargestellten cyanosubstituierten Verbindungen **7z–ad** ließen sich über die MCR nicht elementaranalysenrein isolieren, weshalb die entsprechenden Derivate zur weiteren Charakterisierung über eine zweistufige Synthese hergestellt wurden. In der ersten Stufe reagierte 1-Brom-4-iodbenzol (**4m**) mit einem Diarylamin **5** in einer *Buchwald-Hartwig*-Aminierung zum symmetrisch-*N,N*-brom-substituierten Triarylamin **6** (*sym*-Br-TAA) gemäß literaturbekannten Reaktionsbedingungen (Schema 3-26).^[268] Die

sym-Br-TAA-Zwischenprodukte **6** wurden nach der Isolierung mit den etablierten Reaktionsbedingungen der *Suzuki*-Kupplung unter Verwendung eines Cyanoarylboronsäureesters (**2g**) zum *sym-p*-bTAA **7** umgesetzt (Schema 3-25, rechts oben).



Schema 3-26: *Buchwald-Hartwig*-Aminierung zur Darstellung von *para-sym*-Br-TAA **6**.

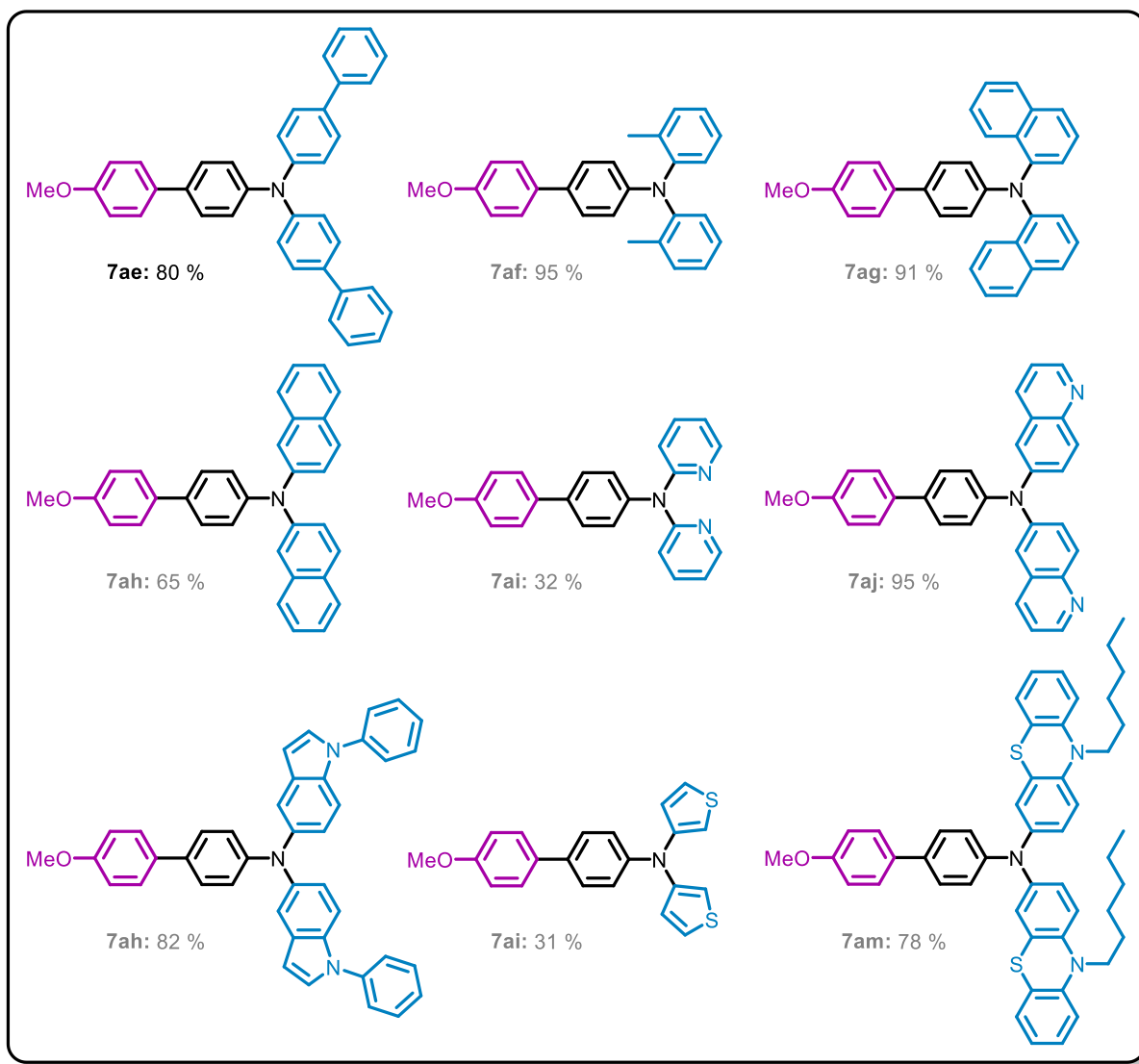
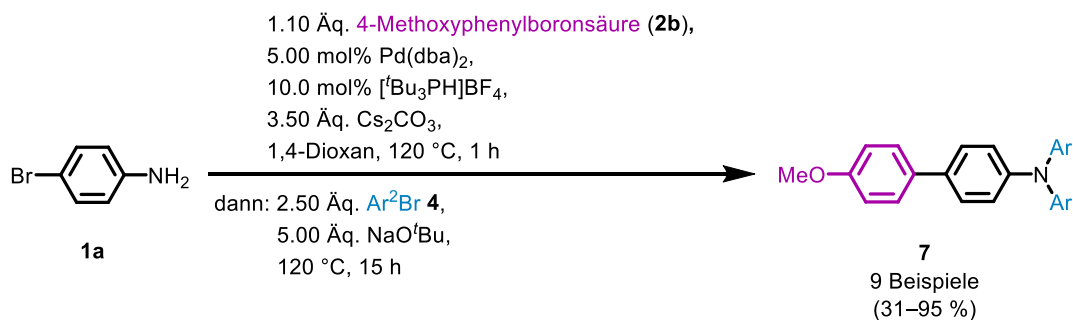
Für die Darstellung von Verbindung **7ad** wurde zuvor das fluorierte *sym*-Br-TAA **6e** über eine literaturbekannte *Ullmann*-Aminierung, ausgehend von 4-Bromanilin (**1a**) und 1-Fluor-4-iodbenzol (**4k**), synthetisiert (Schema 3-27).^[332]



Schema 3-27: *Ullmann*-Aminierung zur Darstellung des fluorierten *sym*-Br-TAA **6e**.

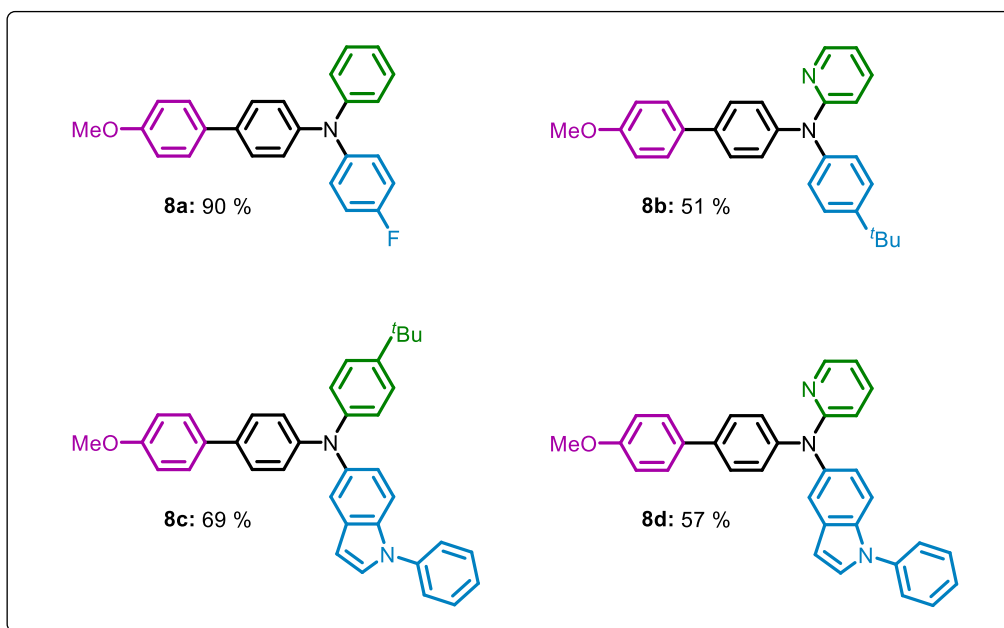
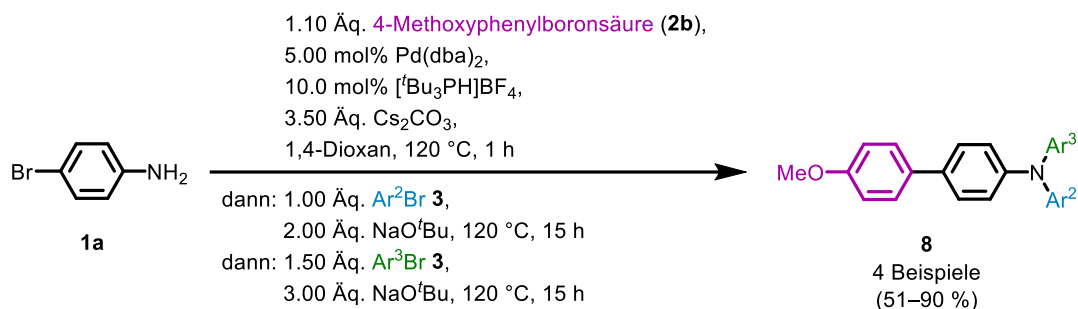
Die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung der *Pseudo*-Vierkomponentenreaktion von Arylbromiden mit stark elektronenziehenden Substituenten wie Trifluormethyl- und Cyanogruppen führte zu zahlreichen Nebenprodukten, sodass die Zielverbindungen nicht isolierbar waren. Der Einsatz von Aryliodiden anstelle von Arylbromiden wurde aufgrund ihrer höheren Reaktivität und des geringeren Einflusses der Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit getestet.^[333] Diese Modifikation der Syntheseroute führte dennoch nicht zu dem gewünschten Erfolg. Die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung von *sym-p*-bTAA mit stark elektronenziehenden Resten erfordert daher weitere Optimierungen oder könnte alternativ ebenfalls über eine mehrstufige Synthese erfolgen.

Neben der Modifikation im Hinblick auf die elektronische Natur der Substituenten wurden auch sterisch anspruchsvolle und heterocyclische Substituenten erfolgreich in der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung eingesetzt und so das Substanzspektrum um neun *sym-p*-bTAA **7** erweitert (Schema 3-28).^[237]



Schema 3-28: *Pseudo*-Vierkomponentensynthese von *sym-p*-bTAA **7** mit sterisch anspruchsvollen und heterocyclischen Substituenten.

Im Rahmen vorheriger Arbeiten eröffnete die anschließende Erweiterung der SBH-Sequenz zu einer Vierkomponentensynthese einen selektiven Zugang zu unsymmetrisch-*N,N*-*para*-biaryl-substituierten Triarylaminen (*unsym-p*-bTAA) **8** in Ausbeuten von 51 bis 90 %. Neben *para*-substituierten Verbindungen konnten auch Heterocyclen wie Pyridin und Indol in der Syntheseroute eingesetzt werden (Schema 3-29).^[54, 237]


 Schema 3-29: Vierkomponentensynthese von *unsym-p*-bTAA **8a-d**.

Im Folgenden sollen die Struktur aufgeklärt sowie quantenchemisch betrachtet und die photophysikalischen sowie elektrochemischen Eigenschaften der (*un*)*sym-p*-bTAA **7/8** untersucht werden.

3.3.2.2 Strukturaufklärung der *sym-p*-bTAA **7**

Die Strukturen der dargestellten *sym-p*-bTAA **7** ließen sich mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) mit nachgeschalteter hochaufgelöster Massenspektrometrie eindeutig charakterisieren. Die Verbindungen zeigen aufgrund des gemeinsamen biarylsubstituierten TAA-Grundgerüsts ähnliche Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum. Alle *sym-p*-bTAA **7** weisen wegen der Bindung von zwei gleichen Arylresten am zentralen Stickstoffatom eine Spiegelebene auf, wodurch sich der erwartete Signalsatz reduziert. Die Spiegelebene verläuft senkrecht zur Zeichenebene durch das zentrale Stickstoffatom und das daran gebundene Biaryl. Eine exemplarische Auswertung der

NMR-Spektren ließ sich bereits im Rahmen vorheriger Arbeiten anhand von Verbindung **7i** durchführen.^[237] In der vorliegenden Arbeit erfolgt diese jedoch erneut für Verbindung **7j**, um einen detaillierteren Vergleich mit den anschließend hergestellten *meta*- und *ortho-sym*-TAA zu gewährleisten. Zur Visualisierung der charakteristischen Signale ist das ¹H-NMR-Spektrum von **7j** in deuteriertem Aceton in Abbildung 3-34 gezeigt.

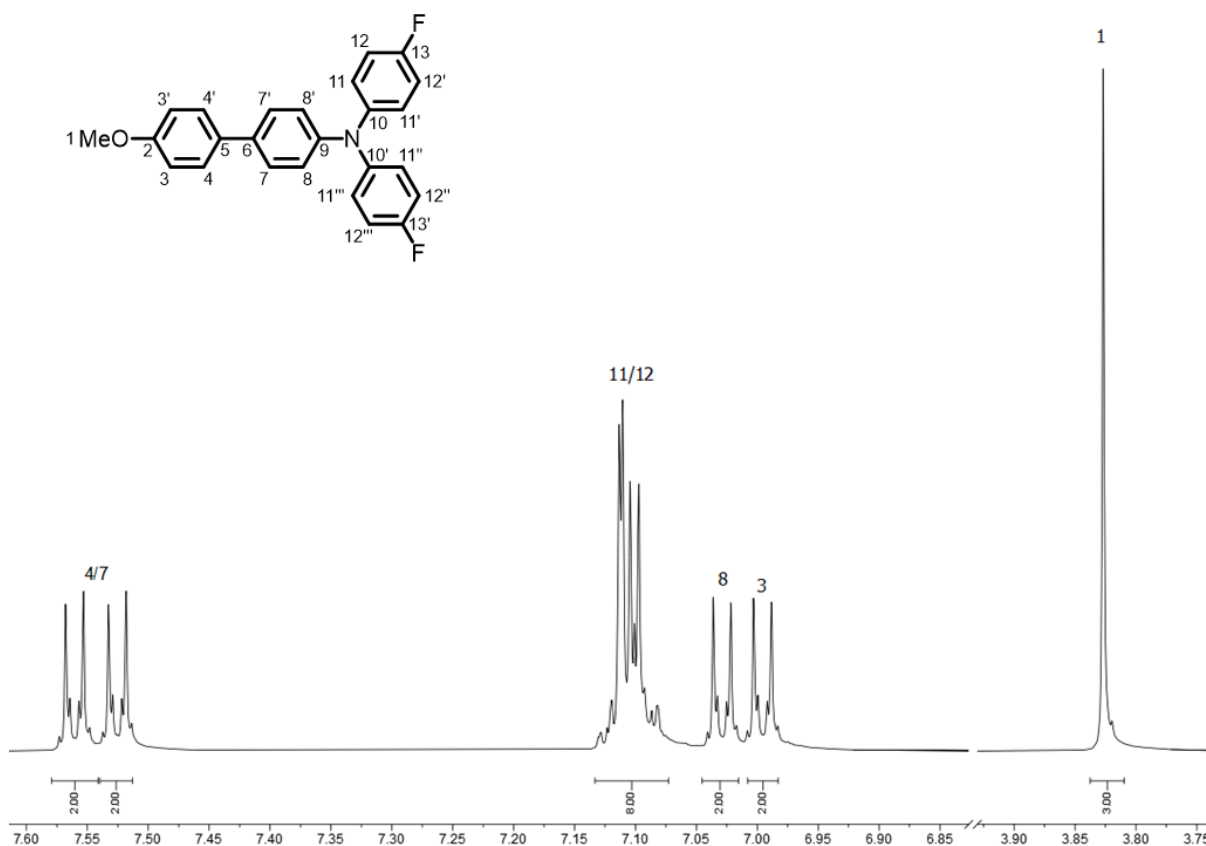


Abbildung 3-34: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **7j** (Aceton-d₆, 600 MHz, 293 K).

Im aliphatischen Bereich weist das Spektrum das charakteristische Singulett der Methylprotonen H¹ der Methoxygruppe bei δ 3.83 auf. Die übrigen Signale befinden sich im aromatischen Bereich des Spektrums. Die Protonen H³ und H^{3'} besitzen unterschiedliche Kopplungskonstanten zu den Wasserstoffkernen H⁴ und H^{4'}, weshalb sie chemisch, aber nicht magnetisch äquivalent sind. Mit den Protonen H⁷, H⁸, H¹¹ sowie H¹² verhält es sich analog und sie ergeben jeweils Multipletts, was zu einem Spektrum höherer Ordnung führt. Die Multipletts weisen jeweils einen Dacheffekt auf, eine charakteristische Aufspaltung für *para*-substituierte Aromaten. Das hochfeldverschobene Multiplett bei δ 6.97-7.01 lässt sich analog zum ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **7i** den Protonen H³ zuordnen, das wegen der Nähe zur abschirmenden Methoxygruppe hochfeldverschoben ist.^[237] Die zwei tieffeldverschobenen Multipletts bei δ 7.50-7.54 und δ 7.55-7.59 sind genauso wie für Verbindung **7i** den Protonen H⁴ und H⁷ zuzusprechen.^[237] Das Multiplett bei δ 7.01-7.06 lässt sich angesichts des Integrals von zwei sowie der Hochfeldverschiebung den Protonen H⁸ zuweisen, die sich in der Nähe des abschirmenden Stickstoffatoms befinden. Die Multipletts der Protonen H¹¹ und H¹² fallen

bei δ 7.07-7.14 zu einem gemeinsamen Signal zusammen, welches aufgrund der Nähe zum abschirmenden Stickstoff- oder Fluoratom hochfeldverschoben ist.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **7j** ist in Abbildung 3-35 gezeigt. Es weist ebenfalls die charakteristischen Signale des biarylsubstituierten TAA-Gerüsts auf. Bei diesem NMR koppeln die Kohlenstoffkerne mit den angrenzenden Fluorkernen, da Fluor einen Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ aufweist und damit NMR-aktiv ist. Die Signale der betroffenen Kohlenstoffatome erscheinen hierbei folglich als Dublett. Bei Verbindungen mit den drei Fluoratomen der CF_3 -Gruppe spalten die Signale der benachbarten Kohlenstoffkerne dagegen in Quartetts auf. Je größer die Entfernung zwischen den Kohlenstoffkernen und den Fluorkernen, desto kleiner ist die Kopplungskonstante der Aufspaltung. Die Signale der CF_3 -Gruppe mit geringerer Intensität verschwinden häufig im Untergrundrauschen, weshalb meist nur ein Dublett deutlich zu erkennen ist.

Im aliphatischen Bereich des Spektrums befindet sich das charakteristische Signal des primären Kohlenstoffkerns C^1 der Methoxygruppe bei einer chemischen Verschiebung von δ 55.6. Der aromatische Bereich des ^{13}C -Spektrums zwischen δ 115.1 und δ 160.6 weist zwölf verschiedene Signale auf, die sich mithilfe des 135-DEPT-Spektrums als sechs quartäre und sechs tertiäre Kohlenstoffsignale identifizieren lassen. Die Signale der quartären Kohlenstoffkerne sind tieffeldverschoben und weniger intensiv. Zwei der sechs quartären Kohlenstoffsignale spalten wegen der Kohlenstoff-Fluor-Kopplung zu einem Dublett auf und lassen sich anhand der Kopplungskonstante zuordnen. Das Dublett bei δ 159.8 weist eine $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplung ($^1J_{\text{CF}} = 241.1$ Hz) auf und ist angesichts der direkten Nähe zum Fluor stark tieffeldverschoben, weshalb sich das Signal dem quartären Kohlenstoffkern C^{13} zuweisen lässt. Innerhalb des Dubletts liegt ein weiteres stark tieffeldverschobenes Singulett bei δ 160.1, welches sich dem Kohlenstoffkern C^2 zuordnen lässt, da dieser direkt neben (*ipso*) der Methoxygruppe lokalisiert ist. Das zweite quartäre Dublett bei δ 145.0 ist wegen der $^4J_{\text{CF}}$ -Kopplung ($^4J_{\text{CF}} = 2.8$ Hz) dem Kohlenstoffkern C^{10} zuzuweisen. Angesichts der Nähe zum Stickstoffatom ist das Signal des Kohlenstoffkerns C^9 bei δ 147.7 tieffeldverschoben (*ipso*). Die Signale der übrigen quartären Kohlenstoffkerne C^5 und C^6 befinden sich bei δ 133.6 und δ 135.6.

Unter den sechs Signalen der tertiären Kohlenstoffkerne befinden sich ebenfalls zwei Signale, welche aufgrund der Fluorkopplung zu einem Dublett aufspalten und sich anhand ihrer Kopplungskonstanten zuweisen lassen. Das Dublett bei δ 127.0 mit der $^3J_{\text{CF}}$ -Kopplung ($^3J_{\text{CF}} = 8.0$ Hz) ist somit den Kohlenstoffkernen C^{11} zuzuordnen und das Dublett bei δ 117.0 mit der $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung ($^2J_{\text{CF}} = 22.6$ Hz) den Kohlenstoffkernen C^{12} . Das Signal der Kohlenstoffkerne C^3 bei δ 115.1 ist analog zu Verbindung **7i** wegen der Nachbarschaft zur abschirmenden Methoxygruppe deutlich hochfeldverschoben.^[237] Für die Kohlenstoffkerne C^8 resultiert

ebenfalls analog zu **7i** aufgrund der Nähe zum Stickstoffatom ein hochfeldverschobenes Signal bei δ 123.9.^[237] Die beiden übrigen Signale bei δ 128.1 und δ 128.3 sind den Kohlenstoffkernen C⁴ und C⁷ zuzusprechen.

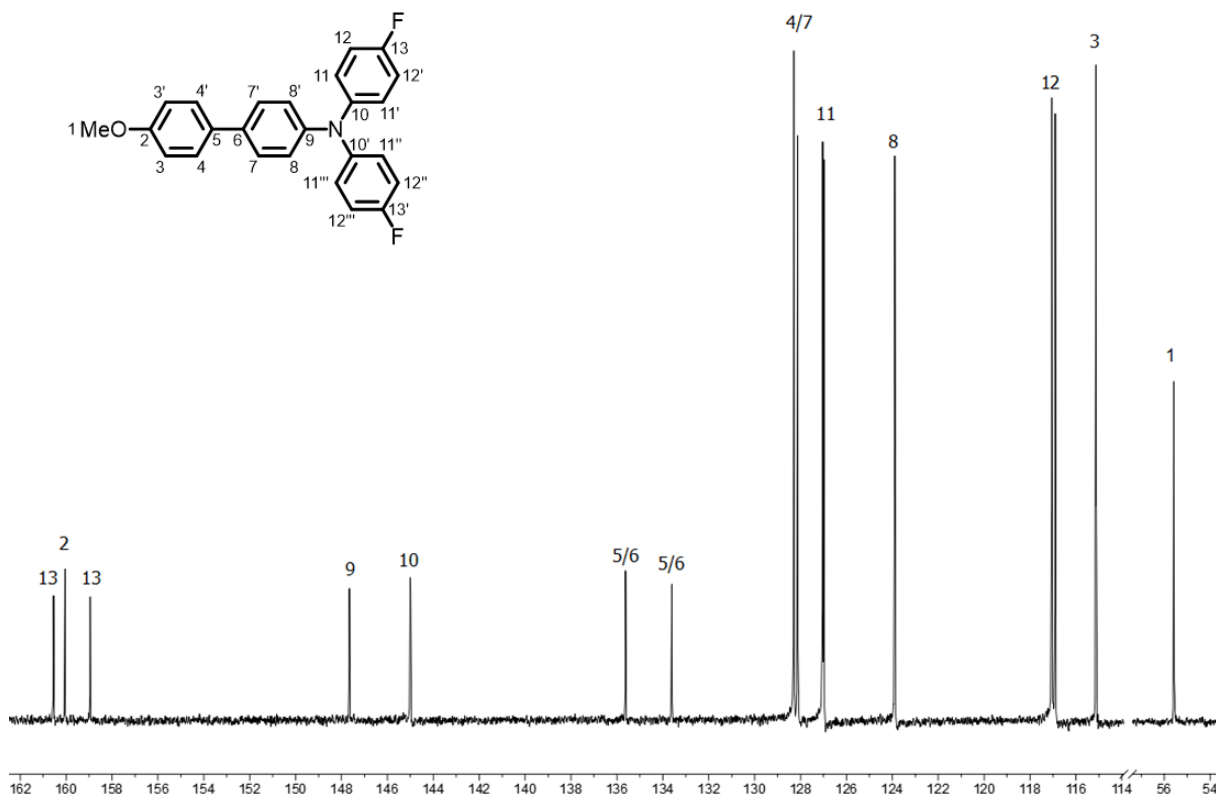


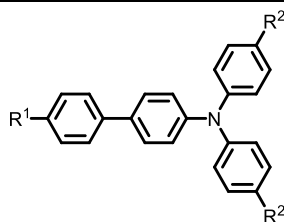
Abbildung 3-35: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **7j** (Aceton-d₆, 150 MHz, 293 K).

EI-Spektren belegen darüber hinaus die zugehörige Struktur, da sich in den Spektren die entsprechenden Molpeaks sowie charakteristische Fragmente identifizieren lassen.

Die Strukturen der *unsym-p*-bTAA **8** ließen sich ebenfalls mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse im Rahmen vorheriger Arbeiten eindeutig charakterisieren.^[237] Eine detaillierte Strukturaufklärung wird in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht erneut durchgeführt.

3.3.2.3 Elektrochemische Eigenschaften der *sym-p*-bTAA **7**

Der elektronische Grundzustand der synthetisierten *sym-p*-bTAA **7** wurde experimentell mittels cyclovoltammetrischer Messungen untersucht. Der Fokus lag dabei auf dem umfassenden Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften der *para*-substituierten *sym-p*-bTAA **7**, um eine aussagekräftige Struktur-Eigenschafts-Beziehung abzuleiten. Alle cyclovoltammetrisch bestimmten Messgrößen sowie die daraus berechnete Semichinonbildungskonstante K_{SEM} der *sym-p*-bTAA **7** sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.^[237]

Tabelle 3-2: Ausgewählte elektrochemische Eigenschaften (erstes und zweites Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ bzw. $E_0^{+1/+2}$ sowie Semichinonbildungskonstante K_{SEM}) der *sym-p*-bTAA 7.


Verbindung	R ¹	R ²	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]	K_{SEM} ^[b]
7a	NMe ₂	NMe ₂	-0.31	0.17	1.40·10 ⁸
7b	NMe ₂	OMe	0.08	0.32	1.17·10 ⁴
7c	NMe ₂	^t Bu	0.10	0.40	1.47·10 ⁵
7d	NMe ₂	H	0.15	0.42	4.11·10 ⁴
7e	NMe ₂	F	0.09	0.28	1.39·10 ³
7f	OMe	NMe ₂	-0.24	0.28	8.14·10 ⁸
7g	OMe	OMe	0.19	0.83	6.55·10 ¹⁰
7h	OMe	^t Bu	0.28	0.91	5.94·10 ¹⁰
7i	OMe	H	0.38	0.91	1.12·10 ⁹
7j	OMe	F	0.43	0.88	4.07·10 ⁷
7k	H	NMe ₂	-0.23	0.19	1.49·10 ⁷
7l	H	OMe	0.21	0.94	3.09·10 ¹²
7m	H	^t Bu	0.36	0.67	1.68·10 ⁵
7n	H	H	0.49	-[c]	-
7o	H	F	0.52	-[c]	-
7p	F	NMe ₂	-0.24	0.17	9.47·10 ⁶
7q	F	OMe	0.23	0.92	6.43·10 ¹¹
7r	F	^t Bu	0.36	-[c]	-
7s	F	H	0.48	-[c]	-
7t	F	F	0.52	-[c]	-
7u	CF ₃	NMe ₂	-0.19	0.19	3.06·10 ⁶
7v	CF ₃	OMe	0.26	0.95	4.08·10 ¹¹
7w	CF ₃	^t Bu	0.43	-[c]	-
7x	CF ₃	H	0.53	-[c]	-
7y	CF ₃	F	0.57	-[c]	-
7z	CN	NMe ₂	-0.18	0.20	3.81·10 ⁶
7aa	CN	OMe	0.27	0.94	2.77·10 ¹¹
7ab	CN	^t Bu	0.41	-[c]	-
7ac	CN	H	0.54	-[c]	-
7ad	CN	F	0.58	-[c]	-
7ae	OMe	Ph	0.38	0.93	1.77·10 ⁹
7an	Me	Cl	0.56	-[c]	-
7ao	CH=CH ₂	F	0.51	-[c]	-

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆], Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz-, Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp*)₂Fe]/[(Cp*)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V), Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei $\nu = 0.10$ V/s, 0.25 V/s, 0.50 V/s und 1.0 V/s mit $E_0 = \frac{(E_{pa} - E_{pc})}{2}$. ^[b] Semichinonbildungskonstante K_{SEM} . ^[c] Außerhalb des Messbereichs von CH₂Cl₂.

Die Cyclovoltammogramme zeigen innerhalb des Lösungsmittelbedingten Messfensters bis zu zwei Redoxprozesse mit jeweils einem Ein-Elektronenübergang, welche die Bedingung der chemischen Reversibilität ($I_{pa}/I_{pk} = 1$) erfüllen. Alle gemessenen Redoxpotentiale wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Reversibilität untersucht (vgl. Kapitel 3.2.2). Demzufolge kann bei den untersuchten Redoxpotentialen neben einer chemischen auch von einer elektrochemischen Reversibilität (*Nernst-Verhalten*) ausgegangen werden. Die Verbindungen lassen sich darüber hinaus dem mehrstufigen Redoxsystem nach *Wurster*-Typ zuordnen, da es sich um aromatische *N*-zentrierte π -Systeme handelt. Das erste Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ tritt hierbei zwischen -0.31 und 0.58 V auf (Abbildung 3-36). Bei den Verbindungen **7a–m**, **7p–q**, **7u–v**, **7z–aa** und **7ae** erscheint ein zweites Halbstufenpotential $E_0^{+1/+2}$ zwischen 0.17 und 0.95 V, welches der Oxidation zum Dikation zuzuordnen ist. Bei den Verbindungen **7n–o**, **7r–t**, **7w–y**, **7ab–ad** und **7an–ao** ist die Zweitoxidation vermutlich stark anodisch verschoben und liegt daher außerhalb des Messfensters von Dichlormethan.

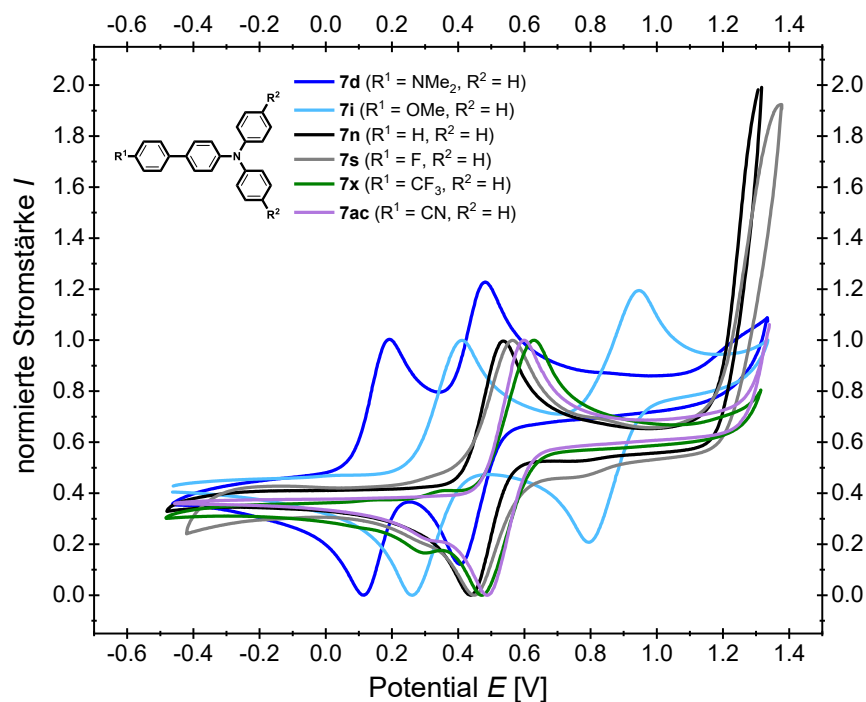


Abbildung 3-36: Normierte Cyclovoltammogramme der *sym-p*-bTAA **7d**, **7i**, **7n**, **7s**, **7x** und **7ac** mit konstantem Substitutionsmuster an Position R^2 (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 0.1$ V/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen $[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]/[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. $[(\text{Cp})_2\text{Fe}]/[(\text{Cp})_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V)).

Die Cyclovoltammogramme in Abbildung 3-36 sowie Tabelle 3-2 visualisieren, dass die Lage des ersten Redoxpotentials $E_0^{0/+1}$ von der elektronischen Natur der funktionellen Gruppen abhängt. Dies spricht für eine starke Wechselwirkung zwischen dem TAA-Grundgerüst und den Substituenten in den Positionen R^1 und R^2 . Allgemein stabilisieren Donoren durch Erhöhung der Elektronendichte die positive Ladung des entstehenden Radikalkations,^[334] was die Oxidation erleichtert und folglich zu niedrigeren Redoxpotentialen führt. Die

Redoxpotentiale der Verbindungen mit elektronenschiebenden Substituenten sind daher gegenüber dem Redoxpotential des neutralen *sym-p*-bTAA **7n** kathodisch verschoben, während elektronenziehende Substituenten eine anodische Verschiebung induzieren. Tabelle 3-2 zeigt, dass sich durch die Variation der Substituenten R¹ sowie R² nicht nur ein breiter Potentialbereich von 1.29 V abdecken lässt, sondern auch die elektronischen Eigenschaften gezielt adressiert werden können.

Die elektronische Natur der funktionellen Gruppe nimmt auch Einfluss auf das zweite Redoxpotential $E_0^{+1/+2}$. Die zweiten Redoxpotentiale $E_0^{+1/+2}$ von Verbindungen mit elektronenschiebenden Substituenten sind ebenfalls kathodisch im Vergleich zur neutralen Verbindung **7n** verschoben. Elektronenziehende Substituenten verursachen hingegen eine anodische Verschiebung, sodass das zweite Redoxpotential $E_0^{+1/+2}$ vor allem für Verbindungen mit stark elektronenziehenden Gruppen außerhalb des Messbereichs in Dichlormethan liegt. Das zweite Redoxpotential $E_0^{+1/+2}$ wird durch die elektronische Natur der Substituenten R¹ und R² jedoch weniger beeinflusst als das erste Redoxpotential $E_0^{0/+1}$.

Mithilfe der experimentell bestimmten ersten und zweiten Redoxpotentiale lassen sich darüber hinaus die Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} ermitteln (Gleichung 3-14, Kapitel 3.2.2), anhand derer die Stabilität von Radikalkationen bewertet werden kann. Die Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} der *sym-p*-bTAA **7** in Tabelle 3-2 zeigen, dass elektronenschiebende Substituenten an Position R² zu höheren Werten führen und somit die stabilsten Radikalkationen erzeugen.

Neben der Radikalstabilität lässt sich auch der Zusammenhang zwischen der Lage des ersten Redoxpotentials und dem elektronischen Charakter der Substituenten mithilfe einer *Hammett*-Korrelation quantitativ beschreiben (Abbildung 3-37). Zur Untersuchung der polaren elektronischen Substituenteneffekte im elektronischen Grundzustand wurden die ersten Redoxpotentiale mit den Substituentenparametern σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I korreliert, um eine lineare Struktur-Eigenschafts-Beziehung aufzustellen.^[203] Diese LFER können in Abhängigkeit der Substituenten R¹ und R² aufgestellt werden. In der konsanguinen Reihe mit konstantem Substituenten in Position R¹ lässt sich die Lage des ersten Redoxpotentials in Abhängigkeit vom elektronischen Charakter des Substituenten in Position R² darstellen (Abbildung 3-37). Die Auftragung der experimentell bestimmten Werte gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I wird am besten durch die Korrelation mit dem ursprünglichen *Hammett*-Parameter σ_p wiedergegeben (Tabelle 3-3).^[203] Es ist somit anzunehmen, dass sowohl induktive Effekte als auch Resonanzeffekte des Substituenten ($\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$) in Position R² die Oxidation zum Kation beeinflussen.

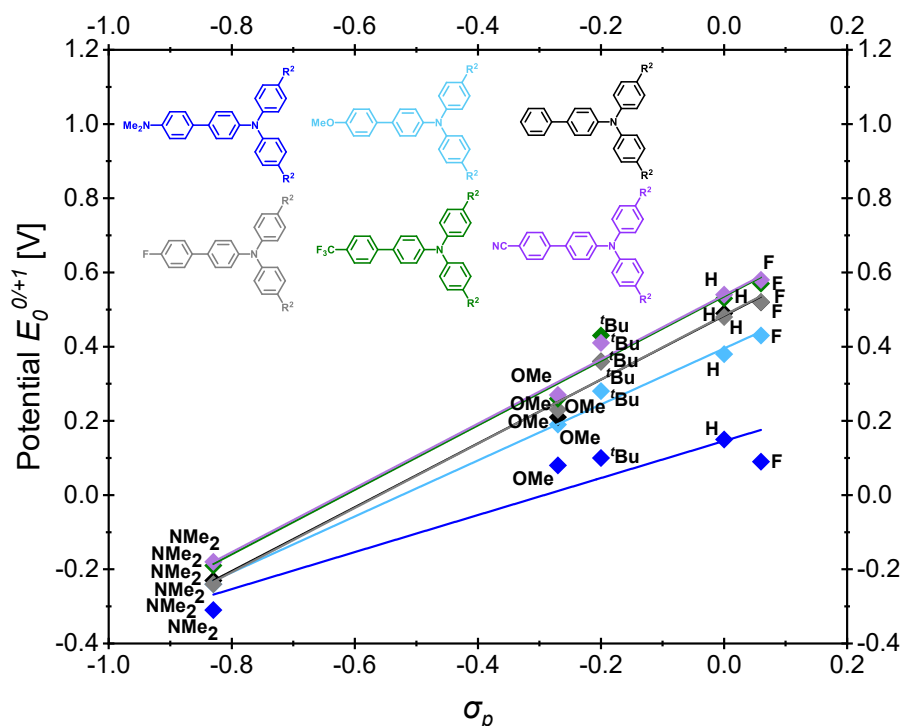


Abbildung 3-37: Korrelation der ersten Redoxpotentiale mit dem Substituentenparameter σ_p ^[203] bei konstantem Substituent in Position R¹ (NMe₂: $E_0^{0/+1} = 0.499 \text{ V} \cdot \sigma_p + 0.146 \text{ V}$, $r^2 = 0.881$; OMe: $E_0^{0/+1} = 0.754 \text{ V} \cdot \sigma_p + 0.395 \text{ V}$, $r^2 = 0.994$; H: $E_0^{0/+1} = 0.860 \text{ V} \cdot \sigma_p + 0.483 \text{ V}$, $r^2 = 0.988$; F: $E_0^{0/+1} = 0.866 \text{ V} \cdot \sigma_p + 0.485 \text{ V}$, $r^2 = 0.992$; CF₃: $E_0^{0/+1} = 0.869 \text{ V} \cdot \sigma_p + 0.535 \text{ V}$, $r^2 = 0.982$; CN: $E_0^{0/+1} = 0.866 \text{ V} \cdot \sigma_p + 0.539 \text{ V}$, $r^2 = 0.991$).

Das Bestimmtheitsmaß der Auftragungen der ersten Redoxpotentiale gegen die Parameter des induktiven Effekts σ_I und des Resonanzeffekts σ_R quantifiziert, welcher dieser Effekte die Lage des Redoxpotentials dominiert. Für die konsanguine Reihe mit konstantem R¹ führt der Parameter σ_R zur besseren Korrelation (Tabelle 3-3), was auf einen stärkeren Einfluss des Resonanzeffekts hindeutet.

Tabelle 3-3: Übersicht über die Korrelationskoeffizienten aus den Auftragungen der experimentell bestimmten ersten Redoxpotentiale der *sym-p*-bTAA **7** bei gleichem Substituenten in Position R¹ gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (die höchsten r^2 -Werte sind jeweils grau markiert).

R ¹	$r^2_{\sigma_p}$	$r^2_{\sigma_p^-}$	$r^2_{\sigma_p^+}$	$r^2_{\sigma_R}$	$r^2_{\sigma_I}$
NMe ₂	0.881	0.027	0.871	0.797	0.001
OMe	0.994	0.152	0.968	0.755	0.015
H	0.988	0.206	0.987	0.794	0.006
F	0.992	0.176	0.980	0.780	0.009
CF ₃	0.982	0.191	0.989	0.797	0.004
CN	0.991	0.198	0.983	0.781	0.008

Des Weiteren lässt sich in der konsanguinen Reihe mit konstantem Substituenten an Position R² die lineare Beziehung zwischen der Lage des ersten Redoxpotentials und dem elektronischen Charakter des Substituenten an Position R¹ beschreiben (Abbildung 3-38).

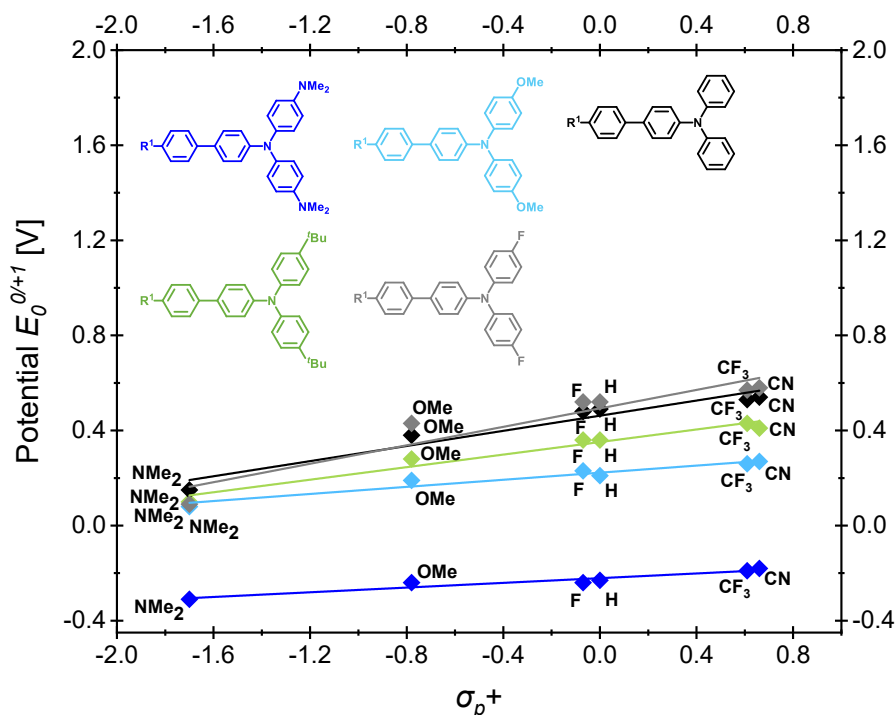


Abbildung 3-38: Korrelation der ersten Redoxpotentiale mit dem Substituentenparameter σ_p^{+} ^[203] bei konstantem Substituent in Position R² (NMe₂: $E_0^{0/+1} = 0.049 \text{ V} \cdot \sigma_p^+ - 0.221 \text{ V}$, $r^2 = 0.925$; OMe: $E_0^{0/+1} = 0.075 \text{ V} \cdot \sigma_p^+ + 0.223 \text{ V}$, $r^2 = 0.946$; ^tBu: $E_0^{0/+1} = 0.132 \text{ V} \cdot \sigma_p^+ + 0.352 \text{ V}$, $r^2 = 0.960$; H: $E_0^{0/+1} = 0.159 \text{ V} \cdot \sigma_p^+ + 0.462 \text{ V}$, $r^2 = 0.939$; F: $E_0^{0/+1} = 0.194 \text{ V} \cdot \sigma_p^+ + 0.493 \text{ V}$, $r^2 = 0.889$).

Die Auftragungen der experimentell bestimmten Werte gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergeben für den *Hammett*-Parameter σ_p^+ überwiegend die beste Korrelation (Tabelle 3-4).^[203] Dies deutet auf eine wesentliche Beteiligung einer Resonanzstabilisierung der entstehenden positiven Ladung durch mesomere und induktive Effekte von R¹ bei der Bildung des Radikalkations hin.

Tabelle 3-4: Übersicht über die Korrelationskoeffizienten aus den Auftragungen der experimentell bestimmten ersten Redoxpotentiale der *sym-p*-bTAA **7** bei gleichem Substituenten in Position R² gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (die höchsten r^2 -Werte sind jeweils grau markiert).

R ²	$r_{\sigma_p}^2$	$r_{\sigma_p^-}^2$	$r_{\sigma_p^+}^2$	$r_{\sigma_R}^2$	$r_{\sigma_I}^2$
NMe ₂	0.957	0.617	0.925	0.882	0.308
OMe	0.934	0.462	0.946	0.823	0.356
^t Bu	0.904	0.410	0.960	0.884	0.227
H	0.870	0.364	0.939	0.866	0.201
F	0.826	0.362	0.889	0.808	0.208

Quantenchemisch berechnete Spindichteverteilungen der Radikalkationen liefern Informationen zur Delokalisierung des ungepaarten Elektronenspins, wobei die Größe der ermittelten Koeffizienten dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit widerspiegelt. Der Vergleich der quantenchemisch berechneten Spindichteverteilungen (uPBE1PBE/6-31+G**) der Radikalkationen der Derivate **7i**, **7n** und **7ac** (Abbildung 3-39) veranschaulicht, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektronenspins auf dem Stickstoffatom bei

allen Derivaten am höchsten ist. Zudem findet bei den Verbindungen **7i**⁺, **7n**⁺ und **7ac**⁺ augenscheinlich eine Delokalisierung der Spindichte über das TAA-Grundgerüst statt. Für das Radikalkation **7i**⁺ mit einer Methoxygruppe an R¹ zeigt die berechnete Spindichte eine deutlich weitreichendere Delokalisierung auch auf den Biarylteil. Die Benzonitrileinheit des Radikalkations **7ac**⁺ weist dagegen keine Spindichte auf. Donoren an R¹ bewirken folglich eine effektivere Resonanzstabilisierung positiver Ladung im oxidierten Zustand. *H. C. Brown* und *Y. Okamoto* konzipierten für solche starken Konjugationen zwischen dem Reaktionszentrum und einem elektronenschiebenden Substituenten den erweiterten Substituentenparameter σ_p^+ .^[201] Die Auftragung der ersten Redoxpotentiale gegen den *Hammett*-Parameter σ_p^+ für die konsanguine Reihe mit konstantem R² scheint daher plausibel, zumal so die wesentliche Beteiligung der Resonanzstabilisierung der positiven Ladung bei der Bildung des Radikalkations berücksichtigt wird.

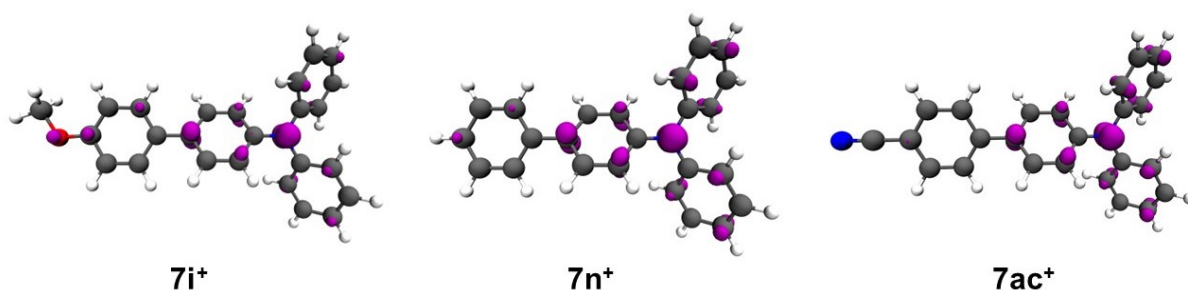


Abbildung 3-39: Spindichteverteilung der Radikalkationen **7i**⁺ (R¹ = OMe, R² = H), **7n**⁺ (R¹ = H, R² = H) und **7ac**⁺ (R¹ = CN, R² = H) (uPBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.008 a.u.).

Des Weiteren liefert die Betrachtung des reinen induktiven Effekts mit σ_I , analog zur konsanguinen Reihe mit konstantem R¹, niedrigere Korrelationskoeffizienten als diejenige des reinen Resonanzeffekts mit σ_R (Tabelle 3-4). Demzufolge wird das erste Redoxpotential stärker durch den Resonanzeffekt bestimmt. Ein Vergleich der Steigungen ρ der Korrelationen gegen σ_R in Abhängigkeit der Substituenten R¹ ($\rho = 0.096 - 0.368$) und R² ($\rho = 0.444 - 0.732$) verdeutlicht, dass bei Variation von R² der Resonanzeffekt stärker ausgeprägt ist. Der Substituent in Position R² ist demgemäß intensiver in das konjugierte π -Elektronensystem eingebunden. Der Substituent an R² befindet sich im Gegensatz zu R¹ näher am zentralen Stickstoffatom, sodass neben dem mesomeren Beitrag auch ein ausgeprägterer induktiver Einfluss auf den Redoxprozess wirkt, was die bessere Korrelation mit dem *Hammett*-Parameter σ_p erklärt.

C. G. Swain und *E. C. Lupton* zeigten, dass alle *Hammett*-Substituentenparameter letztlich zwei fundamentale elektronische Freiheitsgrade (induktiver und mesomere Effekt) besitzen.^[335] Es können somit maximal zwei Substituentenparameter voneinander unabhängig sein, da sie stets als Linearkombination dieser beiden Grundeffekte beschrieben werden können. Für die zuvor verwendeten Substituentenparameter σ_p^+ für R¹ und σ_p für R² gilt daher,

dass diese mathematisch unabhängig und nicht kollinear sind, d.h. sie lassen sich nicht durch eine lineare Beziehung der Form $\sigma_p^+ \neq a \cdot \sigma_p + b$ ausdrücken.^[335] Das erste Redoxpotential lässt sich demzufolge als abhängige Variable gegenüber diesen zwei unabhängigen Variablen in einer multilinearen *Hammett*-Beziehung erfassen (Abbildung 3-40). Der Substituentenparameter σ_p ist bei der Auftragung doppelt zu gewichten, da die Position R² aufgrund der Symmetrie durch zwei Substituenten repräsentiert wird. Aus der Auftragung ergibt sich eine Ebene, deren Regressionsgleichung mithilfe einer multiplen linearen Regression bestimmt werden kann. Die multiple lineare Regression modelliert die Beziehung zwischen der abhängigen und mehreren unabhängigen Variablen durch eine multilineare Gleichung (Gleichung 3-20), die den Einfluss jeder einzelnen Variable analog zur einfachen linearen Regression quantitativ erfasst.

$$Y = \rho_{R^1}\sigma_{R^1} + \rho_{R^2}\sigma_{R^2} + \rho_{R^3}\sigma_{R^3} + C$$

Gleichung 3-20: Allgemeine multilineare Gleichung für einer abhängigen und drei unabhängigen Variablen mit ρ = Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber dem Substituenteneffekt von R¹, R² und R³, σ = Substituentenparameter für die Substituenten R¹, R² und R³ und C = Konstante.

Gemäß Gleichung 3-20 werden die Einflüsse von R¹ und R² additiv berücksichtigt, was impliziert, dass sie sich nicht stark wechselseitig beeinflussen, da dieses einfache lineare Modell keinen Wechselwirkungstermen ($\sigma_{R^1} \cdot \sigma_{R^2}$) enthält. Die Steigungen der Korrelationsgeraden in Abbildung 3-37 weisen alle sehr ähnliche Werte auf, und die in Abbildung 3-38 zeigen ein analoges Verhalten. Daraus lässt sich schließen, dass die Substituenten in den Positionen R¹ und R² das erste Redoxpotential vermutlich näherungsweise unabhängig voneinander bestimmen.

Die höchste Korrelation der ersten Redoxpotentiale mit den *Hammett*-Parametern σ_p^+ für R¹ und σ_p für R² führt zur Gleichung 3-21, die sich anschließend weiter vereinfachen lässt, da für die *sym-p*-bTAA **7** gilt: R² = R³. Der Korrelationskoeffizient beträgt für diese Gleichung $r^2 = 0.952$.

$$E_0^{0/+1} = 0.122 \text{ V} \cdot \sigma_p^+(R^1) + 0.393 \text{ V} \cdot \sigma_p(R^2) + 0.393 \text{ V} \cdot \sigma_p(R^3) + 0.457 \text{ V} \quad | \quad R^2 = R^3$$

$$\Rightarrow E_0^{0/+1} = 0.122 \text{ V} \cdot \sigma_p^+(R^1) + 0.393 \text{ V} \cdot [2 \cdot \sigma_p(R^2)] + 0.457 \text{ V}$$

Gleichung 3-21: Multilineare Gleichung des ersten Redoxpotentials $E_0^{0/+1}$ in Abhängigkeit von den Substituentenparametern σ_p^+ für R¹ und σ_p für R² mit R² = R³ und $r^2 = 0.952$.

Rückschlüsse über die Empfindlichkeit der Redoxpotentiale gegenüber den Substituenteneffekten lassen sich aus den Reaktionskonstanten ρ erlangen, die in der multilinearen Gleichung den Steigungen entsprechen. Je höher der Betrag der Steigung, desto stärker ist der Einfluss des Substituenten auf das Redoxpotential. Gemäß Gleichung 3-21 übt der Substituent an Position R² einen stärkeren Einfluss auf die Redoxpotentiale der *sym-p*-

bTAA **7** aus, da die Steigung einen höheren Betrag aufweist. Der stärkere Einfluss lässt sich vermutlich durch die geringere Distanz des Substituenten R^2 im Vergleich zu R^1 zum Oxidationszentrum begründen.

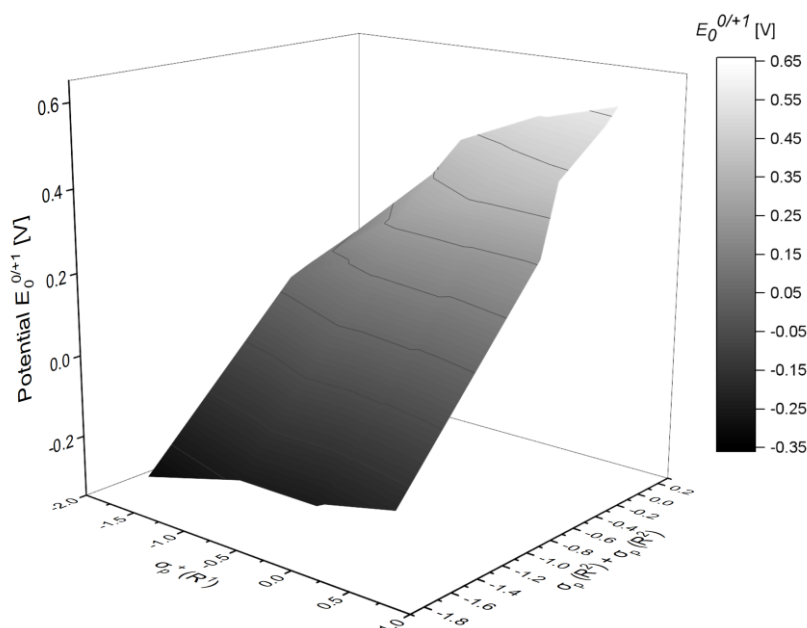


Abbildung 3-40: Korrelation der ersten Redoxpotentiale mit dem Substituentenparameter $\sigma_p^+(R^1)^{[203]}$ und $\sigma_p(R^2)^{[203]}$ ($E_0^{0/+1} = 0.122 \text{ V} \cdot \sigma_p^+(R^1) + 0.393 \text{ V} \cdot [2 \cdot \sigma_p(R^2)] + 0.457 \text{ V}$, $r^2 = 0.952$).

Die vorliegende dreidimensionale Struktur-Eigenschafts-Beziehung eröffnet aufgrund des ausgezeichneten Korrelationskoeffizienten r^2 eine schnelle und empirische Vorhersage der ersten Redoxpotentiale von *sym-p*-bTAA **7** in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster. Dies bietet die Möglichkeit für ein rationales Design maßgeschneiderter *sym-p*-bTAA **7** mit fein justierbaren elektrochemischen Eigenschaften.

Im Folgenden sollte die Gültigkeit der multilinenen Regression an den Beispielen **7ae**, **7an** und **8a**, die in der aufgestellten *Hammett*-Beziehung keine Berücksichtigung fanden, überprüft werden (Tabelle 3-5). Für die Verbindung **7ae** lässt sich nach Einsetzen der entsprechenden Substituentenparameter^[203] in die multilineare Gleichung ein Redoxpotential von 0.35 V prognostizieren. Der experimentelle Wert liegt bei 0.38 V und weicht somit um 0.03 V vom berechneten Wert ab. Für die Verbindung **7an** ergibt sich eine Abweichung zwischen dem berechneten und dem experimentellen Wert von 0.04 V. Für die unsymmetrische Verbindung **8a** ließ sich ebenfalls das Redoxpotential über die multilineare Gleichung mit einer nur geringen Abweichung von 0.03 V vorhersagen. Die berechneten Redoxpotentiale sind folglich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, was die Eignung der dreidimensionalen Struktur-Eigenschafts-Beziehung für ein rationales Design von sowohl *sym-p*-bTAA **7** als auch *unsym-p*-bTAA **8** unterstreicht.

Tabelle 3-5: Vergleich der experimentellen und berechneten Redoxpotentiale über die multilineare Gleichung ($E_0^{0/+1} = 0.122 \text{ V} \cdot \sigma_p^+(R^1) + 0.393 \text{ V} \cdot [\sigma_p(R^2) + \sigma_p(R^3)] + 0.457 \text{ V}$) für die Verbindungen **7ae**, **7an** und **8a**.

Verbindung	$\sigma_p^+(R^1)$	$\sigma_p(R^2)$	$\sigma_p(R^3)$	$E_{0,exp}^{0/+1}$	$E_{0,ber}^{0/+1}$	$\Delta E_0^{0/+1}$
7ae	-0.78 (OMe)	-0.01 (Ph)	-0.01 (Ph)	0.38 V	0.35 V	0.03 V
7an	-0.31 (Me)	0.23 (Cl)	0.23 (Cl)	0.56 V	0.60 V	0.04 V
8a	-0.78 (OMe)	0.00 (H)	0.06 (F)	0.42 V	0.39 V	0.03 V

Die Vorhersage von Redoxpotentialen ist besonders hilfreich, um die elektronischen Eigenschaften von TAA für bestimmte Anwendungen, wie zum Beispiel für die Organische Photovoltaik zu analysieren und gezielt neue, effizientere Verbindungen zu synthetisieren.^[48, 250, 257, 271] Neben den zuvor für die Vorhersage verwendeten Substituentenparametern^[203] können auch mithilfe quantenchemischer Berechnungen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt werden. Die theoretische Bestimmung von Redoxpotentialen gegen Vakuum $E_{0,ber,vak}^{0/+1}$ kann durch die Ermittlung der freien Reaktionsenthalpie in Lösung erfolgen. Für sehr große Molekülstrukturen sind solche Berechnungsmethoden, basierend auf einem thermodynamischen Kreisprozess, jedoch durch einen enormen Rechenaufwand limitiert.^[70]

Lineare Korrelationen zwischen DFT-berechneten HOMO-Energien, die sich aus den Molekülstrukturen ableiten lassen, und den experimentell ermittelten Redoxpotentialen sind dagegen mit einem geringen Rechenaufwand verbunden.^[336-337] Dieses theoretische Modell liefert für die ausgewählten *sym-p*-bTAA **7** eine sehr gute Korrelation mit einem Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0.987$ (Abbildung 3-41). Hierbei wurden für die quantenchemischen Berechnungen die *sym-p*-bTAA **7** mit Phenylsubstituenten ($R^1 = \text{H}$, **7k-o** und $R^2 = \text{H}$, **7d**, **7i**, **7s**, **7x**, **7ac**) herangezogen. Die Korrelation der DFT-berechneten HOMO-Energien mit den experimentell ermittelten ersten Redoxpotentialen führt zur Gleichung 3-22, mit der exemplarisch das erste Redoxpotential der Verbindung **7an** vorhergesagt werden soll. Für **7an** ließ sich eine HOMO-Energie von -5.57 eV berechnen (PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2). Durch Einsetzen in Gleichung 3-22 resultiert ein erstes Redoxpotential von $E_{0,berechnet}^{0/+1} = 0.59 \text{ V}$, das um 0.03 V vom experimentell bestimmten Wert ($E_{0,experimentell}^{0/+1} = 0.56 \text{ V}$) abweicht.

$$E_0^{0/+1} = -1.081 \text{ V/eV} \cdot E_{HOMO} - 5.428 \text{ V}$$

Gleichung 3-22: Lineare Gleichung des ersten Redoxpotentials in Abhängigkeit von den DFT-berechneten HOMO-Energien mit $r^2 = 0.987$.

Für die übrigen *sym-p*-bTAA **7** lassen sich ebenfalls HOMO-Energien berechnen und in die bestehende Korrelation einfügen, was die Genauigkeit des theoretischen Vorhersagemodells weiter verbessern kann. Die hohe Korrelation ($r^2 = 0.987$) sowie die geringe Abweichung zwischen Vorhersage und experimentellem Ergebnis für die Verbindung **7an** bestätigen

bereits die Zuverlässigkeit der vorliegenden theoretischen Struktur-Eigenschafts-Beziehung, obwohl nur die *sym-p*-bTAA **7** mit Phenylsubstituenten berücksichtigt wurden (Abbildung 3-41). Diese Beziehung stellt somit eine alternative Methode zu den zuvor gezeigten Korrelationen dar und bietet ebenfalls die Möglichkeit eines rationalen Designs maßgeschneiderter *sym-p*-bTAA **7** mit gezielt einstellbaren elektrochemischen Eigenschaften. Der Ansatz bietet insbesondere dann eine sinnvolle Alternative, wenn für bestimmte Substituenten keine *Hammett*-Parameter verfügbar sind, da er dennoch eine quantitative Einschätzung substituentenabhängiger Effekte ermöglicht.

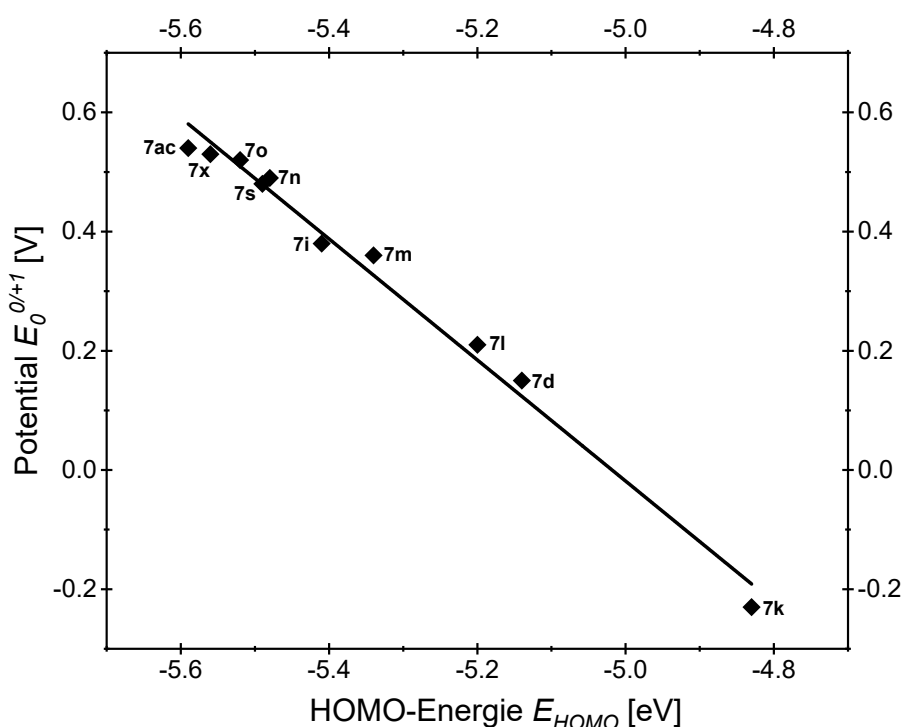
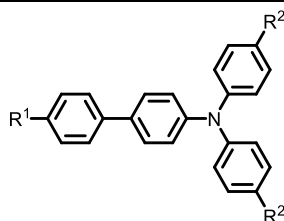


Abbildung 3-41: Korrelation der ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ mit den quantenchemisch berechneten HOMO-Energien E_{HOMO} der *sym-p*-bTAA **7** mit Phenylsubstituenten ($R^1 = \text{H: } \mathbf{7k-o}$ und $R^2 = \text{H: } \mathbf{7d, 7i, 7s, 7x, 7ac}$, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2 , $E_0^{0/+1} = -1.081 \text{ V/eV} \cdot E_{HOMO} - 5.428 \text{ V}$, $r^2 = 0.987$).

3.3.2.4 Photophysikalische Eigenschaften der *sym-p*-bTAA **7**

3.3.2.4.1 Stationäre Spektroskopie der *sym-p*-bTAA **7**

TAA verfügen wegen ihrer besonderen symmetrischen, propellerförmigen Struktur und der Fähigkeit zur π - π -Stapelung,^[75, 272-273] über ausgezeichnete photophysikalische Eigenschaften.^[274] Neben dem Grundzustand der *sym-p*-bTAA **7** sollten daher ebenfalls die angeregten Zustände mittels stationärer UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht werden. Es ließen sich die jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die damit verbundenen molaren Absorptionskoeffizienten ϵ , die *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ sowie die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F ermitteln (Tabelle 3-6).

Tabelle 3-6: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ und im Festkörper $\lambda_{max,Em(s)}$ mit absoluter Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) der *para*-substituierten *sym-p*-bTAA **7**.


Verbin- dung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c] / $\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]	$\lambda_{max,Em(s)}$ [nm] ^[e] (Φ_F) ^[f]
7a	NMe ₂	NMe ₂	331 (35000)	496 (0.01)/10000	-
7b	NMe ₂	OMe	300 (sh, 31300), 336 (44600)	467 (0.09)/8400	419 (0.09)
7c	NMe ₂	^t Bu	336 (44400)	442 (0.15)/7100	437 (0.15)
7d	NMe ₂	H	333 (38600)	430 (0.98)/6800	427 (0.07)
7e	NMe ₂	F	333 (30700)	420 (0.09)/6200	446 (0.04)
7f	OMe	NMe ₂	263 (33400), 325 (42300)	522 (0.27)/11600	465 (0.14)
7g	OMe	OMe	254 (15300), 326 (31700)	433 (0.53)/7600	410 (0.07)
7h	OMe	^t Bu	254 (17100), 319 (35300)	408 (0.92)/6800	422 (0.05)
7i	OMe	H	254 (17600), 318 (39800)	390 (0.54)/5800	410 (0.09)
7j	OMe	F	255 (18000), 319 (42200)	384 (0.11)/5300	423 (0.12)
7k	H	NMe ₂	241 (34000), 319 (31700)	533 (0.51)/12600	467 (0.17)
7l	H	OMe	308 (sh, 22000), 328 (24400)	450 (0.60)/8300	393 (0.15)
7m	H	^t Bu	239 (16300), 329 (26200)	424 (0.47)/6800	427 (0.23)
7n	H	H	238 (17500), 320 (27600)	404 (0.54)/6500	413 (0.08)
7o	H	F	237 (12400), 319 (23900)	402 (0.17)/6400	408 (0.19)
7p	F	NMe ₂	259 (22500), 319 (29800)	527 (0.10)/12400	461 (0.14)
7q	F	OMe	325 (22500)	447 (0.40)/8400	415 (0.05)
7r	F	^t Bu	241 (14600), 315 (24400)	419 (0.43)/7900	423 (0.17)
7s	F	H	239 (16400), 316 (27500)	401 (0.48)/6700	423 (0.15)
7t	F	F	236 (13300), 319 (25800)	398 (0.21)/6200	413 (0.25)
7u	CF ₃	NMe ₂	262 (23300), 308 (23900), 358 (25200)	601 (0.32)/11400	525 (0.29)
7v	CF ₃	OMe	308 (sh, 26100), 344 (40600)	494 (0.91)/8800	424 (0.55)
7w	CF ₃	^t Bu	241 (19900), 293 (22200), 347 (29800)	460 (0.67)/7100	480 (0.70)
7x	CF ₃	H	240 (22800), 308 (sh, 24300), 342 (32800)	436 (0.20)/6300	517 (0.56)
7y	CF ₃	F	241 (14200), 303 (sh, 16400), 335 (24800)	434 (0.66)/6800	447 (0.25)
7z	CN	NMe ₂	237 (25400), 292 (28500), 379 (25000)	696 (0.01)/12000	537 (0.29)
7aa	CN	OMe	256 (19600), 288 (sh, 15331), 366 (30800)	551 (0.36)/9200	461 (0.37)
7ab	CN	^t Bu	253 (18900), 299 (15400), 367 (28200)	500 (0.64)/7200	420 (0.69)
7ac	CN	H	249 (20400), 301 (14800), 360 (29900)	478 (0.60)/6800	472 (0.92)
7ad	CN	F	249 (18900), 296 (12700), 354 (29800)	477 (0.62)/7300	438 (0.44)
7ae	OMe	Ph	250 (37000), 343 (56800)	419 (0.57)/7300	459 (0.05)
7an	Me	Cl	247 (16100), 319 (37000)	384 (0.08)/5300	437 (0.03)
7ao	CH=CH ₂	F	276 (sh, 17900), 304 (sh, 20000), 339 (30300)	429 (0.83)/6200	472 (0.40)

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$. ^[e] aufgenommen bei $T = 293$ K. ^[f] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F , aufgenommen bei $T = 293$ K.

Abgesehen von den Verbindungen **7a**, **7c–e**, und **7q** zeigen die *para*-substituierten *sym-p*-bTAA **7b**, **7f–p**, **7r–ae** und **7an–ao** in Dichlormethan zwei Absorptionsbanden im UV-Bereich der entsprechenden Absorptionsspektren zwischen 236 und 308 nm sowie zwischen 315 und 379 nm. Die Lösungen erscheinen entsprechend farblos, da oberhalb von 380 nm keine weiteren Absorptionen auftreten. Die molaren Absorptionskoeffizienten ϵ befinden sich im Bereich von 12400 bis 56800 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Position der Absorptionsbanden wird durch das Substitutionsmuster beeinflusst (Abbildung 3-42 und Abbildung 3-45). Das längstwellige Absorptionsmaximum in Lösung lässt sich jedoch nur durch die elektronische Natur der Substituenten in *para*-Position R^1 der Biaryleinheit einstellen.

In Abhängigkeit vom Substituenten decken die *para*-substituierten *sym-p*-bTAA **7** darüber hinaus bei photonischer Anregung mit Fluoreszenzmaxima zwischen 384 bis 696 nm den gesamten blauen bis roten Spektralbereich ab. Die Verbindungen **7b–ae** und **7an–ao** emittieren zudem im festen Zustand mit Emissionsmaxima zwischen 393 und 537 nm. Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute aller *para*-substituierten *sym-p*-bTAA **7** erreicht Werte bis zu 98 % in Dichlormethan und 92 % im Festkörper (Tabelle 3-6). Das Emissionsmaximum in Lösung lässt sich durch die elektronische Natur der Substituenten sowohl in der *para*-Position R^1 als auch R^2 der Arylringe einstellen.

Zunächst soll die Abhängigkeit der elektronischen Effekte in den konsanguinen Reihen mit konstantem Substituenten in Position R^1 und variierenden Substituenten in Position R^2 detailliert herausgestellt werden (Abbildung 3-42). Der Substituent in Position R^2 beeinflusst die Lage der längstwelligen Absorptionsbanden kaum, wodurch sich keine Korrelation der experimentell bestimmten Absorptionsmaxima mit den *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ableiten lässt. Möglicherweise resultieren die Absorptionsbanden aus der Überlappung mehrerer Übergänge, sodass eine individuelle Verschiebung der vertikalen Anregungen durch Substituenteneffekte von R^2 im experimentellen Spektrum nicht eindeutig erkennbar ist. Das könnte darauf zurückzuführen sein, dass R^2 einen geringen Einfluss auf die Absorption nimmt und diese somit durch spektrale Überlagerungen maskiert wird. Genauere Einblicke in die zugrunde liegenden Zusammenhänge sollen im Folgenden durch quantenchemische Rechnungen in Kapitel 3.3.2.5 gewonnen werden.

Die Emissionsmaxima verschieben sich dagegen mit abnehmendem Donorcharakter des Substituenten in Position R^2 hypsochrom, von 552 (**7f**) nach 384 nm (**7j**). Dieser elektronische Substituenteneffekt ließ sich für eine Auftragung der experimentell bestimmten Emissionsmaxima gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I nutzen (Abbildung 3-43, **A**). Die beste Korrelation wird hierbei mit dem erweiterten *Hammett*-Parameter σ_p^+ erhalten (Tabelle 3-7).^[203] Dies indiziert eine Mesomeriestabilisierung des LUMO im schwingungsentspannten S_1 -Zustand durch elektronenschiebende Gruppen. Im Gegensatz dazu bedingen elektronenziehende Gruppen eine Destabilisierung des LUMO, indem sie

dessen Energie anheben. Die Emissionsmaxima verschieben sich entsprechend mit abnehmendem Donorcharakter von R^2 hypsochrom. Dies resultiert folglich in einer positiven Korrelation, da die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^+ , zunimmt.

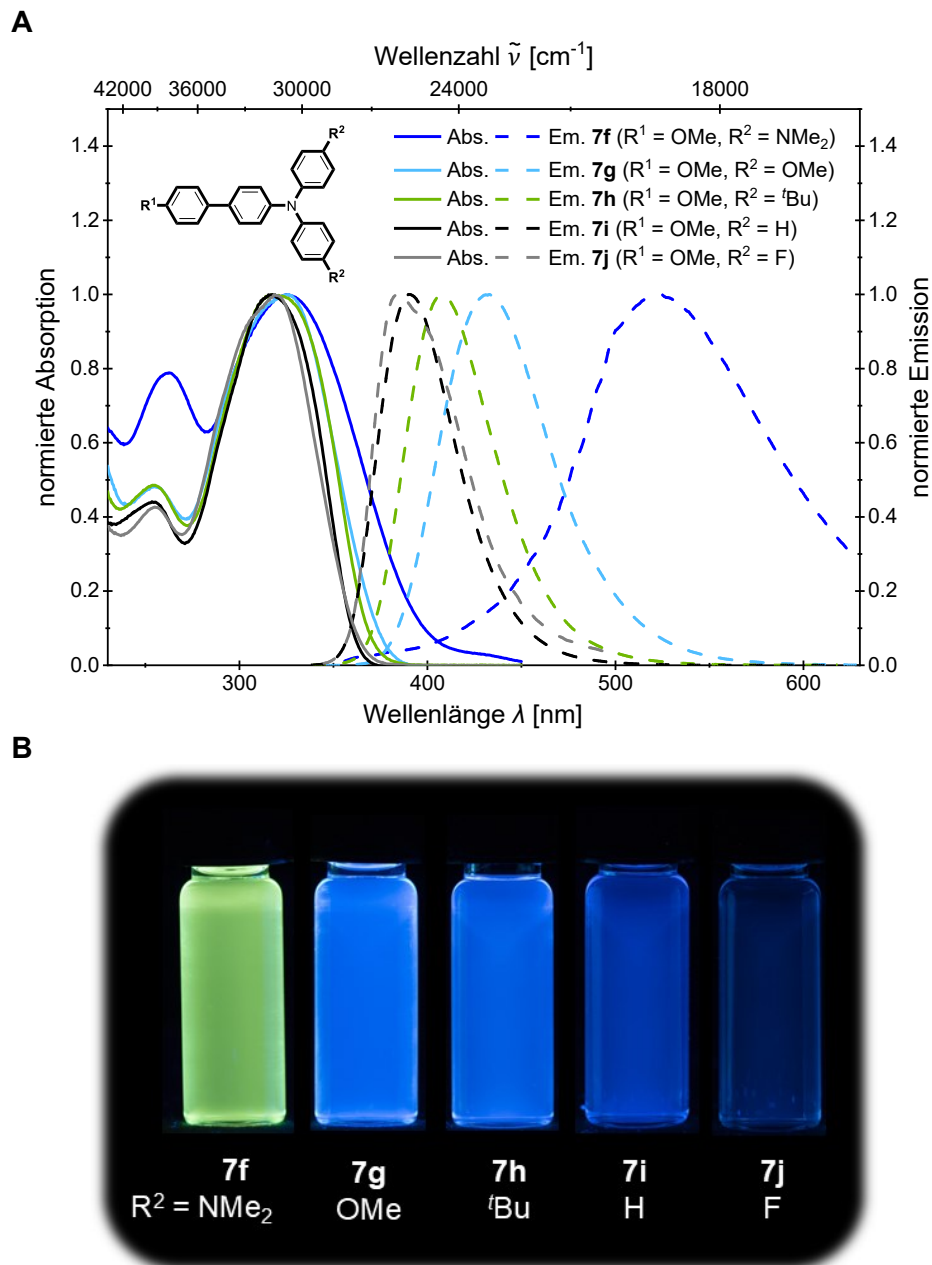


Abbildung 3-42: Vergleich **(A)** der normierten Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) und **(B)** des optischen Farbeindrucks (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) der *sym-p*-bTAA **7f–j** mit konstantem Substitutionsmuster an Position R^1 .

Da die Absorptionsmaxima kaum durch den elektronischen Charakter der Substituenten beeinflusst werden, zeigt die Auftragung der *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ebenfalls die höchste Korrelation mit σ_p^+ (Abbildung 3-43, **B**).^[203]

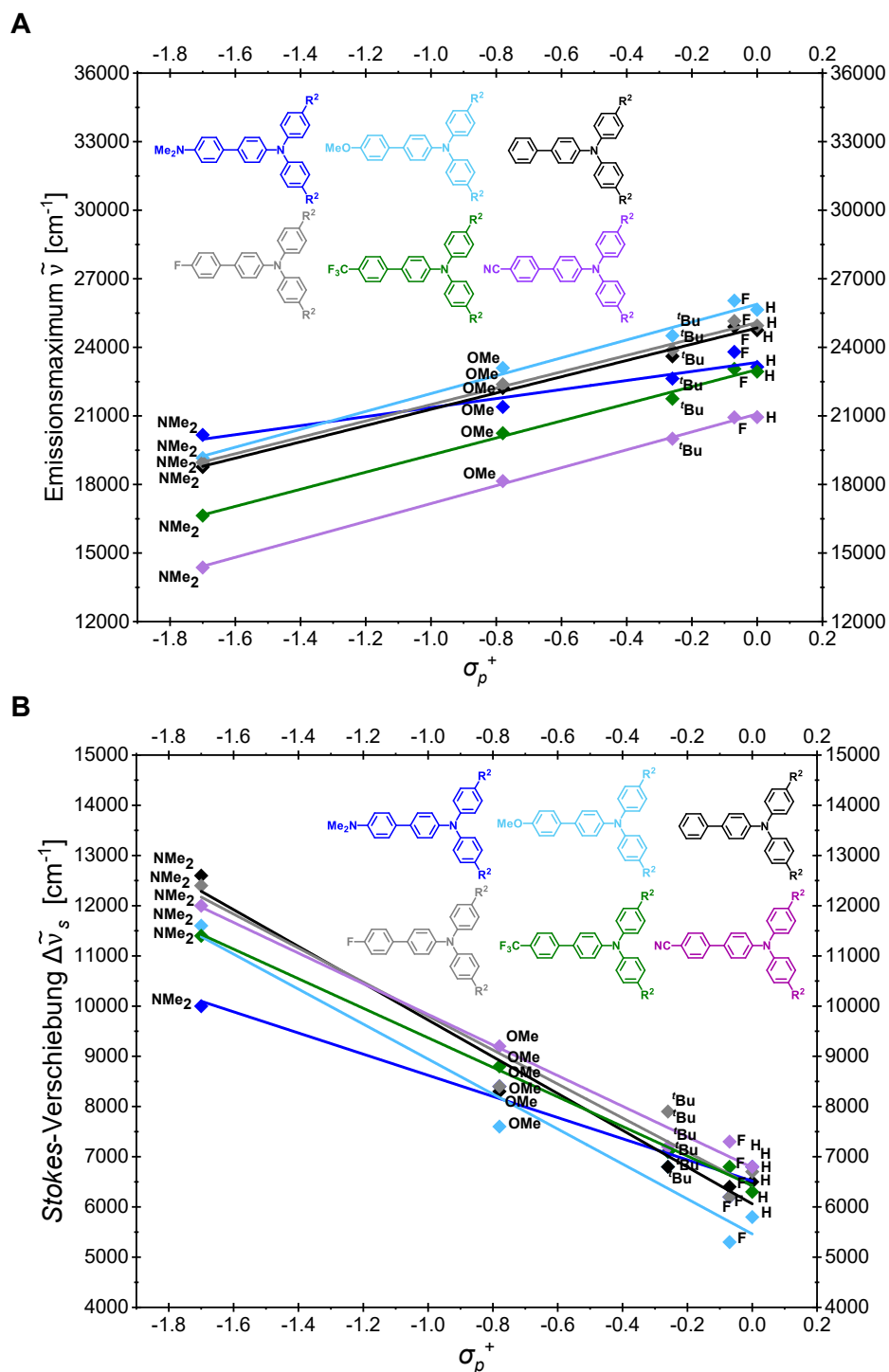


Abbildung 3-43: Korrelationen **(A)** der Emissionsmaxima (NMe_2 : $\tilde{\nu}_{\text{max,Em}} = 1976 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 23338 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.925$; OMe : $\tilde{\nu}_{\text{max,Em}} = 3911 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 25887 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.986$; H : $\tilde{\nu}_{\text{max,Em}} = 3563 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 24850 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.991$; F : $\tilde{\nu}_{\text{max,Em}} = 3586 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 25081 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.992$; CF_3 : $\tilde{\nu}_{\text{max,Em}} = 3741 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 23026 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.993$; CN : $\tilde{\nu}_{\text{max,Em}} = 3920 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 21083 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.998$) und **(B)** der Stokes-Verschiebung (NMe_2 : $\Delta\tilde{\nu}_s = -2106 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 6516 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.960$; OMe : $\Delta\tilde{\nu}_s = -3482 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 5462 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.966$; H : $\Delta\tilde{\nu}_s = -3662 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 6062 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.974$; F : $\Delta\tilde{\nu}_s = -3384 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 6418 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.999$; CF_3 : $\Delta\tilde{\nu}_s = -2943 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 6426 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.997$; CN : $\Delta\tilde{\nu}_s = -3050 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 6786 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.987$) mit dem Substituentenparameter $\sigma_p^{+[203]}$ der *sym-p*-bTAA **7** bei konstantem Substituent in Position R^2 .

Elektronenschiebende Gruppen an R^2 begünstigen folglich die molekulare Relaxation und strukturelle Änderungen im angeregten Zustand, während elektronenziehende Gruppen diesen Prozessen entgegenwirken. Es wird dadurch vermutlich der Energieunterschied

zwischen dem schwingungsangeregten und dem schwingungsentspannten S_1 -Zustand durch Akzeptoren reduziert, was eine geringere *Stokes*-Verschiebung zur Folge hat. Dies erklärt die negative Steigung der Korrelation, da die *Stokes*-Verschiebung mit zunehmendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^+ , abnimmt.

Für die Korrelationen mit dem Methoxysubstituenten in Position R¹ ergeben sich geringfügig größere Korrelationskoeffizienten mit dem ursprünglichen *Hammett*-Parameter σ_p (Tabelle 3-7). Der Methoxysubstituent besitzt einen ausgeprägten induktiven und mesomeren Effekt, dessen Einfluss im angeregten Zustand im Vergleich zu den anderen Substituenten möglicherweise anders gewichtet ist, sodass eine bessere Beschreibung mit σ_p als mit σ_p^+ erzielt wird.^[203] Die Steigung der Korrelation mit σ_p liegt ebenfalls höher für die konsanguine Reihe mit konstantem Methoxysubstituenten an R¹, was ebenso die Sensitivität gegenüber σ_p verdeutlicht.

Allgemein liefert die Betrachtung des reinen induktiven Effekts mit σ_I und des reinen Resonanzeffekts mit σ_R für die konsanguine Reihe mit konstantem R¹ niedrigere Korrelationskoeffizienten r^2 sowohl für die Auftragung der Emissionsmaxima als auch für die der *Stokes*-Verschiebung (Tabelle 3-7), was auf einen dominierenden Einfluss des Resonanzeffekts hinweist.

Tabelle 3-7: Übersicht über die Korrelationskoeffizienten aus den Auftragungen der experimentell bestimmten Emissionsmaxima und *Stokes*-Verschiebungen der *sym-p*-bTAA **7** bei gleichem Substituenten in Position R¹ gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (die höchsten r^2 -Werte sind jeweils grau markiert).

R ¹	$r_{\sigma_p}^2$		$r_{\sigma_p^-}^2$		$r_{\sigma_p^+}^2$		$r_{\sigma_R}^2$		$r_{\sigma_I}^2$	
	$\lambda_{max,Em}$	$\Delta\tilde{\nu}_s$	$\lambda_{max,Em}$	$\Delta\tilde{\nu}_s$	$\lambda_{max,Em}$	$\Delta\tilde{\nu}_s$	$\lambda_{max,Em}$	$\Delta\tilde{\nu}_s$	$\lambda_{max,Em}$	$\Delta\tilde{\nu}_s$
NMe ₂	0.906	0.934	0.380	0.294	0.925	0.960	0.678	0.640	0.016	0.009
OMe	0.988	0.996	0.212	0.157	0.986	0.966	0.783	0.748	0.007	0.017
H	0.983	0.952	0.230	0.115	0.991	0.974	0.807	0.824	0.003	0.001
F	0.980	0.953	0.235	0.155	0.992	0.999	0.807	0.725	0.003	0.025
CF ₃	0.981	0.930	0.232	0.245	0.993	0.997	0.813	0.904	0.002	0.008
CN	0.967	0.904	0.216	0.203	0.998	0.987	0.841	0.913	0.001	0.015

Die Auftragungen der absoluten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergaben keine signifikanten Korrelationen, sodass Φ_F vermutlich nicht ausschließlich durch einfache elektronische Substituenteneffekte beschrieben werden kann.^[203] Allerdings bewirkt der starke Dimethylaminodonor in Position R² tendenziell eine Verringerung der Φ_F .

Die Lage der Festkörperemissionsmaxima der konsanguinen Reihen mit konstantem Substituenten in Position R¹ weist zwar eine Substituentenabhängigkeit auf (Abbildung 3-44), jedoch ergeben die Auftragungen gegen die *Hammett*-Parameter keine signifikante Korrelation. Die größte Abweichung tritt hierbei für die Verbindung mit dem Methoxydonor in Position R¹ auf, da deren Festkörperemissionsbande stark hypsochrom verschoben ist. Im Gegensatz dazu zeigt die Verbindung mit dem Dimethylaminodonor eine bathochrome

Verschiebung. Möglicherweise dominieren im Festkörper intermolekulare Wechselwirkungen die Emission stärker als reine elektronische Substituenteneffekte. Die molekulare Packung bestimmt dabei Art und Stärke dieser Wechselwirkungen und beeinflusst dadurch die elektronischen Zustände und somit die Emissionseigenschaften.^[338]

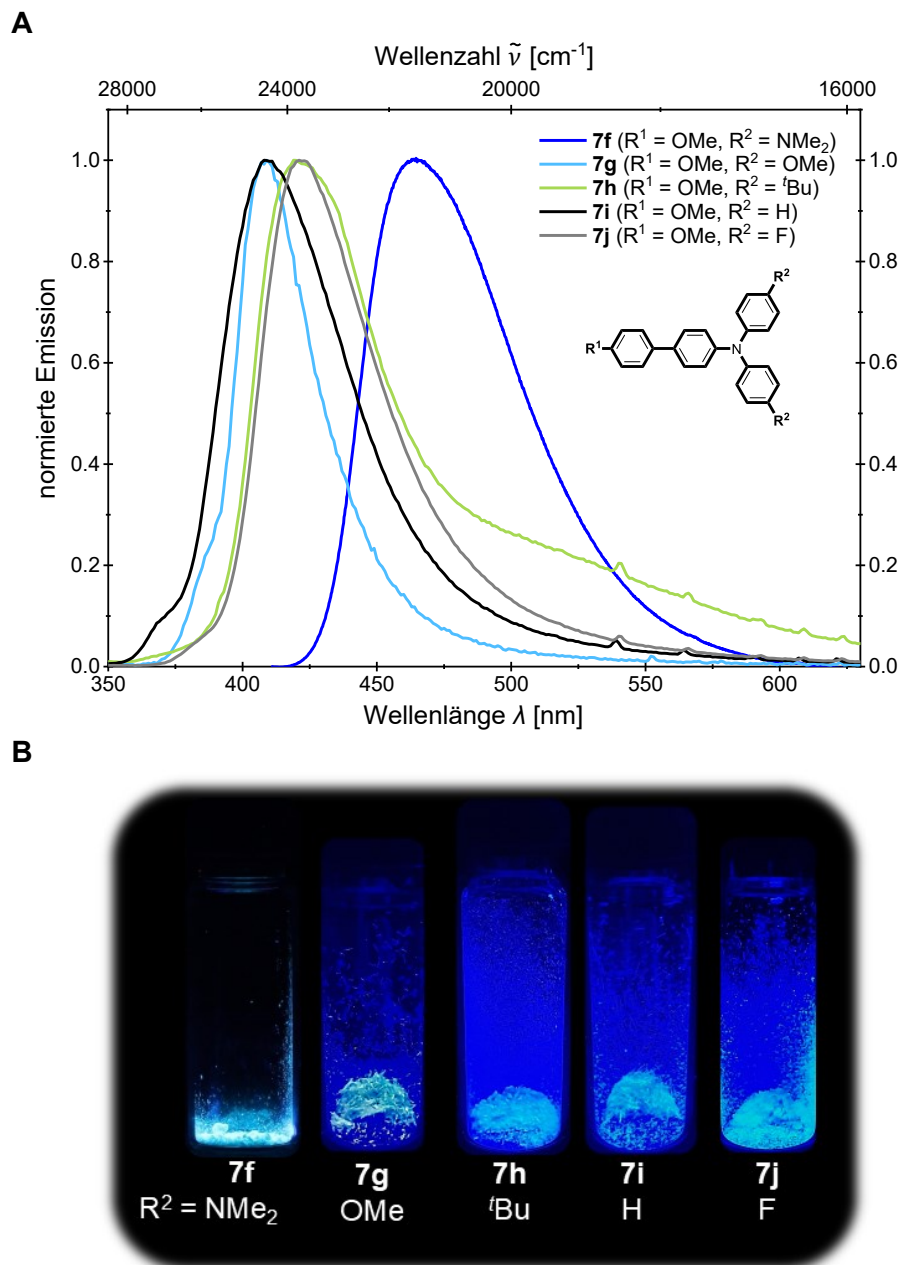


Abbildung 3-44: Vergleich (A) der normierten Festkörperemissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293 \text{ K}$) und (B) des optischen Farbeindrucks (aufgenommen bei $T = 293 \text{ K}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) der Festkörper der *sym-p*-bTAA **7f–j** mit konstantem Substitutionsmuster an Position R^1 .

Die Festkörperemission ist im Vergleich zu der Emission in Lösung überwiegend hypsochrom verschoben. Dies lässt sich auf die eingeschränkte Molekülbeweglichkeit im Festkörper zurückführen, wodurch eine vollständige Relaxation wie in Lösung verhindert wird, was zu einer Emission höherer Energie führt. Die eingeschränkte Molekülbeweglichkeit erschwert zudem auch strahlungslose Zerfallswege und begünstigt effizientere Strahlungsprozesse,

wodurch die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F im Festkörper teilweise höher liegt als in Lösung. Oftmals fällt Φ_F jedoch niedriger aus als in Lösung, da es im Festkörper zur Reabsorption von Photonen kommen kann, die sich häufig nicht mehr in fluoreszierende Photonen umwandeln und so Φ_F reduzieren.^[339]

Es soll darüber hinaus die Abhängigkeit der elektronischen Effekte in den konsanguinen Reihen mit konstantem Substituenten in Position R^2 und variierenden Substituenten in Position R^1 detailliert analysiert und herausgearbeitet werden (Abbildung 3-45).

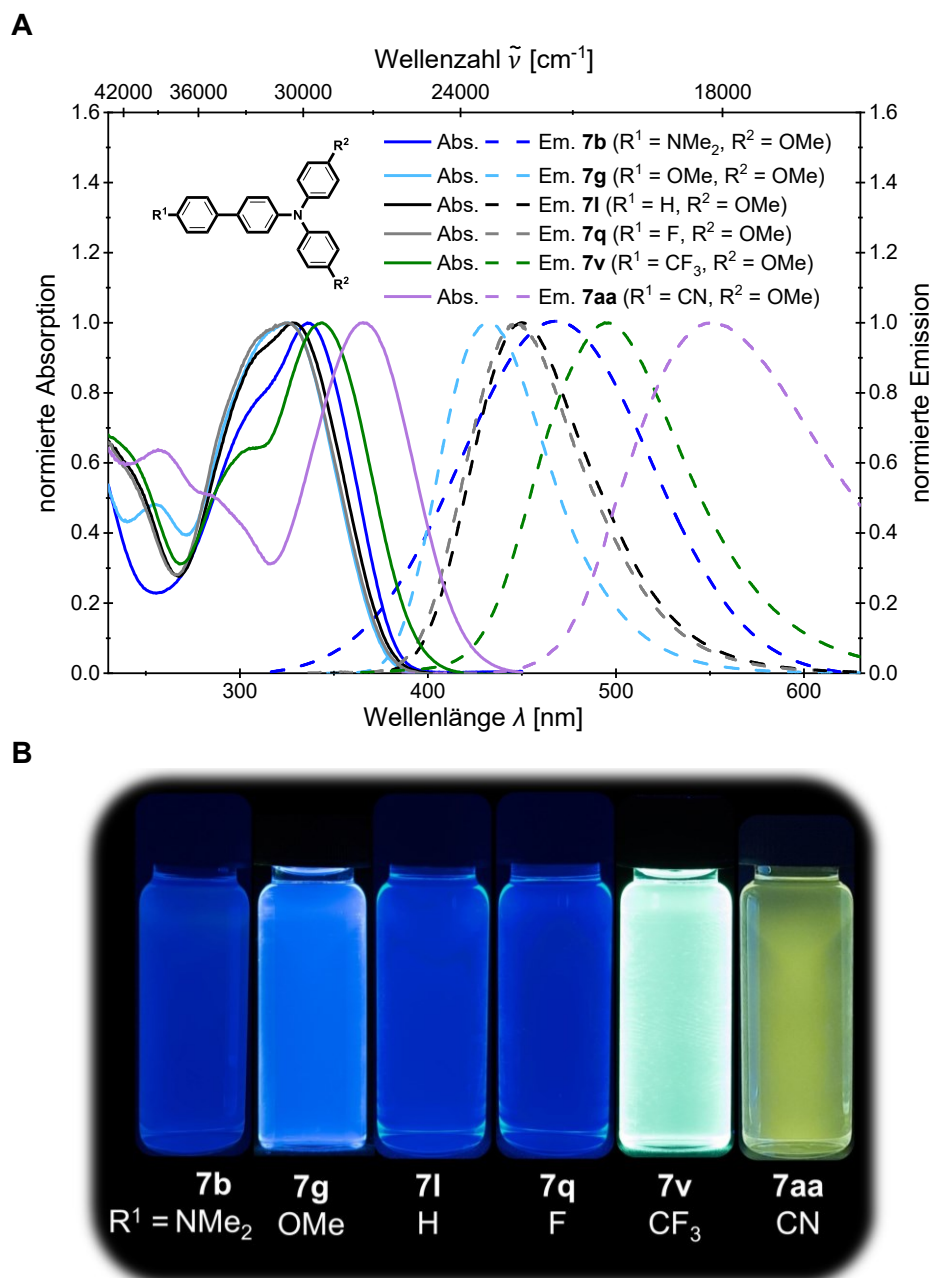


Abbildung 3-45: Vergleich (A) der normierten Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) und (B) des optischen Farbeindrucks (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) der *sym-p*-bTAA **7b**, **7g**, **7l**, **7q**, **7v** und **7aa** mit konstantem Substitutionsmuster an Position R^2 .

Für diese Reihe lässt sich im Gegensatz zur konsanguinen Reihe mit variierenden Substituenten in Position R² eine signifikante Abhängigkeit der längstwelligsten Absorptionsbande vom Substituenten R¹ beobachten. Mit abnehmendem Donorcharakter des Substituenten in Position R¹ verschiebt sich das längstwellige Absorptionsmaximum bathochrom von 326 (**7g**) nach 336 nm (**7aa**). Bemerkenswerterweise weichen hier die Absorptionsmaxima der Verbindungen **7a–e** mit einem Dimethylaminorest an Position R¹ systematisch von diesem Verhalten ab und wurden daher für die weitere Analyse der Absorption nicht berücksichtigt. Für die Auftragung der experimentellen längstwelligsten Absorptionsmaxima gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (Abbildung 3-46, **A**) ergibt sich für σ_p^- die höchste Korrelation (Tabelle 3-8).^[203] Dies lässt eine Mesomeriestabilisierung durch elektronenziehende Gruppen annehmen, die eine Annäherung der Energieniveaus von S₀- und S₁^{*}-Zustand bewirken (*vide infra*). Infolgedessen verschieben sich die längstwelligsten Absorptionsmaxima mit abnehmendem Donorcharakter von R¹ bathochrom und es resultiert eine negative Korrelation, da die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^- , abnimmt. Die negative Steigung der Regressionsgerade lässt darauf schließen, dass im S₀-Zustand am Absorptionszentrum eine geringere π -Elektronendichte vorliegt als im S₁^{*}-Zustand. Nach C. Reichardt ist dasjenige Atom im Molekülgerüst das „Absorptionszentrum“, an dem sich die durch den Substituenten R verursachte Änderung im π -Elektronensystem zeigt.^[340]

Für die konsanguinen Reihen mit variierenden Substituenten in Position R¹ zeigt sich darüber hinaus ein umgekehrtes Emissionsverhalten im Vergleich zur Reihe mit variierendem R², denn mit abnehmendem Donorcharakter des Substituenten R¹ verschiebt sich das Emissionsmaximum bathochrom von 433 (**7g**) nach 551 nm (**7aa**). Die Emissionsmaxima der Verbindungen **7a–e** mit einer Dimethylaminofunktionalität an Position R¹ weichen ebenfalls systematisch von diesem Verhalten ab und wurden daher für die weitere Analyse der Emission nicht berücksichtigt. Die elektronischen Effekte des Substituenten in Position R¹ ermöglichen eine Korrelation der experimentell bestimmten Emissionsmaxima gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (Abbildung 3-46, **B**). Die höchste Korrelation wird hierbei mit dem erweiterten *Hammett*-Parameter σ_p^- erhalten und somit eine LFER bestätigt (Tabelle 3-8).^[203] Dies deutet auf eine Mesomeriestabilisierung des LUMO im schwingungsentspannten S₁-Zustand durch elektronenziehende Gruppen hin. Im Gegensatz dazu destabilisieren elektronenschiebende Gruppen das LUMO, indem sie dessen Energie möglicherweise anheben. Die Emissionsmaxima verschieben sich dadurch mit abnehmendem Donorcharakter von R¹ bathochrom. Es ergibt sich somit eine negative Korrelation, da die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^- , sinkt.

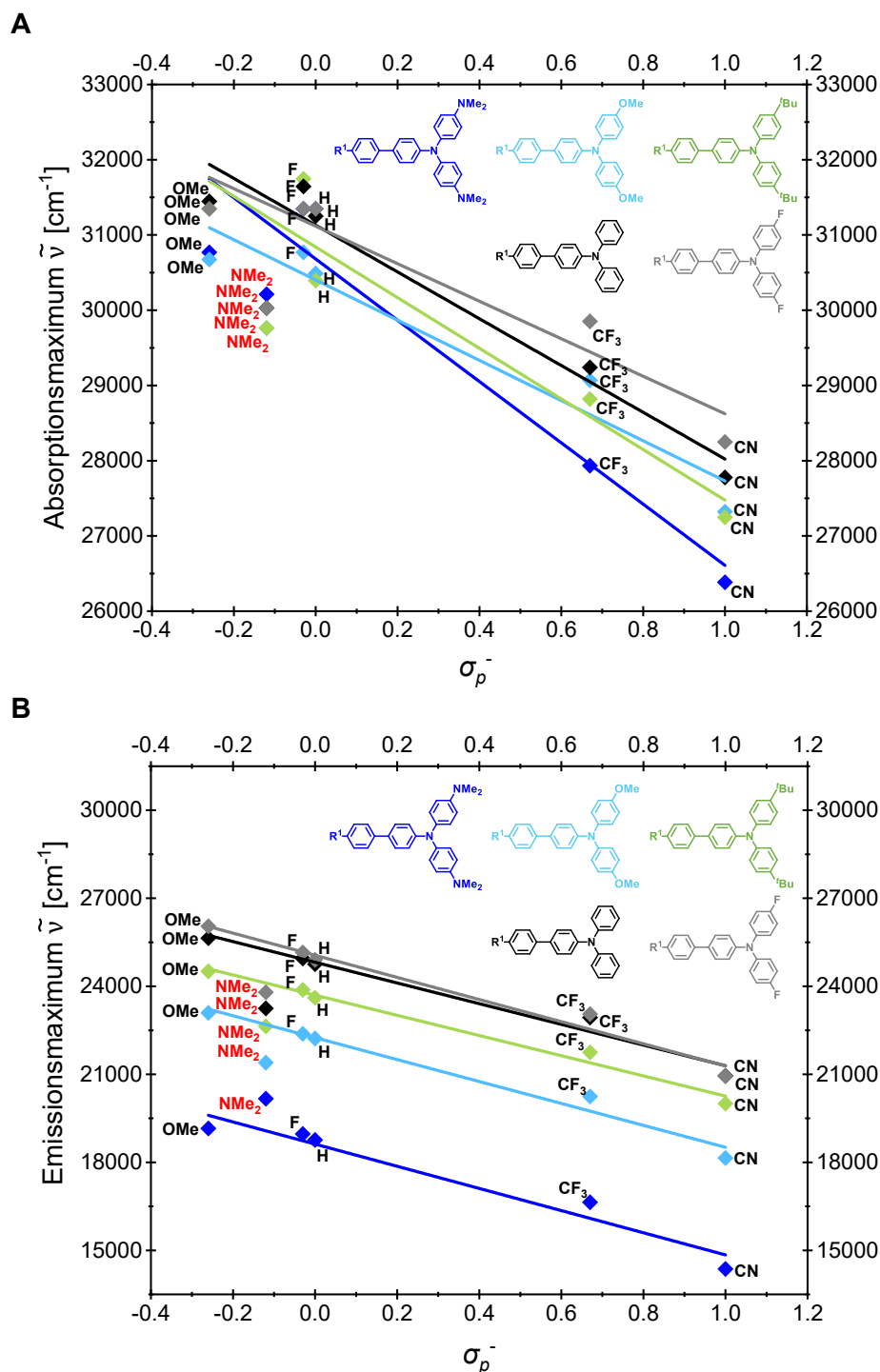


Abbildung 3-46: Korrelationen (A) der längstwelligen Absorptionsmaxima (NMe_2 : $\tilde{\nu}_{\text{max,Abs}} = -4072 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 30680 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.916$; OMe : $\tilde{\nu}_{\text{max,Abs}} = -2672 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 30402 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.927$; ^tBu : $\tilde{\nu}_{\text{max,Abs}} = -3364 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 30840 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.922$; H : $\tilde{\nu}_{\text{max,Abs}} = -3108 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 31130 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.954$; F : $\tilde{\nu}_{\text{max,Abs}} = -2493 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 31116 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.927$) und (B) der Emissionsmaxima (NMe_2 : $\tilde{\nu}_{\text{max,Em}} = -3777 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 18621 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.953$; OMe : $\tilde{\nu}_{\text{max,Em}} = -3735 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 22249 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.976$; ^tBu : $\tilde{\nu}_{\text{max,Em}} = -3441 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 23698 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.984$; H : $\tilde{\nu}_{\text{max,Em}} = -3527 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 24818 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.975$; F : $\tilde{\nu}_{\text{max,Em}} = -3771 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 25057 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.975$) mit dem Substituentenparameter σ_p^- ^[203] der *sym-p*-bTAA 7 bei konstantem Substituent in Position R².

In Abbildung 3-47 sind die normierten Absorptions- und Emissionsspektren gegen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ aufgetragen, wodurch die spektralen Breiten der Banden präziser wiedergegeben werden, da die Wellenzahl linear mit der Energie skaliert. Aus dieser

Darstellung lässt sich annehmen, dass die Absorptions- und Emissionsmaxima im Gegensatz zum Rest an R² in ähnlichem Maße von der elektronischen Natur der funktionellen Gruppe in Position R¹ beeinflusst werden.

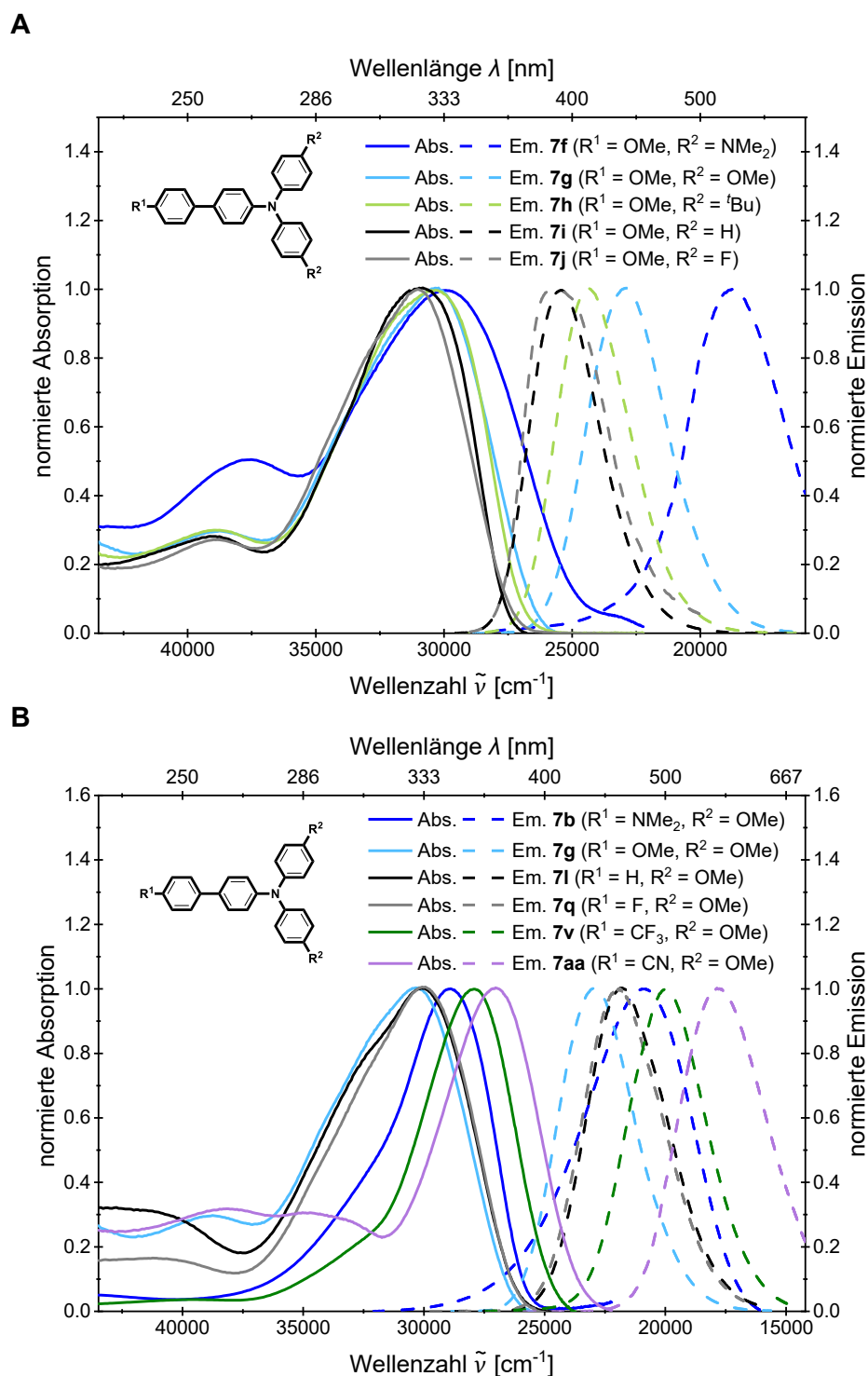


Abbildung 3-47: Vergleich der normierten Absorptions- (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M (gestrichelte Linien) aufgetragen gegen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (A) der *sym-p*-bTAA **7f-j** mit konstantem Substituenten in Position R¹ und (B) der *sym-p*-bTAA **7b**, **7g**, **7i**, **7q**, **7v** und **7aa** mit konstantem Substituenten in Position R².

Die Korrelationen der längstwelligsten Absorptionsmaxima sowie die der Emissionsmaxima in Abbildung 3-46 weisen jeweils ähnliche Steigungen auf, was ebenfalls auf einen

vergleichbaren Einfluss des Substituenten in Position R¹ auf Absorption und Emission hinweist. Bei einem solchen Einfluss sollte die *Stokes*-Verschiebung annähernd konstant bleiben und kaum durch Substituenteneffekte von R¹ variieren. Es sind dennoch Veränderungen der *Stokes*-Verschiebung messbar, die jedoch nicht mit den *Hammett*-Parametern σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I korrelieren. Die Veränderungen lassen sich somit wahrscheinlich nicht direkt auf induktive und mesomere Effekte der Substituenten in Position R¹ zurückführen. Da jede Verbindung sowohl an R¹ als auch an R² funktionelle Gruppen trägt und die Position R² aus Symmetriegründen durch zwei Substituenten repräsentiert wird, könnte R² einen ausgeprägteren Einfluss auf die *Stokes*-Verschiebung ausüben. Die Auftragungen in Abbildung 3-43 der *Stokes*-Verschiebung der gegen die erweiterten *Hammett*-Parameter σ_p^+ für die Substituenten an R² zeigen hohe Steigungen und hervorragende Bestimmtheitsmaße r^2 , was einen stärkeren Einfluss zusätzlich belegen würde. Die molekulare Relaxation und die strukturellen Änderungen im angeregten Zustand könnten somit durch beide Substituenten R¹ und R² beeinflusst werden, wobei R² dominiert. Der Einfluss von R¹ lässt sich daher vermutlich nicht isoliert betrachten, sondern wird durch die Präsenz von R² moduliert.

Des Weiteren liefert die Betrachtung des reinen induktiven Effekts mit σ_I und des reinen Resonanzeffekts mit σ_R für die konsanguinen Reihe mit konstantem R² niedrigere Korrelationskoeffizienten r^2 sowohl für die Auftragung der längstwelligsten Absorptionsmaxima als auch für die der Emissionsmaxima (Tabelle 3-8). Dies weist auf einen ausgeprägteren Einfluss des Resonanzeffekts hin.

Die Auftragungen der absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F sowohl in Lösung als auch im Festkörper gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergaben keine signifikanten Korrelationen, daher lässt sich Φ_F wahrscheinlich nicht ausschließlich durch einfache elektronische Substituenteneffekte beschreiben.^[203]

Tabelle 3-8: Übersicht über die Korrelationskoeffizienten aus den Auftragungen der experimentell bestimmten längstwelligsten Absorptionsmaxima und Emissionsmaxima der *sym-p*-bTAA **7** bei gleichem Substituenten in Position R² gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (die höchsten r^2 -Werte sind jeweils grau markiert).

R ²	$r_{\sigma_p}^2$		$r_{\sigma_p^-}^2$		$r_{\sigma_p^+}^2$		$r_{\sigma_R}^2$		$r_{\sigma_I}^2$	
	$\lambda_{max,Abs}$	$\lambda_{max,Em}$	$\lambda_{max,Abs}$	$\lambda_{max,Em}$	$\lambda_{max,Abs}$	$\lambda_{max,Em}$	$\lambda_{max,Abs}$	$\lambda_{max,Em}$	$\lambda_{max,Abs}$	$\lambda_{max,Em}$
NMe ₂	0.814	0.853	0.916	0.953	0.605	0.686	0.485	0.555	0.377	0.334
OMe	0.808	0.905	0.927	0.976	0.634	0.770	0.528	0.620	0.313	0.317
^t Bu	0.813	0.918	0.922	0.984	0.698	0.794	0.709	0.657	0.146	0.292
H	0.850	0.904	0.954	0.975	0.678	0.775	0.584	0.629	0.296	0.307
F	0.816	0.912	0.927	0.975	0.627	0.797	0.486	0.651	0.378	0.292

Die Lage der Festkörperemissionsmaxima der konsanguinen Reihen mit konstantem Substituenten in Position R² weist genauso wie die Reihe mit konstantem R¹ eine Substituentenabhängigkeit auf (Abbildung 3-48). Die Auftragung gegen die

Hammett-Parameter führte allerdings zu keinen signifikanten Korrelationen. Möglicherweise nehmen intermolekulare Wechselwirkungen einen stärkeren Einfluss auf die Festkörperemission als reine elektronische Substituenteneffekte, da die molekulare Packung im Festkörper die elektronischen Zustände maßgeblich beeinflusst.^[338] Verbindung **7b** fluoresziert im Festkörper schwach (Abbildung 3-48, **B**). Das resultierende Emissionsspektrum geht daher im Hintergrundrauschen unter, sodass es aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 3-48 (**A**) nicht dargestellt wurde. Analog zur konsanguinen Reihe mit konstantem R^1 ist die Festkörperemission der Reihe mit konstantem R^2 im Vergleich zur Emission in Lösung überwiegend hypsochrom verschoben. Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F im Festkörper fällt ebenfalls meist niedriger aus als in Lösung.

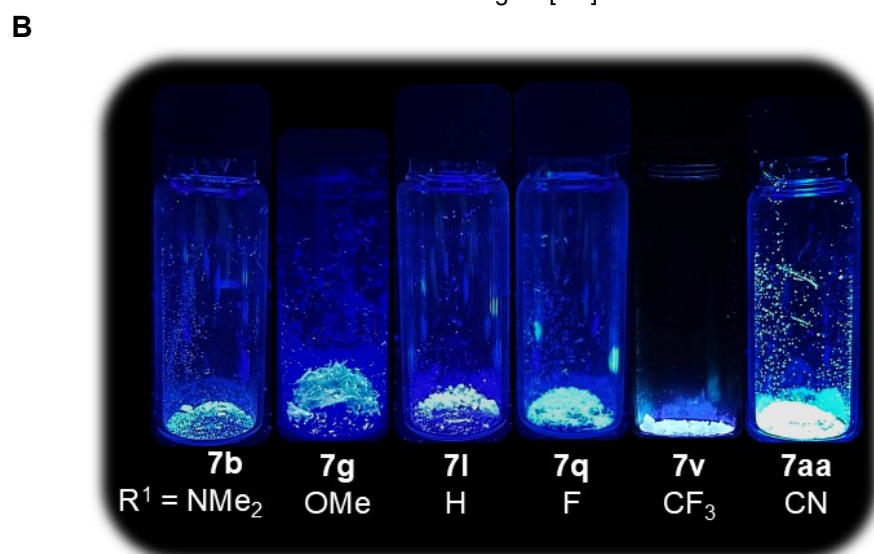
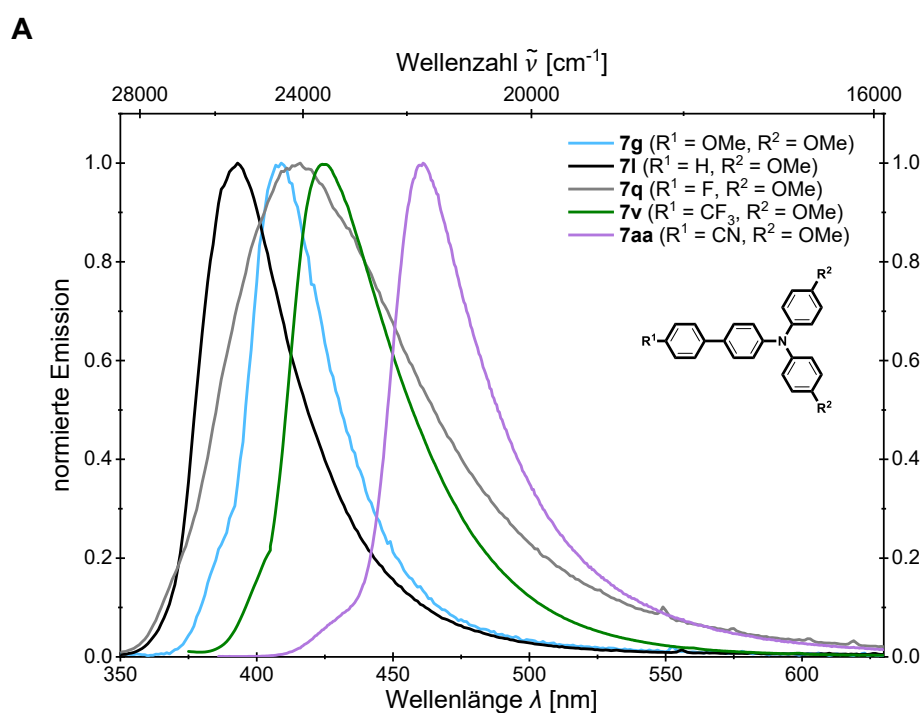


Abbildung 3-48: Vergleich (**A**) der normierten Festkörperemissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293 \text{ K}$, ohne **7b**) und (**B**) des optischen Farbeindrucks (aufgenommen bei $T = 293 \text{ K}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) der Festkörper der *sym-p*-bTAA **7b**, **7g**, **7l**, **7q**, **7v** und **7aa** mit konstantem Substitutionsmuster an Position R^2 .

Nach der getrennten Analyse der Substituenteneffekte in Position R¹ und R² wird im Folgenden die kombinierte Betrachtung beider Positionen vorgenommen, um deren gemeinsame Einflüsse auf die photophysikalischen Eigenschaften zu erfassen. Die Steigungen der Korrelationsgeraden des Emissionsverhaltens in Abbildung 3-43 (A) weisen alle sehr ähnliche Werte auf. Für die Korrelationsgeraden in Abbildung 3-46 (B) ist, bis auf die Verbindungen **7a–e** mit einer Dimethylaminofunktionalität an R¹, ein entsprechendes Verhalten zu beobachten. Es ist daher anzunehmen, dass die Substituenten in den Positionen R¹ und R² das Emissionsmaximum näherungsweise unabhängig voneinander beeinflussen. Da die verwendeten Substituentenparameter σ_p^- für R¹ und σ_p^+ für R² zudem mathematisch unabhängig und nicht kollinear sind ($\sigma_p^- \neq a \cdot \sigma_p^+ + b$),^[335] lässt sich das Emissionsmaximum als abhängige Variable in einer multidimensionalen *Hammett*-Beziehung gegen diese beiden unabhängigen Variablen auftragen (Abbildung 3-49). Der Substituentenparameter σ_p^+ ist bei der Auftragung doppelt zu berücksichtigen, da die Position R² aufgrund der Symmetrie durch zwei Substituenten repräsentiert wird. Aus der Auftragung resultiert eine Ebene, deren Regressionsgleichung sich mithilfe einer multiplen linearen Regression ermitteln lässt (Gleichung 3-23). Der Korrelationskoeffizient beträgt für diese Gleichung $r^2 = 0.985$.

$$\tilde{\nu}_{max,Em} = -3663 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^-(R^1) + 1869 \text{ cm}^{-1} \cdot [2 \cdot \sigma_p^+(R^2)] + 24989 \text{ cm}^{-1}$$

Gleichung 3-23: Multilineare Gleichung des Emissionsmaximums $\tilde{\nu}_{max,Em}$ in Abhängigkeit von den Substituentenparametern σ_p^- für R¹ und σ_p^+ für R² mit $R^2 = R^3$ und $r^2 = 0.985$.

Gemäß der Reaktionskonstanten ρ , die den Steigungen entspricht, nimmt der Substituent in Position R¹ in Gleichung 3-23 einen stärkeren Einfluss auf die Emissionsmaxima der *sym-p*-bTAA **7**, da ρ einen höheren Betrag aufweist. Im vorherigen Kapitel 3.3.2.3 ließ sich feststellen, dass der Substituent in Position R² einen stärkeren Einfluss auf das erste Redoxpotential ausübt. Dies ist vermutlich auf die geringere Distanz von R² zum Redoxzentrum zurückzuführen, an dem die Elektronenabgabe oder -aufnahme im HOMO erfolgt. Der Substituent an Position R¹ hat hingegen einen größeren Einfluss auf das Emissionsverhalten nach Relaxation im angeregten S₁-Zustand, da dieser möglicherweise die Ladungs- und Elektronenverteilung im LUMO bedingt. Genauere Einblicke in diesen zugrunde liegenden Zusammenhang werden im Folgenden durch quantenchemische Berechnungen in Kapitel 3.3.2.5 erarbeitet. Die vorliegende dreidimensionale Struktur-Eigenschafts-Beziehung ermöglicht aufgrund des ausgezeichneten Korrelationskoeffizients r^2 eine schnelle und empirische Vorhersage der Emissionsmaxima von *sym-p*-bTAA **7** in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster. Dies eröffnet die Möglichkeit eines rationalen Designs maßgeschneiderter *sym-p*-bTAA **7** mit gezielt einstellbaren photophysikalischen Eigenschaften.

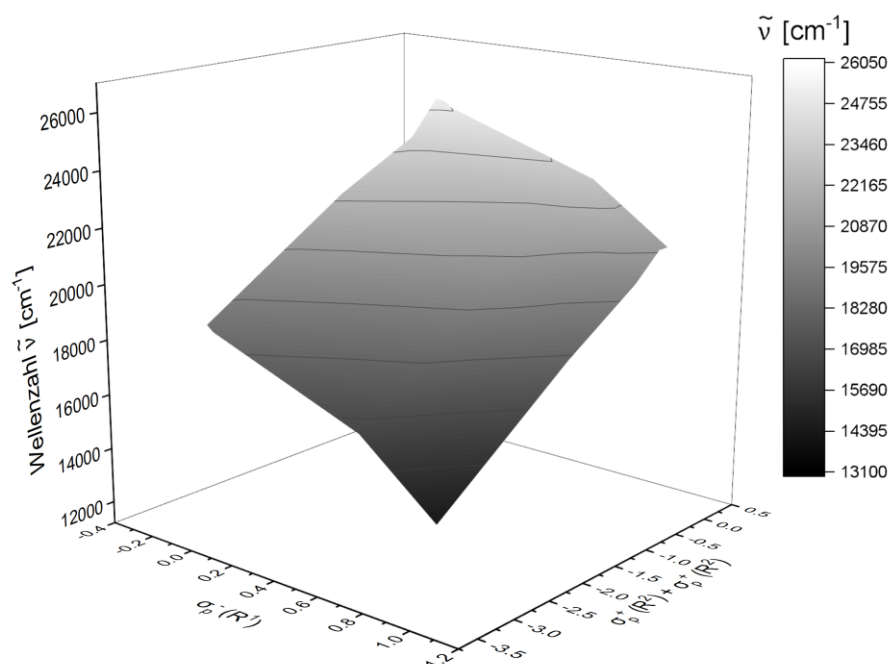


Abbildung 3-49: Korrelation der Emissionsmaxima der *sym-p*-bTAA **7** mit den Substituentenparametern $\sigma_p^- (R^1)^{[203]}$ und $\sigma_p^+ (R^2)^{[203]}$ ($\tilde{\nu}_{max,Em} = -3663 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^-(R^1) + 1869 \text{ cm}^{-1} \cdot [2 \cdot \sigma_p^+(R^2)] + 24989 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.985$).

Im Folgenden sollte die Gültigkeit der multilinearen Regression analog zu der in Kapitel 3.3.2.3 an den Beispielen **7ae**, **7an** und **8a** überprüft werden (Tabelle 3-9). Für die Verbindung **7ae** lässt sich nach Einsetzen der entsprechenden Substituentenparameter^[203] in die multilineare Gleichung ein Emissionsmaximum von 396 nm prognostizieren. Der experimentelle Wert liegt bei 419 nm und wird somit um 1386 cm^{-1} unterschätzt. Diese Abweichung ist noch als akzeptabel einzustufen, da die *Hammett*-Parameter nicht alle elektronischen Feinheiten der Substituenten sowie deren Wechselwirkungen mit dem restlichen Molekül vollständig abbilden.^[341] Als Vergleich können auch TD-DFT Berechnungen herangezogen werden, die in der Regel eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten liefern, jedoch typische Abweichungen im Bereich von 807 bis 2420 cm^{-1} aufweisen können.^[342] Für die Verbindung **7an** wird der experimentelle Wert exakt über die multilineare Gleichung vorhergesagt. Um die Grenzen der multilinearen Gleichung zu überprüfen, sollte auch mit **8a** ein unsymmetrisches Derivat berücksichtigt werden. Es ergab sich dabei nur eine geringe Abweichung zwischen experimentellem und berechnetem Emissionsmaximum von 133 cm^{-1} . Die berechneten Emissionsmaxima sind folglich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, was die Eignung der dreidimensionalen Struktur-Eigenschafts-Beziehung für ein rationales Design von sowohl *sym-p*-bTAA **7** als auch *unsym-p*-bTAA **8** hervorhebt.

Tabelle 3-9: Vergleich der experimentellen mit den berechneten Emissionsmaxima über die multilineare Gleichung 3-23 ($\tilde{\nu}_{max,em} = -3663 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^-(R^1) + 1869 \text{ cm}^{-1} \cdot [\sigma_p^+(R^2) + \sigma_p^+(R^3)] + 24989 \text{ cm}^{-1}$) für die Verbindungen **7ae**, **7an** und **8a** (mit $R^2 = R^3$).

Verbindung	$\sigma_p^-(R^1)$	$\sigma_p^+(R^2)$	$\sigma_p^+(R^3)$	$\tilde{\nu}_{max,em,exp}$ [cm ⁻¹] ([nm]) ^[a]	$\tilde{\nu}_{max,em,ber}$ [cm ⁻¹] ([nm])	$\Delta\tilde{\nu}_{max,em}$ [cm ⁻¹]
7ae	-0.26 (OMe)	-0.18 (Ph)	-0.18 (Ph)	23866 (419)	25269 (396)	1386
7an	-0.17 (Me)	0.11 (Cl)	0.11 (Cl)	26023 (384)	26023 (384)	-
8a	-0.26 (OMe)	0.00 (H)	-0.07 (F)	25707 (389)	25811 (387)	133

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, c = 10⁻⁷ M.

Aufgrund der oben genannten Annahme, dass der Effekt von R¹ auf die Stokes-Verschiebung sich nicht isoliert betrachten lässt, sondern durch die Präsenz von R² moduliert wird, sollten die unterschiedlichen Einflüsse über eine multidimensionalen *Hammett*-Beziehung quantifiziert werden (Abbildung 3-50). Die höchste Korrelation wird hierbei mit den *Hammett*-Parametern σ_p^- für R¹ und σ_p^+ für R² erhalten.

Gemäß der Reaktionskonstanten ρ nimmt der Substituent in Position R² in Gleichung 3-24, die über eine multiple lineare Regression ermittelt wurde, einen starken Einfluss auf die Emissionsmaxima der *sym-p*-bTAA **7**. Dies bestätigt die Annahme, dass Rest R² die molekulare Relaxation und die strukturellen Änderungen im angeregten Zustand dominiert.

$$\Delta\tilde{\nu}_s = 504 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^-(R^1) - 1652 \text{ cm}^{-1} \cdot [2 \cdot \sigma_p^+(R^2)] + 6092 \text{ cm}^{-1}$$

Gleichung 3-24: Multilineare Gleichung der Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ in Abhängigkeit von den Substituentenparametern σ_p^- für R¹ und σ_p^+ für R² mit $R^2 = R^3$ und $r^2 = 0.951$.

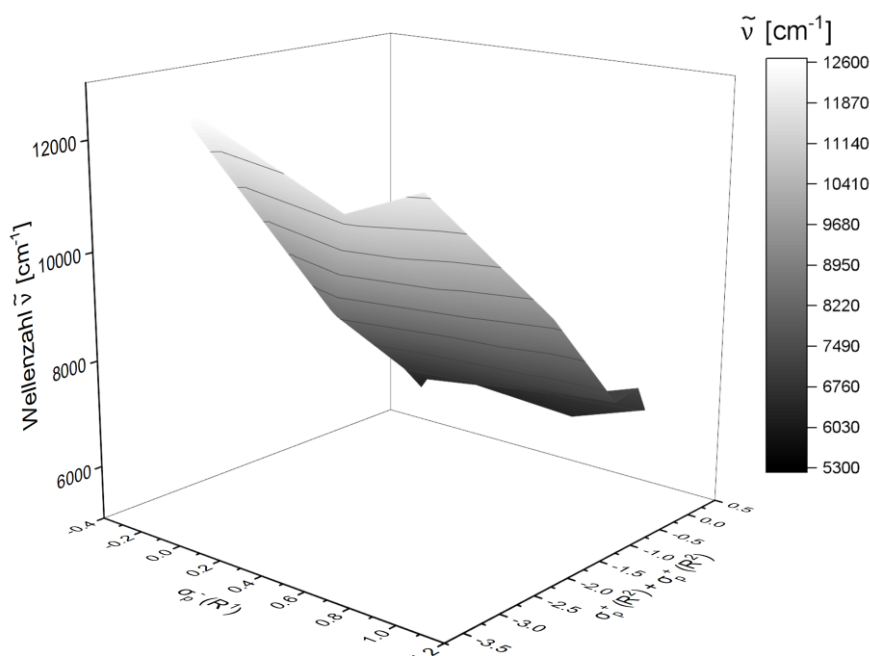


Abbildung 3-50: Korrelation der Stokes-Verschiebung der *sym-p*-bTAA **7** mit den Substituentenparametern $\sigma_p^-(R^1)$ ^[203] und $\sigma_p^+(R^2)$ ^[203] ($\Delta\tilde{\nu}_s = 504 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^-(R^1) - 1652 \text{ cm}^{-1} \cdot [2 \cdot \sigma_p^+(R^2)] + 6092 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.951$).

Die Stokes-Verschiebung kann aufgrund der hohen Korrelation ($r^2 = 0.951$) als ein kombinierter Effekt beider Substituenten R¹ und R² betrachtet werden. Allerdings konnte der

Einfluss von R^1 in einem zweidimensionalen *Hammett*-Plot nicht separat verifiziert werden, sodass die Interpretation der zugehörigen Reaktionskonstante und ihres Beitrags zur *Stokes*-Verschiebung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Da es sich gemäß Gleichung 3-20 (Kapitel 3.3.2.3) hierbei um ein einfaches additives Modell handelt, ist entscheidend, inwieweit R^1 und R^2 tatsächlich abhängig voneinander sind und ob im Modell ein zusätzlicher Wechselwirkungsterm ($\sigma_{R^1} \cdot \sigma_{R^2}$) zu berücksichtigen wäre.

Die berechneten *Stokes*-Verschiebungen der Verbindungen **7ae**, **7an** und **8a** weichen dennoch nur gering von den experimentell bestimmten Werten ab (Tabelle 3-10). Dies veranschaulicht, dass die dreidimensionale Struktur-Eigenschafts-Beziehung eine zuverlässige Vorhersage der *Stokes*-Verschiebung sowohl für *sym-p*-bTAA **7** als auch für *unsym-p*-bTAA **8** bieten könnte.

Tabelle 3-10: Vergleich der experimentellen mit den berechneten *Stokes*-Verschiebungen über die multilineare Gleichung 3-24 ($\Delta\tilde{\nu}_s = 504\text{cm}^{-1} \cdot \sigma_p^-(R^1) - 1652\text{cm}^{-1} \cdot [\sigma_p^+(R^2) + \sigma_p^+(R^3)] + 6092\text{cm}^{-1}$) für die Verbindungen **7ae**, **7an** und **8a** (mit $R^2 = R^3$).

Verbindung	$\sigma_p^-(R^1)$	$\sigma_p^+(R^2)$	$\sigma_p^+(R^3)$	$\Delta\tilde{\nu}_{s,exp} [\text{cm}^{-1}]^{[a]}$	$\Delta\tilde{\nu}_{s,ber} [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\Delta\tilde{\nu}_s [\text{cm}^{-1}]$
7ae	-0.26 (OMe)	-0.18 (Ph)	-0.18 (Ph)	7300	6600	700
7an	-0.17 (Me)	0.11 (Cl)	0.11 (Cl)	5300	5600	300
8a	-0.26 (OMe)	0.00 (H)	-0.07 (F)	5600	6100	500

^[a] *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$.

Für den Rest R^1 ließ sich eine Korrelation der längstwelligen Absorptionsbande mit dem Substituentenparameter σ_p^- aufstellen. Angesichts dessen sollte auch eine multidimensionale *Hammett*-Beziehung formuliert werden, die zusätzlich den Einfluss des Substituenten R^2 berücksichtigt (Abbildung 3-51). Die höchste Korrelation ergibt sich mit den *Hammett*-Parametern σ_p^- für R^1 und σ_p^+ für R^2 .

Gemäß der Reaktionskonstanten ρ nimmt der Substituent in Position R^1 in Gleichung 3-25 einen stärkeren Einfluss auf die längstwelligen Absorptionsmaxima der *sym-p*-bTAA **7**. Dies erklärt auch, warum eine zweidimensionale Korrelation nur mit den Substituenten in Position R^1 möglich war, jedoch nicht mit denen in Position R^2 . Letztere übt mit einer geringen Steigung von nur 241cm^{-1} einen sehr schwachen Einfluss aus, der sich wahrscheinlich nicht über eine zweidimensionale Korrelation abbilden lässt.

$$\tilde{\nu}_{max,Abs} = -3045\text{cm}^{-1} \cdot \sigma_p^-(R^1) + 241\text{cm}^{-1} \cdot [2 \cdot \sigma_p^+(R^2)] + 31109\text{cm}^{-1}$$

Gleichung 3-25: Multilineare Gleichung der längstwelligen Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}_{max,Abs}$ in Abhängigkeit von den Substituentenparametern σ_p^- für R^1 und σ_p^+ für R^2 mit $R^2 = R^3$ und $r^2 = 0.892$.

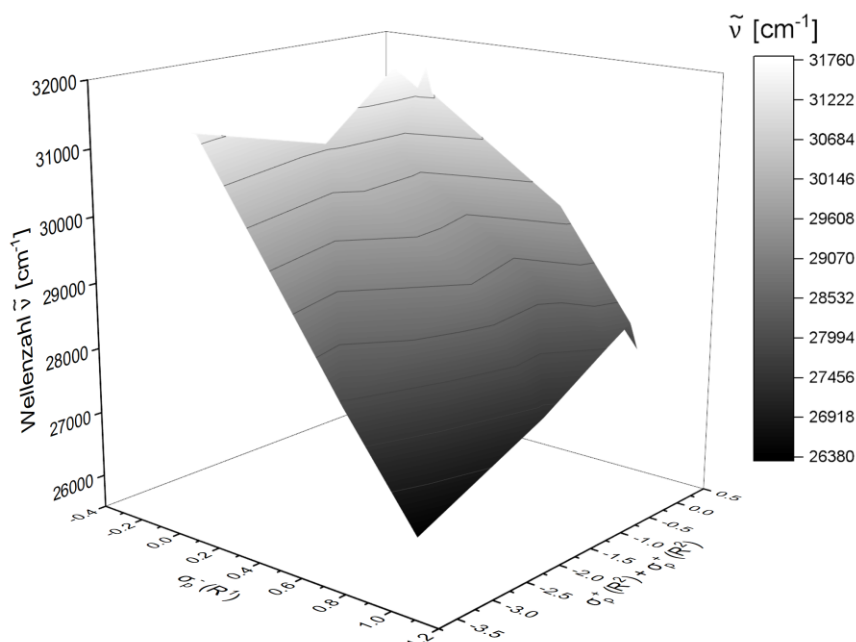


Abbildung 3-51: Korrelation der längstwellige Absorptionsmaxima der *sym-p*-bTAA **7** mit dem Substituentenparameter $\sigma_p^- (R^1)^{[203]}$ und $\sigma_p^+ (R^2)^{[203]}$ ($\tilde{\nu}_{max,Abs} = -3045 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^-(R^1) + 241 \text{ cm}^{-1} \cdot [2 \cdot \sigma_p^+(R^2)] + 31109 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.892$).

Die Korrelation der längstwelligigen Absorptionsbanden gegen die *Hammett*-Parameter σ_p^- und σ_p^+ resultiert in einer akzeptablen Korrelation ($r^2 = 0.892$). Die berechneten längstwelligigen Absorptionsmaxima der **7ae**, **7an** und **8a** weichen zudem nur gering von den experimentell bestimmten Werten ab (Tabelle 3-11).^[342] Dies verdeutlicht die Möglichkeit, dass mit einer dreidimensionalen Struktur-Eigenschafts-Beziehung auch die längstwelligigen Absorptionsbanden von *sym-p*-bTAA **7** und *unsym-p*-bTAA **8** zuverlässig vorhersagt werden können. Aufgrund des vergleichsweise geringen Beitrags von R^2 und der zugrunde liegenden additiven Annahme bleibt jedoch unsicher, in welchem Ausmaß die Effekte von R^1 und R^2 tatsächlich voneinander abhängig sind und ob hierfür ein zusätzlicher Parameter zu Beschreibung dieser Wechselwirkungen erforderlich wäre.

Tabelle 3-11: Vergleich der experimentellen mit den berechneten längstwelligigen Absorptionsmaxima über die multilineare Gleichung 3-25 ($\tilde{\nu}_{max,Abs} = -3045 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^-(R^1) + 241 \text{ cm}^{-1} \cdot [2 \cdot \sigma_p^+(R^2)] + 31109 \text{ cm}^{-1}$) für die Verbindungen **7ae**, **7an** und **8a** (mit $R^2 = R^3$).

Verbindung	$\sigma_p^- (R^1)$	$\sigma_p^+ (R^2)$	$\sigma_p^+ (R^3)$	$\tilde{\nu}_{max,Abs,exp}$ [cm ⁻¹] ([nm]) ^[a]	$\tilde{\nu}_{max,Abs,ber}$ [cm ⁻¹] ([nm])	$\Delta\tilde{\nu}_{max,Abs}$ [cm ⁻¹]
7ae	-0.26 (OMe)	-0.18 (Ph)	-0.18 (Ph)	29155 (343)	31814 (314)	2693
7an	-0.17 (Me)	0.11 (Cl)	0.11 (Cl)	31348 (319)	31680 (316)	298
8a	-0.26 (OMe)	0.00 (H)	-0.07 (F)	29499 (339)	31884 (314)	2349

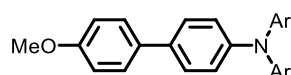
^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$.

Des Weiteren wurden die Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die damit verbundenen molaren Absorptionskoeffizienten ϵ , die *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ sowie die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F in Dichlormethan der sterisch anspruchsvollen und heterocyclischen Verbindung **7af-am** ebenfalls ermittelt (Tabelle 3-12).

Abgesehen von den Verbindungen **7ah** und **7aj** und **7q** zeigen alle Derivate in Dichlormethan zwei Absorptionsbanden im UV-Bereich der entsprechenden Absorptionsspektren zwischen 243 und 292 nm sowie zwischen 307 und 366 nm. Die Lösungen erscheinen entsprechend farblos, was auf das Fehlen von Absorptionen im sichtbaren Spektralbereich zurückzuführen ist. Die molaren Absorptionskoeffizienten ε befinden sich im Bereich von 13200 bis 67100 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Die Emissionsmaxima in Dichlormethan decken den violetten bis blauen Bereich von 379 bis 469 nm ab. Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F variiert dabei von 0.09 bis 0.62. Die heterocyclische Verbindung **7ai** weist in Lösung eine sehr niedrige Φ_F auf. Ursächlich hierfür könnten die Pyridinyleinheiten sein, die zu verschiedenen strahlungslosen Prozessen beitragen können.^[343-345] Für die thiophenbasierte Verbindung **7al** wird eine Φ_F von 0.26 erhalten, trotz der Anwesenheit der Schwefelatome, die das strahlungslose ISC begünstigen können.^[346-348] Im Falle der phenothiazinhalten Verbindung **7am** trägt dieser Effekt zusammen mit der nicht-planaren Konformation der Phenothiazineinheit zu einer Abschwächung von Φ_F bei, sodass ein Wert von 0.09 erhalten wird.^[349] Die Festkörpereigenschaften der Verbindungen **7af–am** wurde nicht quantitativ bestimmt, da diese nicht signifikant im festen Zustand fluoreszieren.

Tabelle 3-12: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften in Lösung (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ mit molarem Absorptionskoeffizienten ε , Emissionsmaxima $\lambda_{max,Em}$ mit absoluter Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) der sterisch anspruchsvollen und heterocyclischen *sym-p*-bTAA **7af–am**.



Verbindung	Ar	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ε [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm^{-1}] ^[d]
7af	<i>o</i> -Methylphenyl	243 (13200), 316 (35400)	379 (0.51)	5300
7ag	1-Naphthyl	291 (30200), 346 (22000)	447 (0.62)	6500
7ah	2-Naphthyl	272 (39000), 284 (35300), 328 (45200), 353 (sh, 29300)	427 (0.29)	4900
7ai	2-Pyridinyl	258 (16600), 307 (36500)	410 (0.09)	8200
7aj	6-Chinolinylnyl	259 (sh, 33900), 275 (35400), 326 (36200), 366 (18800)	469 (0.36)	9400
7ak	5-(1-Phenyl)indolyl	292 (47200), 319 (41300)	433 (0.36)	8300
7al	3-Thienyl	286 (30100), 330 (20200)	407 (0.26)	5700
7am	3-(10-Hexyl)-phenothiazinyl	256 (67100), 333 (41600)	451 (0.09)	7900

^[a] Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$. ^[b] Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$.

Die Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die damit verbundenen molaren Absorptionskoeffizienten ε , die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ sowie die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F der *unsym-p*-bTAA **8a–d**, welche im Rahmen vorheriger Arbeiten synthetisiert wurden, ließen sich zudem ermitteln (Tabelle 3-13).^[237]

Abgesehen von Verbindung **8c** weisen alle *unsym-p*-bTAA **8** in Dichlormethan analog zu den *sym-p*-bTAA **7** zwei Absorptionsbanden im UV-Bereich der entsprechenden Absorptionsspektren zwischen 254 und 263 nm sowie zwischen 292 und 319 nm auf. Die molaren Absorptionskoeffizienten ϵ liegen zwischen 17400 und 39200 M⁻¹ cm⁻¹.

Die Emissionsmaxima befinden sich im Bereich von 389 bis 434 nm. Sie sind folglich farblose Lösungen, die blaues Licht emittieren. Alle *unsym-p*-bTAA **8a–d** fluoreszieren im festen Zustand nicht signifikant. Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F variiert von 0.12 bis 0.23 in Dichlormethan.

Ein Vergleich der Absorptionsmaxima von *unsym-p*-bTAA **8a** mit denen von *sym-p*-bTAA **7i** und **7j** zeigt, dass die unsymmetrische Substitution kaum einen Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden hat. Im Gegensatz dazu ist das Emissionsmaximum von Verbindung **8a** gegenüber dem von Verbindung **7j** bathochrom und im Vergleich zu Verbindung **7i** leicht hypsochrom verschoben.

Tabelle 3-13: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ mit absoluter Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) der *unsym-p*-bTAA **8**.

Verbindung	Ar ¹	Ar ²	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]
8a	<i>p</i> -F-phenyl	phenyl	255 (17600), 319 (39200)	389 (0.14)	5600
8b	<i>p</i> - ^t Bu-phenyl	2-pyridinyl	263 (sh, 17400), 305 (31100)	419 (0.12)	8900
8c	5-(1-phenyl)-indolyl	<i>p</i> - ^t Bu-phenyl	254 (sh, 26700), 295 (sh, 31800), 319 (34300)	423 (0.26)	10300
8d	5-(1-phenyl)-indolyl	2-pyridinyl	262 (29100), 292 (38200)	434 (0.23)	11200

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$.

3.3.2.4.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie der *sym-p*-bTAA **7**

Es wurden ergänzend zeitaufgelöste spektroskopische Messungen durchgeführt, da für *sym-p*-bTAA **7x** in einer qualitativen Reagenzglasstudie bei 77 K eine Phosphoreszenz nachgewiesen werden konnte (Abbildung 3-52). Verbindung **7x** fluoresziert bei 77 K zunächst unter der UV-Lampe hellblau. Nach dem Ausschalten der UV-Lampe emittiert **7x** anfangs schwach blau und anschließend schwach grün mit einer zeitlich abnehmenden Intensität, was auf eine Veränderung des Emissionsspektrums im Zeitverlauf hinweist. Dies ermöglicht eine gezielte Untersuchung der angeregten Zustände und könnte wichtige Informationen über die Existenz, Lebensdauer und energetische Lage des Triplettzustands, insbesondere im Hinblick auf mögliche TADF- oder ISC-Prozesse liefern.

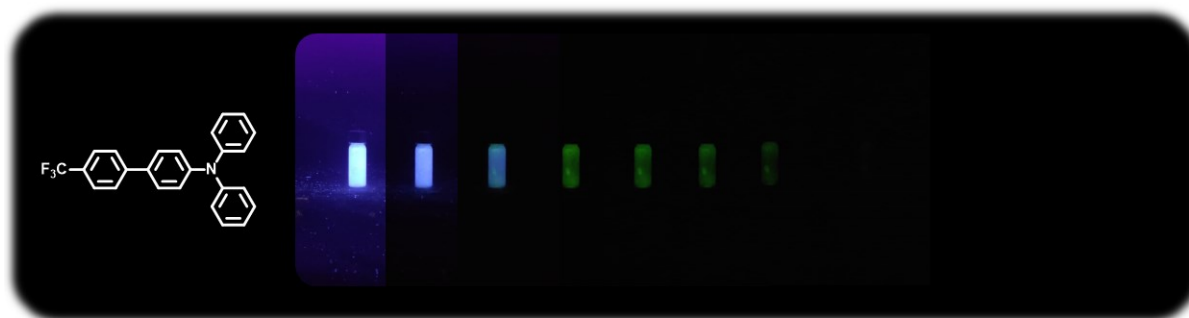


Abbildung 3-52: *Slit-Scan*-Darstellung des zeitlichen Emissionsverhaltens nach Anregung von *sym-p*-bTAA **7x**, generiert aus aufeinanderfolgenden Videoframes (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 77 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Die Messungen wurden exemplarisch nur an Verbindung **7x** durchgeführt, da diese augenscheinlich eine ausgeprägte Phosphoreszenz zeigt und zugleich über eine ausreichend hohe Fluoreszenzquantenausbeute ($\Phi_F = 0.20$) verfügt. Dies ermöglicht eine eindeutigere Detektion des Singulettzustands sowie eine präzisere Bestimmung der Lebensdauer, wodurch sich Störeinflüsse durch Hintergrundsignale reduzieren lassen. Andere *sym-p*-bTAA **7**, wie beispielsweise **7v** mit deutlich höherer Fluoreszenzquantenausbeute ($\Phi_F = 0.91$), phosphoreszieren ebenfalls in einer qualitativen Reagenzglasstudie bei 77 K, wurden jedoch nicht für die spektroskopischen Messungen ausgewählt. Es ist anzunehmen, dass bei dieser Verbindung Phosphoreszenz oder verzögerte Prozesse aufgrund der dominanten Fluoreszenz schwieriger detektierbar sind. In zukünftigen Arbeiten könnte diese Annahme durch zeitaufgelöste spektroskopische Messungen weiterer Derivate **7** überprüft werden.

Zur näheren Untersuchung der Natur des angeregten Zustands von **7x** wurde zunächst der Einfluss von Luftsauerstoff auf die Emissionsintensität durchgeführt (Abbildung 3-53). Stationäre Messungen mit und ohne Anwesenheit von Luftsauerstoff im Lösungsmittel liefern erste Hinweise auf eine mögliche Beteiligung von Triplettzuständen. Molekularer Sauerstoff liegt im Triplett-Grundzustand vor und kann daher bevorzugt langlebige angeregte Triplettzustände löschen. Eine Zunahme der Emissionsintensität unter Ausschluss von Luftsauerstoff kann somit auf eine Beteiligung solcher Zustände hinweisen. Es lässt sich die Emissionslöschung jedoch nicht ausschließlich auf Triplettzustände zurückführen, da eine Wechselwirkung des Luftsauerstoffs mit den Singulettzuständen ebenfalls nicht ausgeschlossen werden kann.^[350-351]

In Abbildung 3-53 ist das Emissionsspektrum von **7x** in entgastem und nicht-entgastem Dichlormethan bei Raumtemperatur dargestellt. In der entgasten Lösung offenbart sich eine deutlich höhere Emissionsintensität bei unveränderter Bandenform, was auf Löschung der angeregten Spezies durch molekularen Sauerstoff in der nicht-entgasten Probe hinweist.

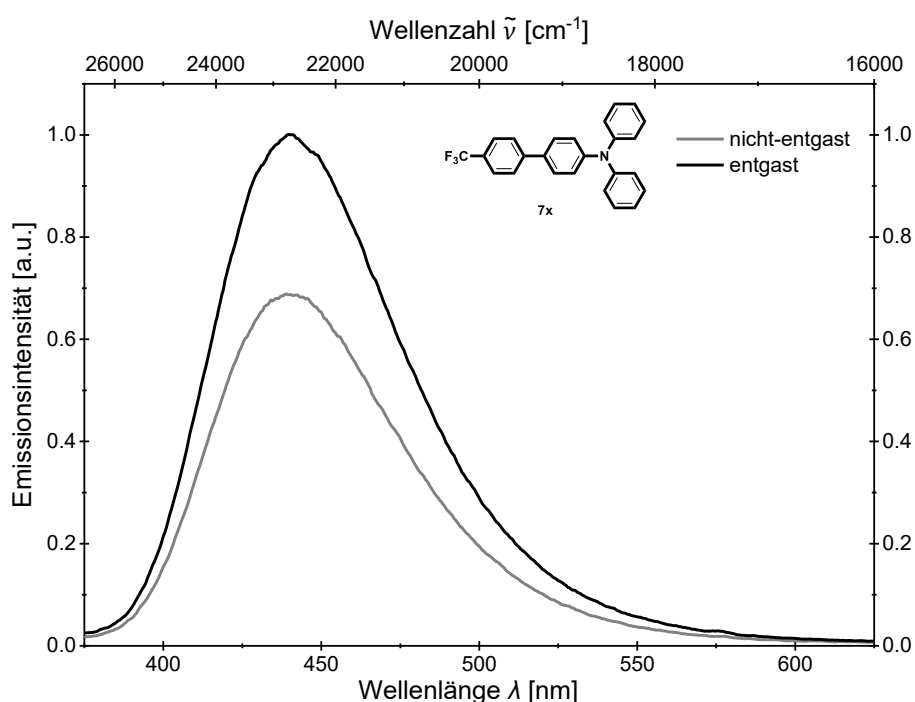
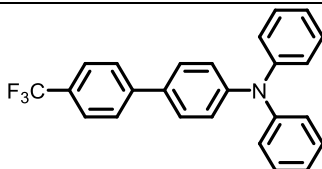


Abbildung 3-53: Vergleich der Emissionsintensität der nicht-entgasten und entgasten Lösungen von *sym-p*-bTAA **7x** (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M, $\lambda_{exc} = 342$ nm, beide Emissionsspektren normiert auf das Maximum des entgasten Spektrums).

Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F konnte für die entgasten Lösungen mit 0.28 und für die nicht-entgasten mit 0.20 bestimmt werden (Tabelle 3-14). Dieser Unterschied stützt ebenfalls die Annahme, dass Luftsauerstoff zur Abschwächung der Emission beiträgt.

Die Zerfälle der angeregten Zustände wurden anschließend mittels zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen (*time-correlated single photon counting*, TCSPC) verfolgt, um weitere Informationen über die zugrunde liegenden Emissionsprozesse zu erhalten. Hierzu wurde jeweils der Zerfall des Emissionsmaximums der entgasten und nicht-entgasten Lösung von **7x** gemessen und logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 3-54). Eine Übersicht über die gemessenen Lebenszeiten gibt Tabelle 3-14.

Tabelle 3-14: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F , Fluoreszenzlebenszeit τ_F , strahlende Ratenkonstante k_F und nicht-strahlende Ratenkonstante k_{nr}) der entgasten und nicht-entgasten Lösungen von *sym-p*-bTAA **7x**.



Probe	Φ_F ^[a]	τ_F [ns] ^[b]	k_F [10^7 s ⁻¹]	k_{nr} [10^7 s ⁻¹]
nicht-entgast	0.20	3.75	5.33	21.3
entgast	0.28	3.76	7.46	19.1

^[a] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M.

^[b] Fluoreszenzlebenszeit τ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M, EPLED320 im TCSPC-Modus: $\lambda_{exc} = 314$ nm).

Die Wellenlänge der verwendeten gepulsten Leuchtdiode (*light-emitting diode*, LED) betrug 314 nm und weicht damit von der Anregungswellenlänge, die für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F eingesetzt wurde, ab. Aus dieser Abweichung können geringfügige systematische Fehler bei der Ermittlung der strahlenden und nicht-strahlenden Ratenkonstanten k_F und k_{nr} resultieren. Aus der gemessenen Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und der Fluoreszenzlebenszeit τ_F ließen sich schließlich die Ratenkonstanten k_F und k_{nr} mithilfe von Gleichung 3-26 und Gleichung 3-27 ermitteln. Diese Parameter geben Aufschluss über die Effizienz der strahlenden und nicht-strahlenden Zerfallsprozesse und ermöglichen eine quantitative Bewertung der konkurrierenden Deaktivierungspfade des angeregten Zustands.^[352]

$$k_F = \frac{\Phi_F}{\tau_F}$$

Gleichung 3-26: Strahlende Ratenkonstante k_F mit Φ_F = Fluoreszenzquantenausbeute und τ_F = Fluoreszenzlebenszeit.

$$k_{nr} = \frac{1 - \Phi_F}{\tau_F}$$

Gleichung 3-27: Nicht-strahlende Ratenkonstante k_{nr} mit Φ_F = Fluoreszenzquantenausbeute und τ_F = Fluoreszenzlebenszeit.

Die Fluoreszenzlebenszeit τ_F der nicht-entgasten Lösung ist mit 3.75 ns geringfügig kürzer als die der entgasten Lösung mit 3.76 ns (Abbildung 3-54). Eine weitere, verzögerte Fluoreszenz oder Phosphoreszenz ließ sich weder mit TCSPC-Messungen noch mit Vielkanalanalyse (*multichannel scaling*, MCS) Messungen im längeren Zeitbereich bei Raumtemperatur nachweisen.

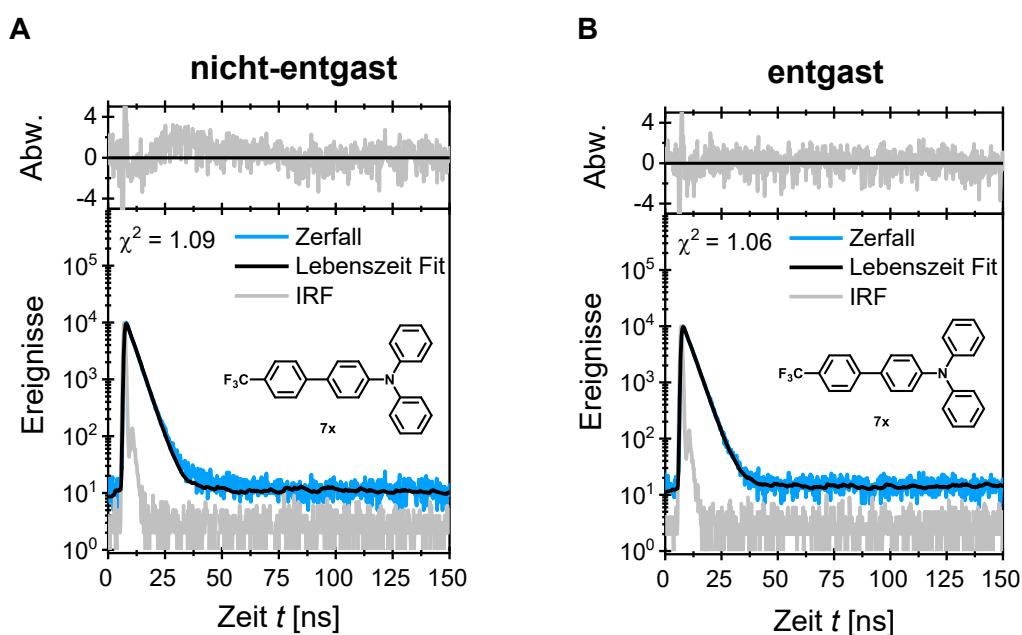


Abbildung 3-54: TCSPC-Messungen der (A) nicht-entgasten und (B) entgasten Lösung von *sym-p*-bTAA **7x** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 314 \text{ nm}$, Zerfall der angeregten Spezies (blau), Lebenszeit Fit (schwarz), IRF (unten, grau), gewichtetes Residuum (oben, grau) und χ^2 als Güte des Fits.

Des Weiteren unterscheiden sich die ermittelten Ratenkonstanten k_F und k_{nr} der entgasten Lösung mit einer prozentualen Abweichung von etwa 10 % bis 29 % von denen der nicht-entgasten Lösung. Diese Abweichung könnte einerseits auf die unterschiedliche Anregungswellenlänge während der Messungen zurückzuführen sein, andererseits aber auch ein Hinweis darauf sein, dass Tripletzustände beim *sym-p-bTAA 7x* zumindest teilweise an der Emission beteiligt sind.

Eine Möglichkeit, um zu untersuchen, ob eine Singulett- oder Triplet-Sauerstofflöschung in Dichlormethan vorliegt, besteht in der theoretischen Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeute $\phi_F^{O_2}$ ohne Sauerstofflöschung anhand Gleichung 3-28.

$$\frac{1}{\phi_F^{O_2}} = \frac{1}{\phi_F} + \frac{k_q[Q]}{k_F}$$

Gleichung 3-28: Theoretische Fluoreszenzquantenausbeute in Gegenwart von Sauerstoff $\phi_F^{O_2}$ mit ϕ_F = Fluoreszenzquantenausbeute ohne Sauerstoff, k_q = Sauerstoffdiffusionskonstante im betrachteten Lösungsmittel ($k_q(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[225]), $[Q]$ = Sauerstoffkonzentration im betrachteten Lösungsmittel ($[Q](\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ^[353]) und k_F = strahlende Ratenkonstante.

Die prozentuale Abweichung von etwa 26 % zwischen dem theoretischen Wert von 0.27 und dem experimentell bestimmten Wert von 0.20 deutet darauf hin, dass neben der Löschung des S_1 -Zustands durch molekularen Sauerstoff noch weitere Deaktivierungsprozesse beteiligt sind. Dies legt eine Beteiligung des Tripletzustands nahe, da der theoretische Wert ausschließlich die Löschung des angeregten Singulettzustands berücksichtigt.

Zur Identifizierung der beteiligten Deaktivierungsprozesse wurden im nächsten Schritt zusätzliche stationäre Messungen bei tieferen Temperaturen durchgeführt. Der Tripletzustand organischer Verbindungen deaktiviert sich bei Raumtemperatur, neben der Löschung durch Sauerstoff, meist auch über nicht-strahlende Schwingungskanäle, weshalb die Phosphoreszenz häufig nur durch das Einfrieren dieser Schwingungen bei tieferen Temperaturen sichtbar gemacht werden kann. Üblicherweise erfolgt die Messung daher bei 77 K in flüssigem Stickstoff.^[225, 350] Es ist dabei hingegen zu beachten, dass durch Einfrieren bestimmter Molekülkonformationen die Phosphoreszenzenergie leicht verfälscht werden kann, da sie von der tatsächlichen Energie bei Raumtemperatur abweicht. Aus den *Onset*-Werten der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzbanden lassen sich jedoch die Energien des Singulett- und Tripletzustands unmittelbar extrahieren. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen, bekannt als ΔE_{ST} -Wert, steht in direktem Zusammenhang mit der Geschwindigkeitskonstante $k_{(rISC)}$ gemäß der *Arrhenius*-Gleichung (Gleichung 3-17, Kapitel 3.2.4).^[350] Der ΔE_{ST} -Wert gilt somit als ein wichtiges Kriterium zur Bewertung der TADF-Effizienz eines Emitters. Das Emissionsspektrum der verzögerten Fluoreszenz ist in Form und Lage identisch mit dem der direkten Fluoreszenz, da beide aus dem gleichen S_1 -Zustand

emittieren. Im Gegensatz dazu sollte das Phosphoreszenzspektrum bathochrom verschoben sein, da es vom energetisch tieferliegenden T_1 -Zustand ausgeht.^[350]

Während das entgaste Spektrum von **7x** bei 293 K in Dichlormethan nur ein Emissionsmaximum bei 442 nm aufweist, zeigt das Spektrum bei 77 K eine ausgeprägtere vibronische Feinstruktur mit drei Maxima bei 402 nm, 438 nm und 490 nm sowie einer schwachen Schulter bei 532 nm (Abbildung 3-55). Das Fluoreszenzmaximum bei 442 nm verschiebt sich folglich durch die Abkühlung auf 77 K leicht hypsochrom, was typischerweise auf eine eingeschränkte molekulare Relaxation und verringerte Schwingungsfreiheit im angeregten Zustand zurückzuführen ist. Das Phosphoreszenzspektrum bei 77 K überlappt teilweise mit dem Fluoreszenzspektrum bei 77 K, was eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Übergänge erschwert. Außerdem ist das dritte Emissionsmaximum des Fluoreszenzspektrums bei 490 nm im Phosphoreszenzspektrum nun das intensivste Maximum. Diese bereits im Fluoreszenzspektrum bei 77 K detektierbare Emission im langwelligen Bereich der Phosphoreszenz könnte auf ein effizientes ISC sowie auf eine relativ kurze bis mittlere Lebensdauer des Triplettzustands hinweisen, sodass die Phosphoreszenz teilweise schon ohne zeitverzögerte Messung erfasst werden kann. Zeitverzögerte Messungen, bei denen das Emissionssignal erst nach einem definierten Zeitintervall nach der Anregung registriert wird, blenden besonders kurzlebige Fluoreszenzsignale zeitlich aus und erlauben die selektive Erfassung langlebiger Emissionen wie der Phosphoreszenz.^[350]

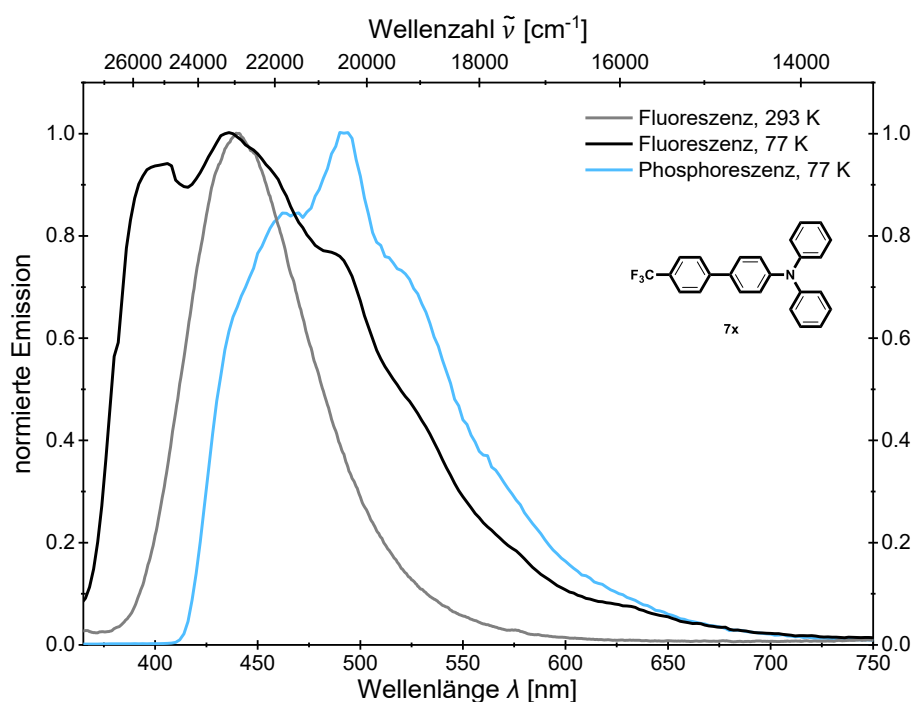


Abbildung 3-55: Vergleich der normierten Fluoreszenzspektren bei $T = 293$ K und bei $T = 77$ K mit dem Phosphoreszenzspektrum bei $T = 77$ K von *sym-p*-bTAA **7x** (aufgenommen in CH₂Cl₂, $c = 10^{-7}$ M, $\lambda_{exc} = 342$ nm).

Die Spektren bei 293 K und 77 K sind nur eingeschränkt vergleichbar, da die Probe beim Abkühlen in einen glasartigen Zustand übergeht. Aus diesem Grund wurden die *Onset*-Werte aus dem x-Achsenabschnitt einer linearen Extrapolation am Wendepunkt der energiereichsten, intensivsten Emission bestimmt.^[354] Die experimentellen Energien des S_1 -Zustands (367 nm, 3.38 eV) und T_1 -Zustands (416 nm, 2.98 eV) lassen sich auf diese Weise direkt aus dem Fluoreszenz- und dem Phosphoreszenzspektrum bei 77 K ableiten. Der daraus berechnete ΔE_{ST} -Wert beträgt etwa 0.40 eV und ist für das Auftreten von TADF bei Raumtemperatur zu groß. Ein Vergleich mit dem im folgenden Kapitel 3.3.2.5 berechneten quantenchemischen ΔE_{ST} -Wert erscheint sinnvoll, um die Aussagekraft der experimentellen Daten zu überprüfen und mögliche systematische Abweichungen zwischen theoretischer Vorhersage und experimenteller Bestimmung zu identifizieren.

Neben den stationären Messungen kann auch die zeitaufgelöste Spektroskopie bei 77 K weitere Informationen über die Art der einzelnen Emissionsbanden liefern. Die Zerfälle der angeregten Zustände wurden zunächst mittels TCSPC verfolgt und logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 3-56, **A**). Die Messung aller Emissionsbanden im Nanosekundenbereich ergab jeweils zwei Zeitkonstanten zwischen 1.73 – 10.3 ns, mit denen sich der Zerfall beschreiben lässt (Tabelle 3-15). Die Notwendigkeit mehrerer Zeitkonstanten zur Beschreibung des Zerfalls deutet darauf hin, dass neben der üblichen S_1 -Fluoreszenz aus dem schwingungsrelaxierten Zustand weitere Prozesse zur Emission beitragen.

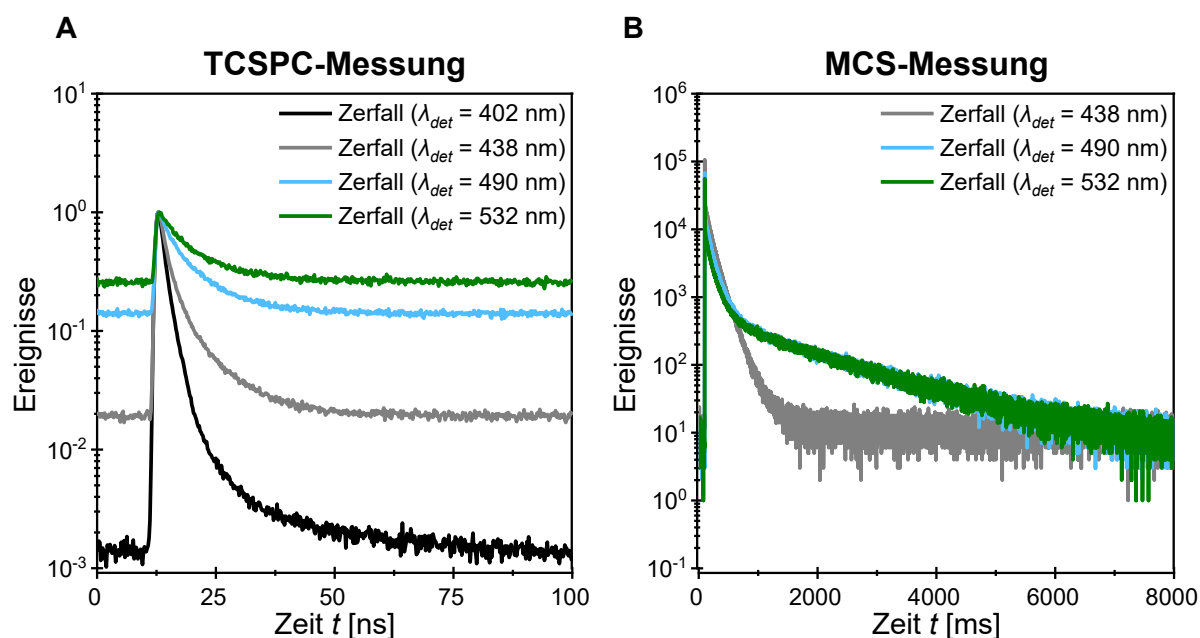


Abbildung 3-56: (A) TCSPC-Messungen und (B) MCS-Messungen der entgasten Lösung von *sym-p*-bTAA **7x** bei verschiedenen Emissionswellenlängen (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 77 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 314 \text{ nm}$, Zerfall der angeregten Spezies bei $\lambda_{det} = 402 \text{ nm}$, 438 nm , 490 nm und 532 nm).

Des Weiteren ließen sich die Zerfälle der angeregten Zustände im Mikrosekunden- bis Millisekundenbereich mittels MCS-Messungen untersuchen und ebenfalls logarithmisch

gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 3-56, **B**). Während im Mikrosekundenbereich keine Lebenszeiten ermittelt werden konnten, war im Millisekundenbereich, mit Ausnahme der Emission bei 402 nm, jeweils ein Zerfall mit zwei Zeitkonstanten im Bereich von 97.6 bis 1556 ms identifizierbar (Tabelle 3-15). Dies bestätigt, dass sich die Emission bei 77 K sowohl aus kurzlebigen Fluoreszenzanteilen als auch aus langlebigen Emissionsprozessen zusammensetzt. Letztere sind mit hoher Wahrscheinlichkeit der Phosphoreszenz zuzuordnen, was sich durch den ΔE_{ST} -Wert und die deutliche spektrale Verschiebung bei zeitverzögerter stationärer Messung begründet.

Tabelle 3-15: Ermittelte Emissionslebenszeiten τ_{F1} , τ_{F2} , τ_{F3} und τ_{F4} der verschiedenen Emissionsmaxima λ_{det} des Emissionsspektrums bei 77 K von *sym-p*-bTAA **7x**.

λ_{det} [nm]	τ_{F1} [ns] ^[a]	τ_{F2} [ns] ^[a]	τ_{F3} [ms] ^[b]	τ_{F4} [ms] ^[b]
402	1.73 ($\chi^2 = 1.188$)	7.26 ($\chi^2 = 1.188$)	-	-
438	1.81 ($\chi^2 = 1.188$)	7.29 ($\chi^2 = 1.188$)	97.6 ($\chi^2 = 1.193$)	182 ($\chi^2 = 1.193$)
490	2.19 ($\chi^2 = 0.903$)	8.11 ($\chi^2 = 0.903$)	182 ($\chi^2 = 1.147$)	1546 ($\chi^2 = 1.147$)
532	3.66 ($\chi^2 = 0.973$)	10.3 ($\chi^2 = 0.973$)	235 ($\chi^2 = 1.178$)	1556 ($\chi^2 = 1.178$)

^[a] Fluoreszenzlebenszeit τ_F aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 77 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, EPLED320 im TCSPC-Modus: $\lambda_{exc} = 314 \text{ nm}$. ^[b] Fluoreszenzlebenszeit τ_F aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 77 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, EPLED320 im MCS-Modus: $\lambda_{exc} = 314 \text{ nm}$.

3.3.2.5 Quantenchemische Betrachtung der *sym-p*-bTAA **7**

Für einen tiefergehenden Einblick in die elektronische Struktur der *sym-p*-bTAA **7** wurden TD-DFT-Rechnungen mit Gaussian 16^[355] durchgeführt. Es erfolgte dazu zunächst eine umfassende Optimierung der Funktionale und Basissätze (6 Anhang, Tabelle 6-1). Als Referenzsystem diente hierbei die unsubstituierte Verbindung **7n**, da keine zusätzlichen sterischen oder elektronischen Effekte durch Substituenten auftreten, die das Ergebnis beeinträchtigen könnten. Es lässt sich dadurch die Genauigkeit der Methode für das Grundgerüst effizienter und mit geringerem Rechenaufwand optimieren. Mit dem PBE1PBE-Funktional^[356-357] und dem *Pople*-Basissatz 6-31+G**^[358] konnte schließlich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erreicht werden (6 Anhang, Tabelle 6-1, Eintrag 18). Besonders der Verlauf der berechneten Absorptionsspektren stimmte im Gegensatz zu den mit anderen Funktionalen und Basissätzen berechneten Spektren am besten mit dem experimentellen überein, was in Abbildung 3-57 anhand Verbindung **7n** veranschaulicht wird.

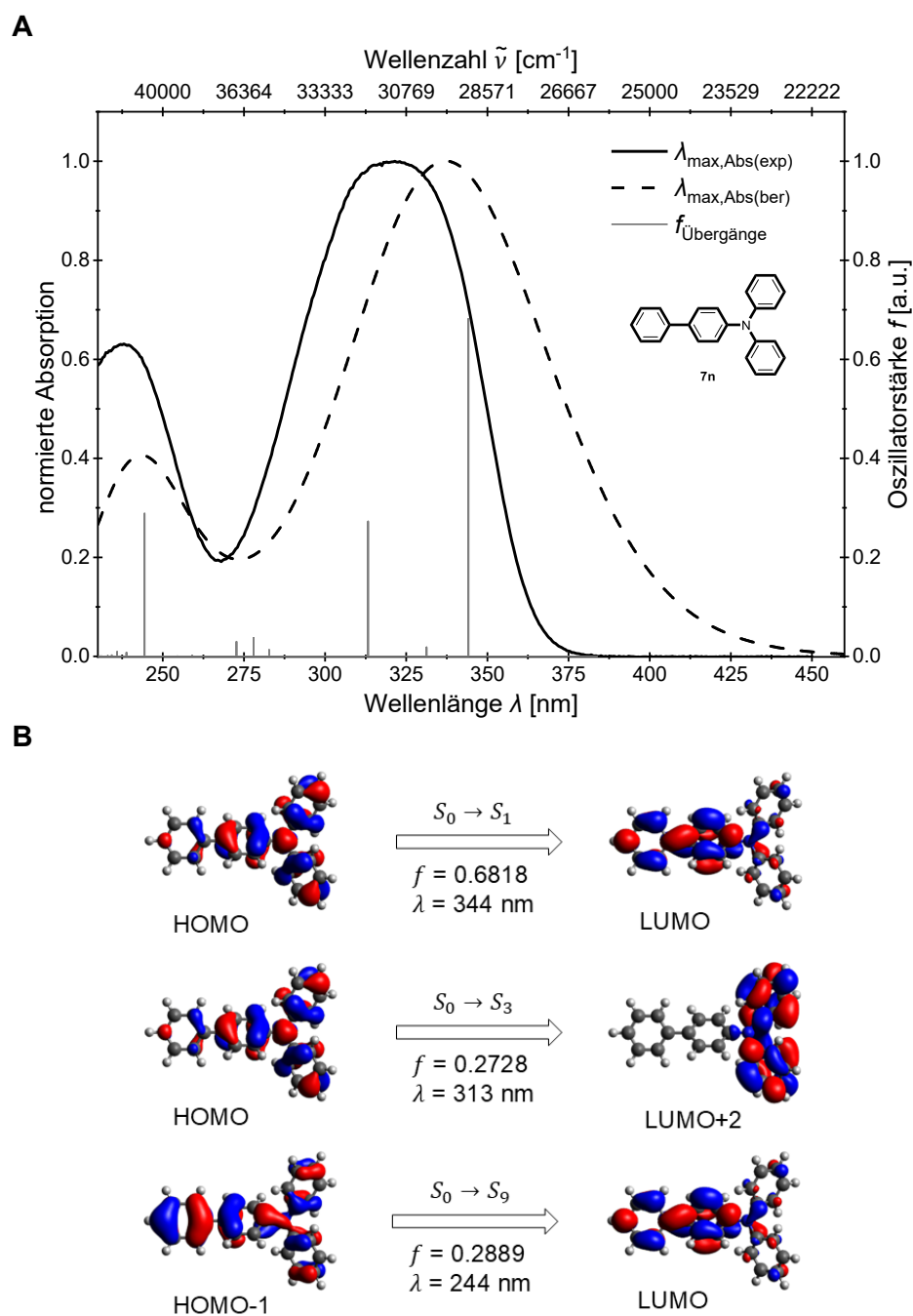


Abbildung 3-57: **(A)** Vergleich des berechneten (Gaussian 16, PBE1PBE/6 31+G**, PCM CH_2Cl_2) und experimentell bestimmten (aufgenommen in CH_2Cl_2 $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$) UV/Vis-Spektrums von *sym-p*-bTAA **7n** mit den berechneten Oszillatorstärken als Balken. **(B)** Berechnete Molekülorbitale (Gaussian 16 PBE1PBE/6 31+G**, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.025 a.u.) von **7n** für die dominanten Energieübergänge.

Aus diesem Grund und zur besseren Vergleichbarkeit der Verbindungen untereinander wurde das PBE1PBE-Funktional^[356-357] und der *Pople*-Basissatz 6-31+G**^[358] für alle nachfolgenden Rechnungen der bTAA verwendet. Des Weiteren ließen sich alle Minimalstrukturen eindeutig durch analytische Frequenzanalyse (NImag=0) bestätigen. In Übereinstimmung mit den Absorptions- und Emissionseigenschaften in Lösung wurden die quantenchemischen Rechnungen unter Anwendung des polarisierbaren Kontinuummodells (PCM) mit Dichlormethan als Dielektrikum realisiert.^[359] Die berechneten Anregungs- und

Emissionsenergien stimmen zufriedenstellend mit den experimentellen Daten der ausgewählten Beispiele überein, obwohl die Anregungsenergien insgesamt überschätzt werden (Tabelle 3-16).

Tabelle 3-16: TD-DFT-Berechnungen zu den UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmaxima der *sym-p*-bTAA **7d**, **7i**, **7s**, **7x** und **7k-o** (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,Abs(exp)}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Abs(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag	$\lambda_{max,Em(exp)}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{max,Em(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag
7d	NMe ₂	H	333 (38600)	318 (0.2356) HOMO → LUMO+2 (86 %)	430	398 (1.2714) HOMO → LUMO (98 %)
				336 (0.0165) HOMO → LUMO+1 (87 %)		
				343 (1.0518) HOMO → LUMO (95 %)		
7i	OMe	H	254 (17600)	278 (0.0584) HOMO → LUMO+5 (50 %)	390	396 (0.9207) HOMO → LUMO (98 %)
				280 (0.0540) HOMO → LUMO+4 (61 %)		
				316 (0.2714) HOMO → LUMO+2 (97 %)		
				318 (39800) 334 (0.0192) HOMO → LUMO+1 (97 %)		
7n	H	H	238 (17500)	340 (0.7705) HOMO → LUMO (97 %)	404	403 (0.7119) HOMO → LUMO (98 %)
				244 (0.2889) HOMO-1 → LUMO (95 %)		
				320 (27600) 331 (0.0186) HOMO → LUMO+1 (97 %)		
				313 (0.2728) HOMO → LUMO+2 (98 %)		
7s	F	H	239 (16400)	344 (0.6818) HOMO → LUMO (97 %)	401	401 (0.6905) HOMO → LUMO (98 %)
				278 (0.0384) HOMO → LUMO+5 (93 %)		
				279 (0.0486) HOMO → LUMO+4 (87 %)		
				316 (27500) 313 (0.2674) HOMO → LUMO+2 (89 %)		
				332 (0.0187) HOMO → LUMO+1 (96 %)		
				342 (0.6761) HOMO → LUMO (97 %)		

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁷ M.

Tabelle 3-16 (Fortsetzung): TDDFT-Berechnungen zu den UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmaxima der *sym-p*-bTAA **7d**, **7i**, **7s**, **7x** und **7k-o** (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,Abs(exp)}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Abs(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag	$\lambda_{max,Em(exp)}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{max,Em(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag
7x	CF ₃	H	240 (22800)	277 (0.0408) HOMO → LUMO+5 (85 %)	436	434 (0.6462) HOMO → LUMO (98 %)
			308 (sh, 24300)	311 (0.2514) HOMO → LUMO+2 (77 %)		
			342 (32800)	364 (0.7248) HOMO → LUMO (97 %)		
7ac	CN	H	249 (20400)	277 (0.0364) HOMO → LUMO+5 (84 %)	478	461 (0.7227) HOMO → LUMO (98 %)
			301 (14800)	287 (0.0702) HOMO → LUMO+4 (93 %)		
			360 (29900)	310 (0.2405) HOMO → LUMO+3 (69 %)		
				394 (0.7731) HOMO → LUMO (98 %)		
7k	H	NMe ₂	241 (34000)	300 (0.1463) HOMO → LUMO+5 (81 %)	560	560 (0.1922) HOMO → LUMO (99 %)
			319 (49000)	316 (0.2885) HOMO → LUMO+3 (78 %)		
				369 (0.0319) HOMO → LUMO+1 (98 %)		
				374 (0.7533) HOMO → LUMO (97 %)		
7l	H	OMe	308 (sh, 22000)	306 (0.2789) HOMO → LUMO+3 (77 %)	453	453 (0.4117) HOMO → LUMO (98 %)
			328 (24400)	353 (0.7344) HOMO → LUMO (97 %)		
				354 (0.0327) HOMO → LUMO+1 (98 %)		
7m	H	^t Bu	239 (16300)	278 (0.0557) HOMO → LUMO+4 (65 %)	424	418 (0.6199) HOMO → LUMO (98 %)
			329 (26200)	315 (0.3397) HOMO → LUMO+2 (98 %)		
				336 (0.0177) HOMO → LUMO+1 (97 %)		
				349 (0.7506) HOMO → LUMO (97 %)		
7o	H	F	237 (12400)	279 (0.0234) HOMO → LUMO+4 (56 %)	402	388 (0.7263) HOMO → LUMO (98 %)
			319 (23900)	288 (0.0441) HOMO → LUMO+3 (96 %)		
				307 (0.2548) HOMO → LUMO+2 (98 %)		
				332 (0.6802) HOMO → LUMO (97 %)		
		336 (0.0203) HOMO → LUMO+1 (98 %)				

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁷ M.

Da die Verläufe der Absorptionsspektren der *sym-p*-bTAA **7** im Allgemeinen sehr ähnlich sind, wird hier nur das berechnete Absorptionsspektrum der unsubstituierten Verbindung **7n** detailliert betrachtet (Abbildung 3-57). Die Balken in Abbildung 3-57 entsprechen den berechneten Oszillatorstärken der Übergänge und illustrieren, dass die beiden Absorptionsbanden aus mehreren Übergängen bestehen. Die Übergänge verschmelzen durch die spektrale Linienverbreiterung, die mittels einer *Gauß*-Kurve angenähert wird, zu jeweils einer breiten Bande, auch wenn bei der längstwelligsten Bande der HOMO→LUMO-Übergang den dominanten Beitrag liefert. Diese spektrale Überlagerung mehrerer elektronischer Übergänge führt vermutlich dazu, dass sich die Substituenteneffekte von R² auf die Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums teilweise kompensieren. Dadurch bleibt in den konsanguinen Reihen mit konstantem Rest in Position R¹ eine systematische, vom elektronischen Charakter des Substituenten abhängige Verschiebung aus. Abbildung 3-57 (**B**) veranschaulicht die besetzten und unbesetzten Molekülorbitale der dominanten Energieübergänge. Die TD-DFT-Berechnungen ergaben, dass sich die angeregten Zustände jeweils nur aus diesen Orbitalpaaren zusammensetzen. Für alle anderen *sym-p*-bTAA **7** verhält es sich ähnlich, weshalb auf die Berechnung der natürlichen Übergangorbitale (*natural transition orbitals*, NTO) verzichtet wurde, denn diese wären annähernd identisch mit den Grenzmolekülorbitalen.^[360]

Für ein tiefergehendes theoretisches Verständnis werden im Folgenden die unterschiedlichen Einflüsse der Substituenten in den Positionen R¹ und R² separat analysiert. Es erfolgt eine detaillierte Betrachtung ihrer individuellen Effekte, da sie die photophysikalischen Eigenschaften auf unterschiedliche Weise beeinflussen (vgl. vorheriges Kapitel 3.3.2.4). Zunächst soll der Einfluss des Arylsubstituenten R² auf das zentrale Stickstoffatom und das Luminophorsystem anhand der konsanguinen Reihen mit konstantem Substituenten in Position R¹ von **7k–o** mit einem Phenylsubstituenten im Biarylteil (R¹ = H) untersucht werden. Der Einfluss von R² ist für die Verbindungen **7k**, **7n** und **7o** durch die Energien der Grenzmolekülorbitale (*frontier molecular orbital*, FMO) in Abbildung 3-58 veranschaulicht. Mit abnehmender Donorstärke sinkt die HOMO-Energie von –4.832 eV (**7k**) über –5.483 eV (**7n**) auf –5.617 eV (**7o**). Bei der LUMO-Energie ist dieser Effekt weniger ausgeprägt. Die berechneten FMO zeigen, dass die Koeffizientendichten der HOMO der Verbindungen **7k–o** auf der TAA-Einheit lokalisiert sind. Durch photonische Anregung kommt es bei den HOMO→LUMO-Übergängen der Verbindungen **7k–o**, zu einem Ladungstransfer (*Charge Transfer*, CT) von der Triaryl- zur Biaryleinheit. Das LUMO ist folglich an der Biaryleinheit lokalisiert.

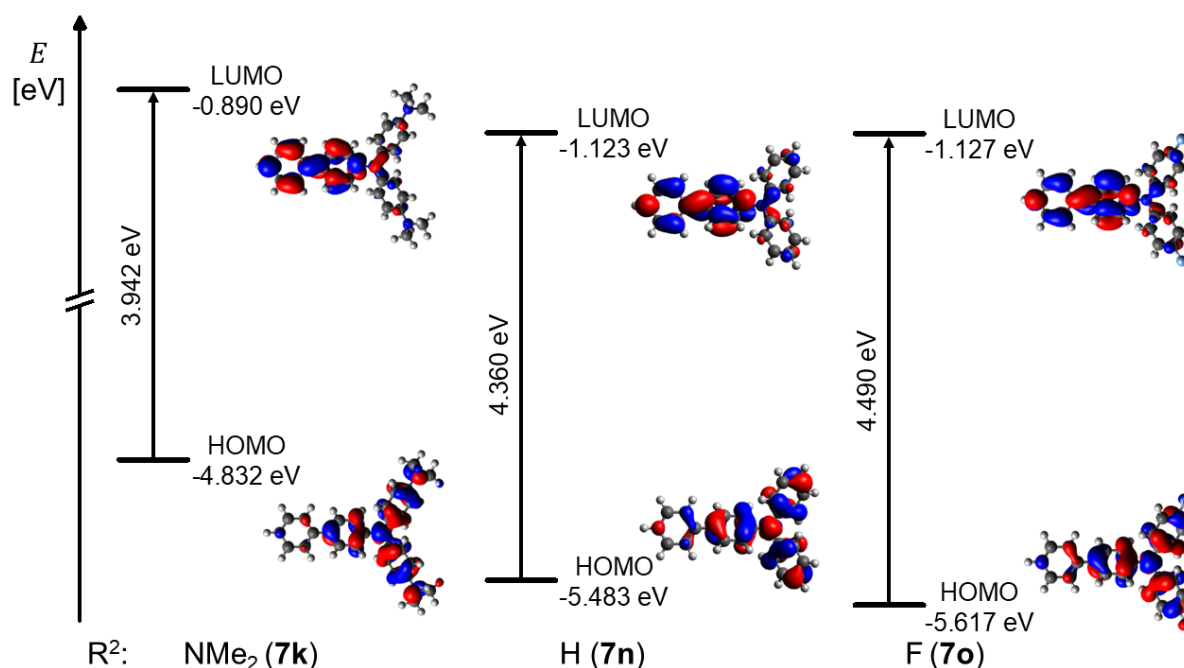


Abbildung 3-58: Ausgewählte *Kohn-Sham*-FMO der *sym-p*-bTAA **7k**, **7n** und **7o** unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die experimentell ermittelten Absorptionsbanden bei kürzeren Wellenlängen bestehen aus bis zu zwei Übergängen in höhere Zustände ($\geq S_4^*$, HOMO-1→LUMO (**7n**), HOMO→LUMO+3 (**7o**), HOMO→LUMO+4 (**7m** und **7o**) oder HOMO→LUMO+5 (**7k**)). Die TD-DFT-Berechnungen zeigen zudem, dass in den experimentell ermittelten Absorptionsmaxima bei der längsten Wellenlänge drei Übergänge und für **7l** zwei Übergänge überlappen. Die photonische Anregung des S_1^* -Zustands entspricht im Wesentlichen einem HOMO→LUMO-Übergang, die des S_2^* -Zustands basiert überwiegend auf einem HOMO→LUMO+1-Übergang und die des S_3^* -Zustands auf einem HOMO→LUMO+2-Übergang (für **7k-l**: HOMO→LUMO+3). Angesichts der Oszillatorstärke trägt der Übergang in den S_1^* -Zustand am stärksten und der Übergang in den S_3^* -Zustand am zweitstärksten zur Überlappung in der experimentell bestimmten längstwelligen Absorptionsbande bei. Die Auftragung der Energie des reinen HOMO→LUMO-Übergangs $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$, welche der Energie der theoretischen längstwelligen Absorptionsbande ohne Überlappung entsprechen würde, mit dem Substituentenparameter σ_p^+ (Abbildung 3-59) resultiert in einer guten Korrelation ($r^2 = 0.906$). Die positive Korrelation indiziert, dass für die längstwelligen Absorptionsmaxima eine hypsochrome Verschiebung mit abnehmender Donorstärke des Substituenten in Position R², also mit steigendem σ_p^+ , zu erwarten wäre. Diese hypsochrome Verschiebung wird jedoch wegen der Überlappung von mehr als einem Übergang experimentell vermutlich nicht beobachtet. Die gute Korrelation mit dem Substituentenparameter σ_p^+ deutet darauf hin, dass elektronenschiebende Reste die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ direkt durch Mesomerieeffekte beeinflussen. Donoren in R²

destabilisieren das HOMO durch die zusätzliche Elektronendichte, da dieses am TAA-Teil und somit direkt an R^2 lokalisiert ist. Im Gegensatz dazu stabilisieren Akzeptoren das HOMO, indem sie Elektronendichte zu sich ziehen. Gemäß Abbildung 3-58 scheint die Energie des HOMO ausgeprägter beeinflusst zu werden als die des LUMO. Das LUMO wird dennoch durch elektronenziehende Gruppen an R^2 destabilisiert, weil es an der Biaryl- und nicht an der Triaryleinheit lokalisiert ist (Abbildung 3-60). Die entgegengesetzten Effekte auf die HOMO- und LUMO-Energien führen schließlich dazu, dass sich die Energielücke mit abnehmendem Donorcharakter vergrößert. Donoren verkleinern folglich die Energielücke, was die Korrelation mit den Substituentenparameter σ_p^+ erklärt.

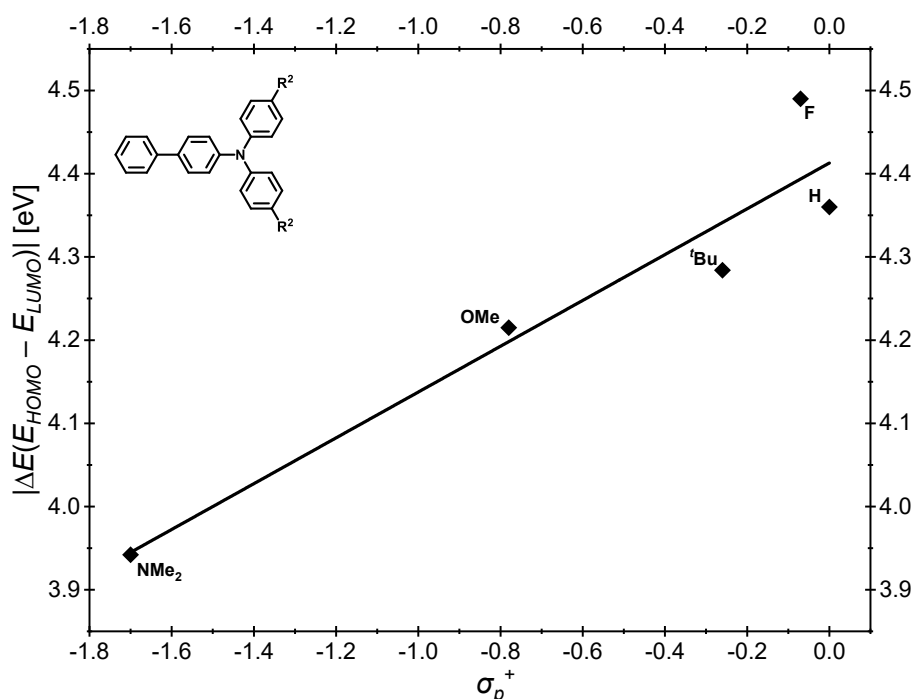


Abbildung 3-59: Korrelation des Betrags der Energiedifferenz ΔE zwischen der HOMO-Energie E_{HOMO} und der LUMO-Energie E_{LUMO} mit dem Substituentenparameter $\sigma_p^{+[203]}$ der *sym-p*-bTAA **7k-o** mit einem Phenylsubstituenten im Biarylteil ($R^1 = H$ (konstant)) (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, $|\Delta E(E_{HOMO} - E_{LUMO})| = 0.275 \text{ eV} \cdot \sigma_p^+ + 4.413 \text{ eV}$, $r^2 = 0.906$).

Der Vergleich der *Jabłoński*-Diagramme der Verbindungen **7k**, **7n** und **7o** (Abbildung 3-60) veranschaulicht, dass die Energie des schwingungsangeregten S_1 -Zustands mit abnehmender Donorstärke an Position R^2 zunimmt. Die Elektronendichte wird im angeregten Zustand durch elektronenschiebende Substituenten an der Position R^2 stabilisiert, da das LUMO an der Biaryleinheit lokalisiert ist. Folglich verschiebt sich das Emissionsmaximum mit abnehmendem Donorcharakter hypsochrom, was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

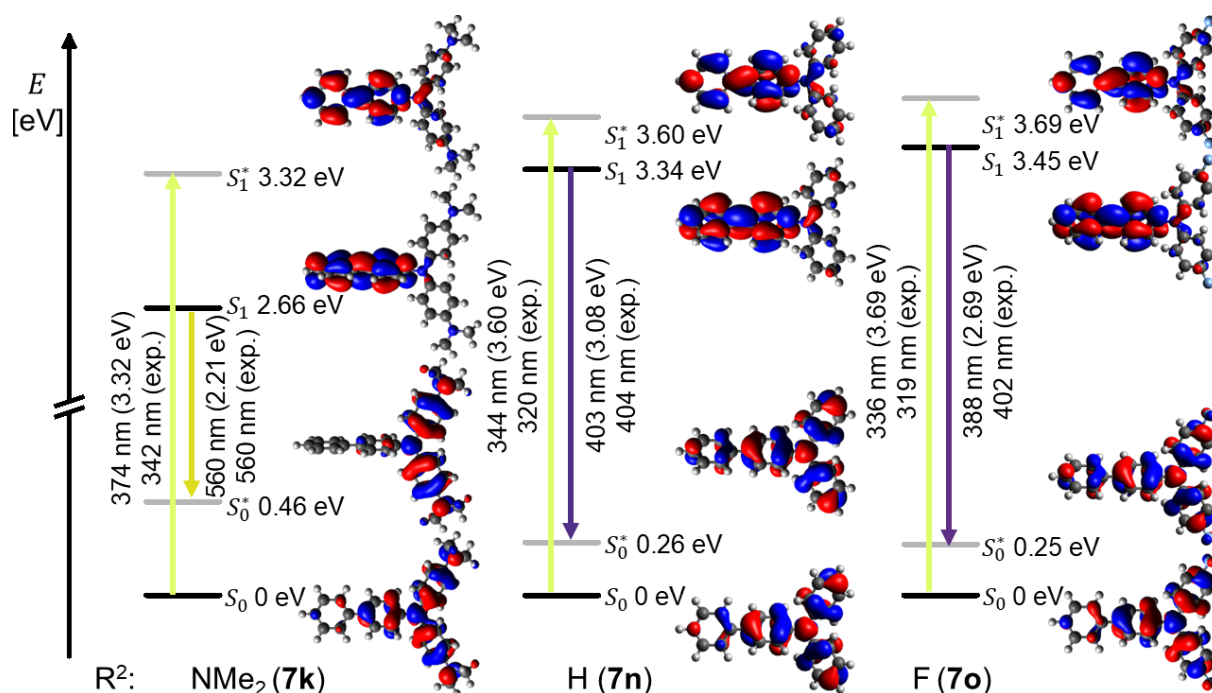


Abbildung 3-60: TD-DFT-berechnete *Jablonski*-Diagramme und *Kohn-Sham*-FMO, die dem S_0 - S_1^* -Übergang (Absorption bei der längsten Wellenlänge) und dem S_1 - S_0^* -Übergang (Fluoreszenz) der *sym-p*-bTAA **7k**, **7n** und **7o** entsprechen (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die Auftragung der berechneten Emissionsmaxima gegen den erweiterten *Hammett*-Parameter σ_p^+ ergibt in Analogie zu den experimentellen Daten die höchste Korrelation (Abbildung 3-167). Der positive Zusammenhang verdeutlicht, dass mit zunehmendem Akzeptorcharakter, also steigendem σ_p^+ , die Wellenzahl steigt und die Emission hypsochrom verschoben wird.

Aus den *Jablonski*-Diagrammen in Abbildung 3-60 geht darüber hinaus hervor, dass sich bei Verbindung **7k** mit dem starken *N,N*-Dimethylaminodonor der erste angeregte Zustand (S_1^*), der direkt aus dem vertikalen *Franck-Condon*-Übergang resultiert, energetisch deutlich vom schwingungsentspannten S_1 -Zustand unterscheidet. Diese Differenz ist vermutlich auf eine stärkeren Geometrieänderungen verglichen mit dem elektronischen Grundzustand S_0 zurückzuführen, die eine signifikante *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ zur Folge haben. Im schwingungsentspannten S_1 -Zustand liegt die Elektronendichte bei **7k** deutlich strikter auf dem Biarylteil des Moleküls. Bei den Vergleichsverbindungen **7n** und **7o** ist die Elektronendichte im S_1 -Zustand zwar ebenfalls primär auf der Biaryleinheit lokalisiert, zeigt jedoch eine leichte Delokalisation auf die TAA-Einheit, auf der auch das HOMO liegt. Diese geringfügig unterschiedliche Verteilung der Elektronendichte deutet auf schwächere strukturelle Verdrillungen bei **7n** und **7o** hin, was mit einer kleineren *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ einhergehen könnte.

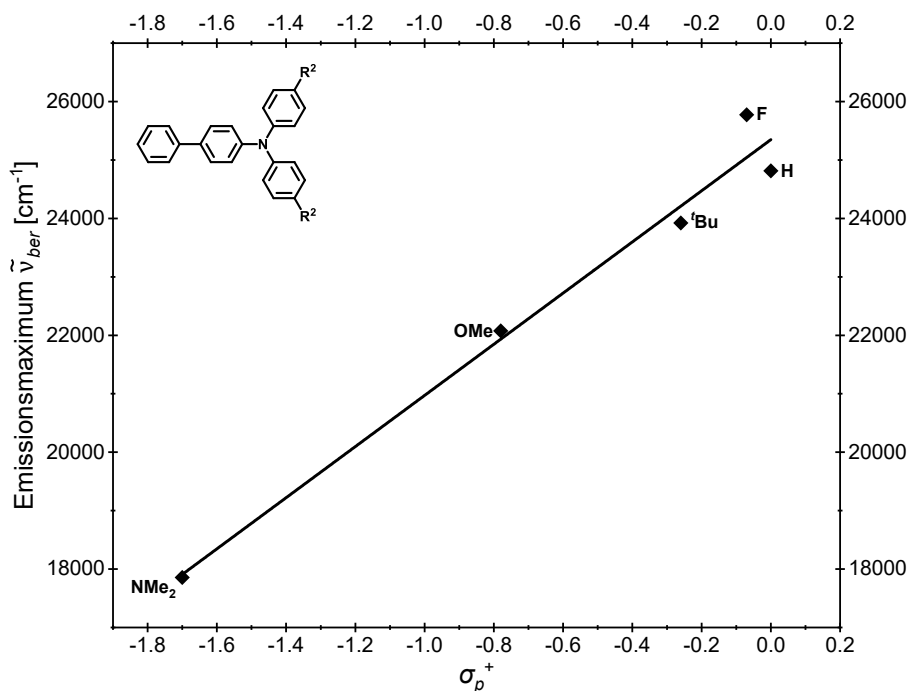
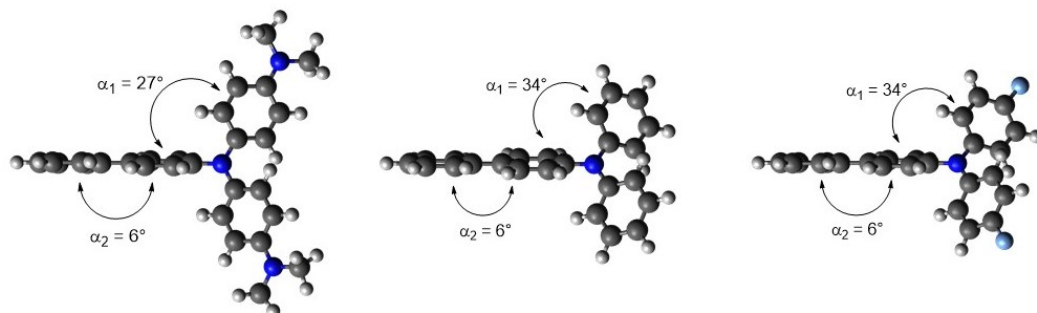


Abbildung 3-61: Korrelation des berechneten Emissionsmaximums mit dem Substituentenparameter $\sigma_p^{+[203]}$ der *sym-p*-bTAA **7k-o** mit einem Phenylsubstituenten im Biarylteil ($R^1 = \text{H}$ (konstant)), Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, $\tilde{\nu}_{Em,ber} = 4377 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 25348 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.976$).

Die stärkere strukturelle Verdrillung von **7k** lässt sich auch anhand der Änderung des Torsionswinkels α_1 der Triarylgruppen in Bezug auf die Ebene NC_3 -Einheit beim S_0 - S_1 -Übergang bestätigen (Abbildung 3-62).

S_1



S_0

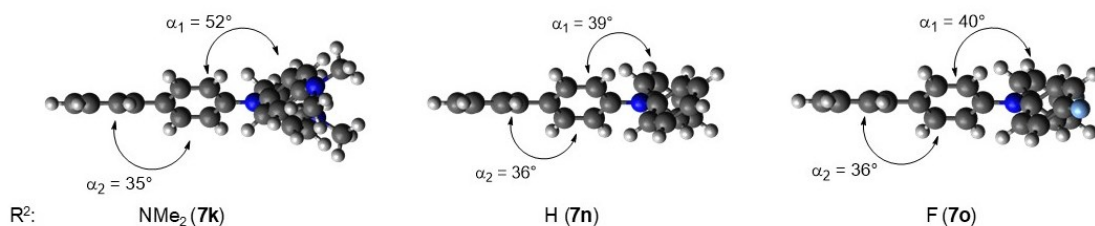


Abbildung 3-62: Graphische Darstellung der schwingungsrelaxierten Minimumgeometrien der S_0 - und S_1 -Zustände der *sym-p*-bTAA **7k**, **7n** und **7o** in der Seitenperspektive auf die Biaryleinheit (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Der Torsionswinkel α_1 von **7k** verringert sich nach der photonischen Anregung infolge der Relaxation im angeregten Zustand von 52° auf 27° , wohingegen sich der von **7o** nur von 40° auf 34° reduziert. Die photonische Anregung bewirkt beim Biarylteil hingegen sowohl für **7k** als auch für **7n** und **7o** eine Abnahme des Torsionswinkels α_2 zwischen beiden Arylresten, sodass diese annähernd coplanar im schwingungsrelaxierten S_1 -Zustand vorliegen.

Die Auftragung der quantenchemisch berechneten Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$ gegen die Hammett-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergibt analog zur Auftragung der experimentell bestimmten Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ ebenfalls die höchste Korrelation mit σ_p^+ (Abbildung 3-63).^[203] Die molekulare Relaxation und strukturelle Änderung im angeregten Zustand werden folglich durch elektronenschiebende Reste an R^2 begünstigt. Die quantenchemisch berechneten Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$ sind jedoch deutlich kleiner als die experimentell ermittelten Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_s$ ($\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}(\mathbf{7k}) = 9170 \text{ cm}^{-1}$ vs. $\Delta\tilde{\nu}_s(\mathbf{7k}) = 12600 \text{ cm}^{-1}$).

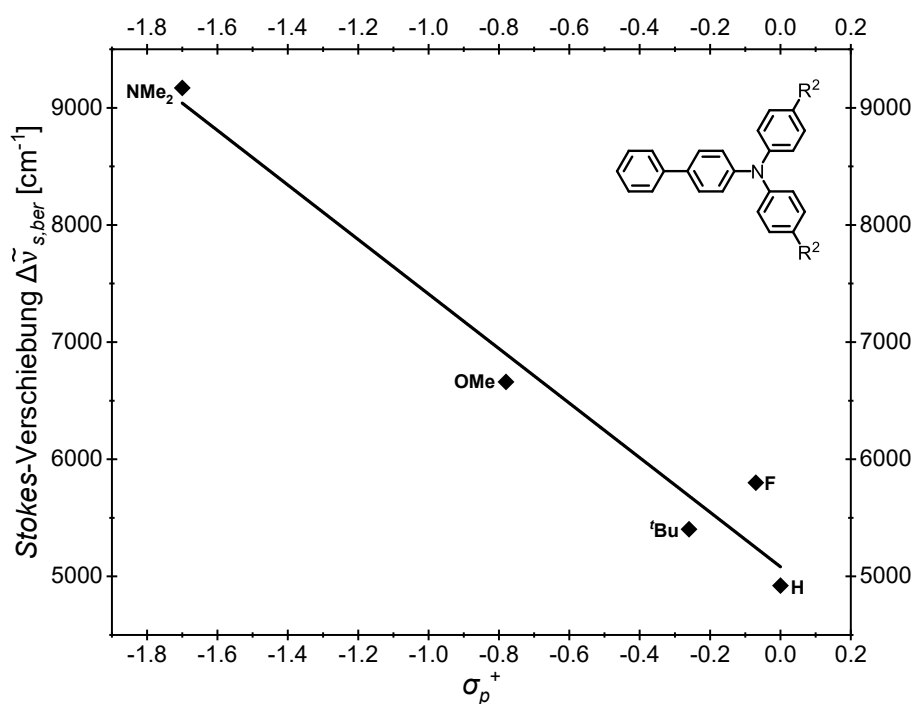


Abbildung 3-63: Korrelation der berechneten Stokes-Verschiebung mit dem Substituentenparameter σ_p^+ ^[203] der *sym-p*-bTAA **7k–o** mit einem Phenylsubstituenten im Biarylteil ($R^1 = \text{H}$ (konstant)) (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber} = -2328 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 5082 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.957$).

Die konsanguine Reihe der *sym-p*-bTAA **7d**, **7i**, **7n**, **7s**, **7x** und **7ac** mit Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom ($R^2 = \text{H}$) soll ebenfalls diskutiert werden, um den allgemeinen Einfluss des Arylrests R^1 auf das Luminophorsystem zu untersuchen. Der Einfluss von R^1 auf die Energien der FMO ist für die Verbindungen **7d**, **7n** und **7ac** in Abbildung 3-64 visualisiert. Mit abnehmender Donorstärke und zunehmender Akzeptorstärke sinken die HOMO-Energien von -5.144 eV (**7d**) über -5.483 eV (**7n**) auf -5.589 eV (**7ac**). Dieser Effekt ist noch ausgeprägter für die LUMO-Energien, die von -0.807 eV (**7d**) über -1.123 eV (**7n**) auf -1.845 eV (**7ac**) sinken.

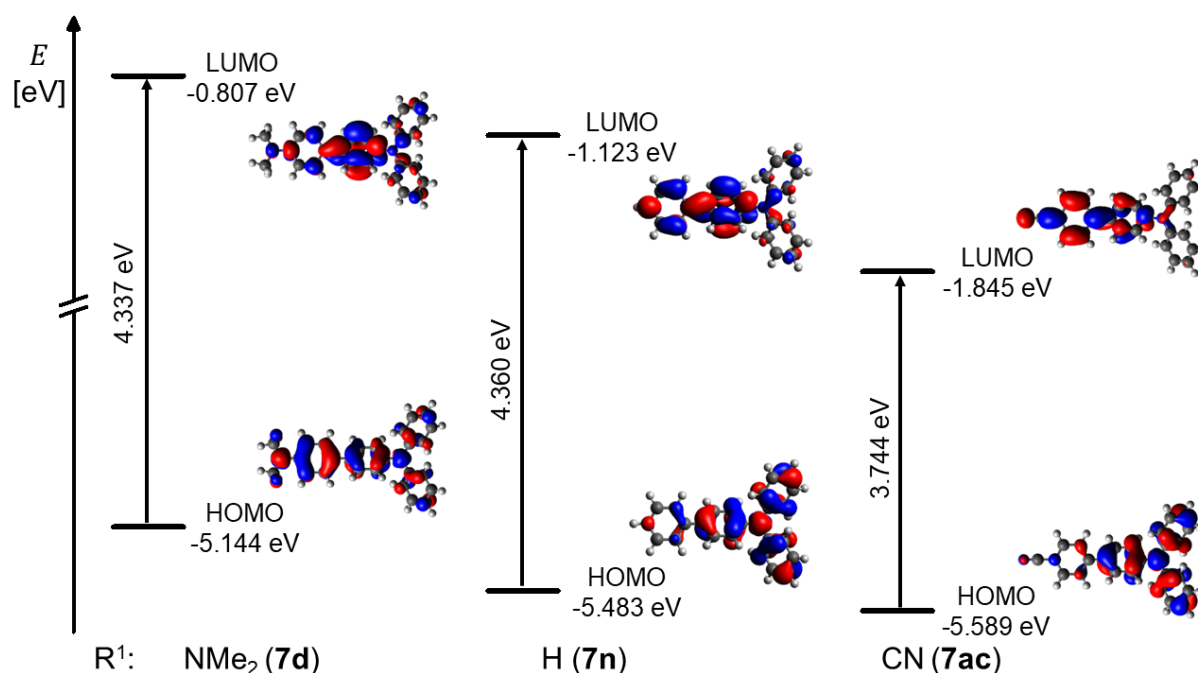


Abbildung 3-64: Ausgewählte *Kohn-Sham*-FMO der *sym-p*-bTAA **7d**, **7n** und **7ac** unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die berechneten FMO deuten darauf hin, dass die Koeffizientendichten der HOMO von **7i**, **7n**, **7s**, **7x** und **7ac** auf der TAA-Einheit lokalisiert sind, während bei Verbindung **7d** die Biaryleinheit mit dem starken *N,N*-Dimethylaminodonor überwiegend die Koeffizientendichte trägt. Die elektronische Natur dieses Luminophors wird folglich durch die Änderung der Dipolorientierung beeinflusst, was das abweichende Absorptions- und Emissionsverhalten der konsanguinen Reihe **7i**, **7n**, **7s**, **7x** und **7ac** in der Korrelationsstudie erklärt (siehe vorheriges Kapitel 3.3.2.4). Die photonische Anregung bewirkt einen CT von der TAA-Einheit zur Biaryleinheit bei den HOMO→LUMO-Übergängen der Verbindungen **7i**, **7n**, **7s**, **7x** und **7ac**. Im Gegensatz dazu wird dieser Übergang bei Verbindung **7d** von einem CT von der Biaryleinheit zum zentralen Stickstoffatom begleitet, was wiederum die divergente elektronische Struktur verdeutlicht. Diese veränderte elektronische Natur von **7d** lässt sich zudem mithilfe von, aus den quantenchemischen Rechnungen abgeleiteten, Ladungsdichtedifferenzen ($\Delta\rho = \rho(S_1) - \rho(S_0)$) illustrieren, bei denen der Farbwechsel die Zu- bzw. Abnahme der Elektronendichte entlang des Luminophors innerhalb der konsanguinen Reihe widerspiegelt (Abbildung 3-65). Die aus der Ladungsdichtedifferenz des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs gewonnenen Darstellungen zeigen, dass bei den Verbindungen mit Cyano-, Trifluormethyl- und Fluorsubstituent an R¹ sowie bei der neutralen Referenz (R¹ = H) die Elektronendichte bei Anregung vom TAA-Teil auf den Biarylteil verschoben wird. Dies äußert sich in einer Abnahme der Dichte (rot) auf der TAA-Einheit und einer Zunahme (blau) auf dem Biarylsegment. Für **7i** (R¹ = OMe) bleibt dieser Trend grundsätzlich erhalten, die Bereiche erhöhter Dichte verlagern sich jedoch bereits leicht in Richtung der TAA-Einheit. Bei **7d** (R₁ = NMe₂) verschiebt sich die Elektronendichte stärker auf den zentralen Arylring der

Biaryleinheit, während der äußere Arylring an Koeffizientendichte verliert. Dies weist auf den veränderten CT-Pfad im Vergleich zur konsanguinen Reihe hin und kann somit das abweichende Absorptions- und Emissionsverhalten von **7d** erklären. Die experimentell bestimmte längstwellige Absorption korreliert entsprechend nur dann gut mit den berechneten längstwelligen Absorptionsmaxima, wenn Verbindung **7d** aus der Auswertung ausgeschlossen wird (Abbildung 3-66, **A**). Verbindung **7d** wird angesichts des veränderten Luminophorsystems daher bei allen nachfolgenden Untersuchungen nicht berücksichtigt.

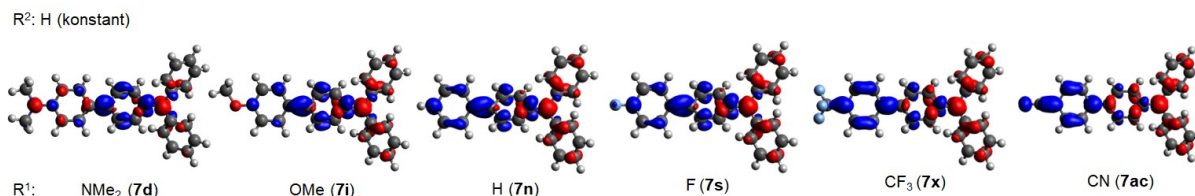


Abbildung 3-65: CT-Charakter der Verbindungen **7d**, **7i**, **7n**, **7s**, **7x** und **7ac** im Vergleich, veranschaulicht anhand der Ladungsdichtedifferenz des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs (rot = Abnahme der Ladungsdichte, blau = Zunahme der Ladungsdichte, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die experimentell ermittelten Absorptionsbanden bei kürzeren Wellenlängen lassen sich bis zu zwei Übergängen in höhere Zustände zuordnen ($\geq S_4^*$, HOMO-1 \rightarrow LUMO (**7n**), HOMO \rightarrow LUMO+4 (**7i**, **7s** und **7x**), HOMO \rightarrow LUMO+5 (**7i**, **7s**, **7x** und **7ac**)) (Tabelle 3-16). Die TD-DFT-Berechnungen von **7d**, **7i**, **7n** und **7s** präsentieren darüber hinaus, dass in den experimentell ermittelten Absorptionsmaxima bei der längsten Wellenlänge drei Übergänge überlappen. Die photonische Anregung des S_1^* -Zustands entspricht größtenteils einem HOMO \rightarrow LUMO-Übergang, die des S_2^* -Zustands einem HOMO \rightarrow LUMO+1-Übergang und die des S_3^* -Zustands einem HOMO \rightarrow LUMO+2-Übergang. Die HOMO \rightarrow LUMO-Übergänge dominieren hierbei aufgrund der höchsten Oszillatorstärke. Am zweitstärksten tragen die Übergänge in den S_3^* -Zustand zur Überlappung in der experimentell bestimmten längstwelligen Absorptionsbande bei. Bei **7x** und **7ac** resultiert das längstwellige Absorptionsmaximum allein aus dem HOMO \rightarrow LUMO-Übergang, welcher der photonischen Anregungen in den S_1^* -Zustand entspricht.

Die Auftragung der Energie des reinen HOMO \rightarrow LUMO-Übergangs $\Delta E(E_{HOMO} - E_{LUMO})$ gegen den Substituentenparameter σ_p^- (Abbildung 3-66, **B**) resultiert, genauso wie die Auftragung der experimentell bestimmten längstwelligen Absorption gegen σ_p^- , in einer guten Korrelation ($r^2 = 0.947$). Gemäß der negativen Korrelation wird die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO} - E_{LUMO})$ mit abnehmender Donorstärke, also steigendem σ_p^- , kleiner. Das längstwellige Absorptionsmaximum sollte sich folglich mit abnehmendem Donorcharakter bathochrom verschieben, was mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Aufgrund der guten Korrelation mit dem Substituentenparameter σ_p^- wird die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO} - E_{LUMO})$ direkt durch Mesomerieeffekte elektronenziehender Gruppen beeinflusst. Das LUMO ist an der

Biaryleinheit in direkter Nähe zum Substituenten in Position R¹ lokalisiert, wodurch Donoren an dieser Position eine destabilisierende Wirkung besitzen. Akzeptoren dagegen stabilisieren das LUMO, indem sie Elektronendichte zu sich ziehen.

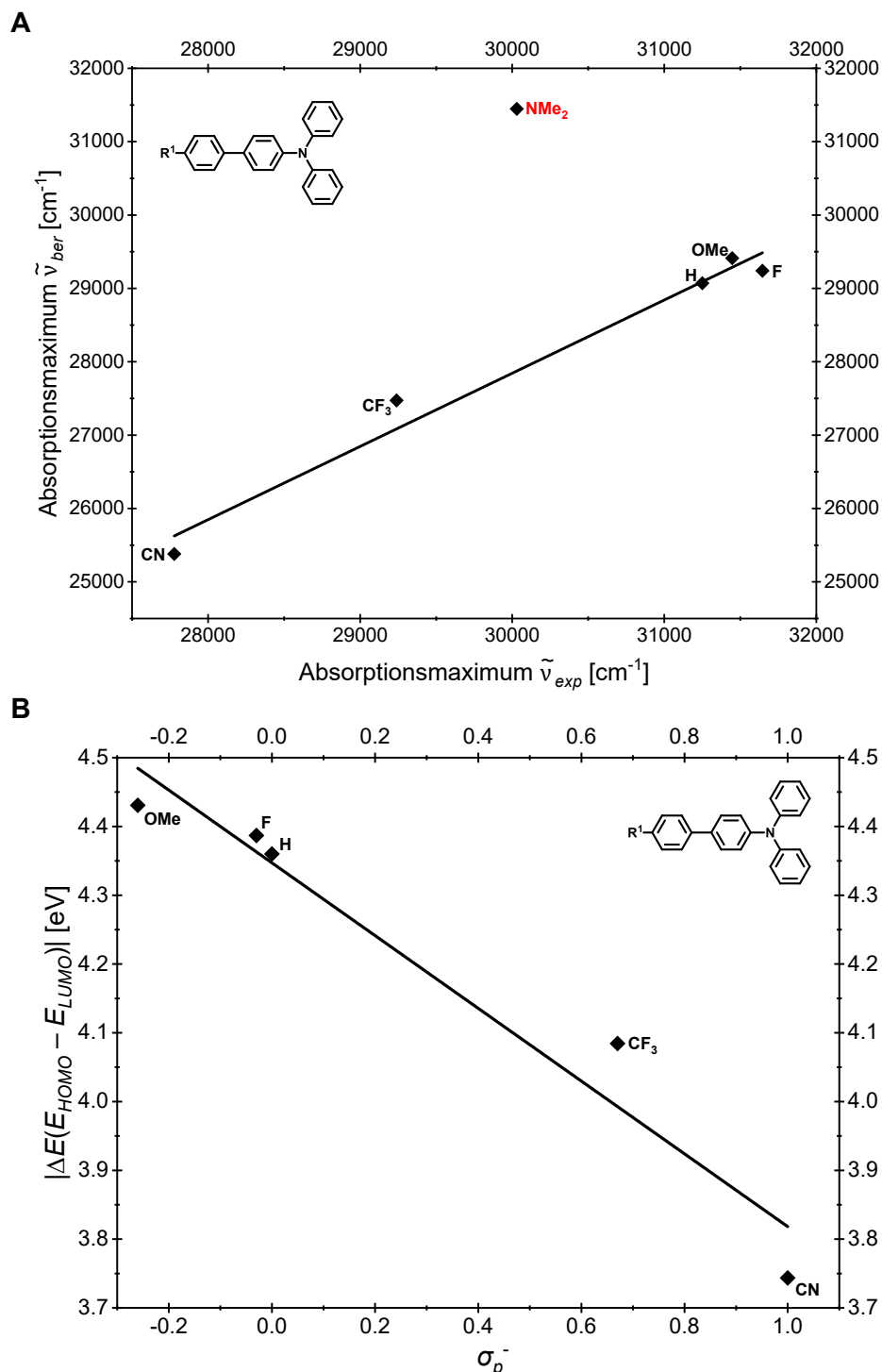


Abbildung 3-66: Auftragung **(A)** der längstwelligsten berechneten Absorptionsmaxima gegen die längstwelligsten experimentellen Absorptionsmaxima ($\tilde{\nu}_{Abs,ber} = 0.998 \text{ cm}^{-1} \cdot \tilde{\nu}_{Abs,exp} - 2093 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.976$) und **(B)** Korrelation der Energiedifferenz ΔE zwischen der HOMO-Energie E_{HOMO} und der LUMO-Energie E_{LUMO} mit dem Substituentenparameter $\sigma_p^{-[203]}$ ($\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO}) = 0.529 \text{ eV} \cdot \sigma_p^- - 4.347 \text{ eV}$, $r^2 = 0.947$) der *sym-p*-bTAA **7d**, **7i**, **7n**, **7s**, **7x** und **7ac** mit Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom ($R^2 = \text{H}$ (konstant)) (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Gemäß Abbildung 3-64 wird die HOMO-Energie ebenfalls durch Akzeptoren abgesenkt. Diese entziehen dem Molekül Elektronendichte, wodurch die Elektronen stärker gebunden und weniger reaktiv sind, was zu einer energetischen Absenkung des HOMO führt. Akzeptoren an R¹, wie die Trifluormethyl- (**7x**) und die Cyanogruppe (**7ac**), bewirken zudem eine signifikantere Ladungstrennung entlang des π -Systems und führen zu einem höheren Grundzustandsdipolmoment $\overline{\mu}_G$ (Abbildung 3-67, unten). Diese Polarisierung kann zusätzlich durch das umgebene Lösungsmittel effektiver stabilisiert werden. Dichlormethan besitzt mit einer Permittivität von 8.93^[355] ein schwaches permanentes Dipolmoment, das ladungstrennte Zustände über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen begünstigt und folglich die Gesamtenergie des HOMO weiter verringert. Mit abnehmendem Akzeptorcharakter an R¹ reduziert sich das Dipolmoment, da die Ladungssymmetrie stärker ausgeglichen ist. Das *sym-p*-bTAA **7d** mit dem starken *N,N*-Dimethylaminodonor an R¹ weist im Grundzustand ein Dipolmoment auf, das entgegengesetzt zu dem der Verbindungen mit Akzeptorsubstituenten an R¹ gerichtet ist. Diese invertierte und zugleich schwächere Grundzustandspolarisation verdeutlicht die veränderte Ladungsverteilung im Vergleich zur konsanguine Reihe **7i**, **7n**, **7s**, **7x** und **7ac** und kann das abweichende experimentelle Verhalten von **7d** erklären. Für **7i** mit einem Methoxysubstituenten an R¹ lässt sich bereits ein leicht verändertes Dipolmoment feststellen, welches jedoch noch keine signifikante Abweichung vom Verhalten der konsanguine Reihe hervorruft.

Das Grundzustandsdipolmoment $\overline{\mu}_G$ der konsanguine Reihe **7k**, **7l**, **7m**, **7n** und **7o** (Abbildung 3-67, oben) unterliegt weiteren Einflussfaktoren, da der Substituent in Position R² aufgrund seiner direkten Nähe zum HOMO eine stärkere Wirkung ausübt.

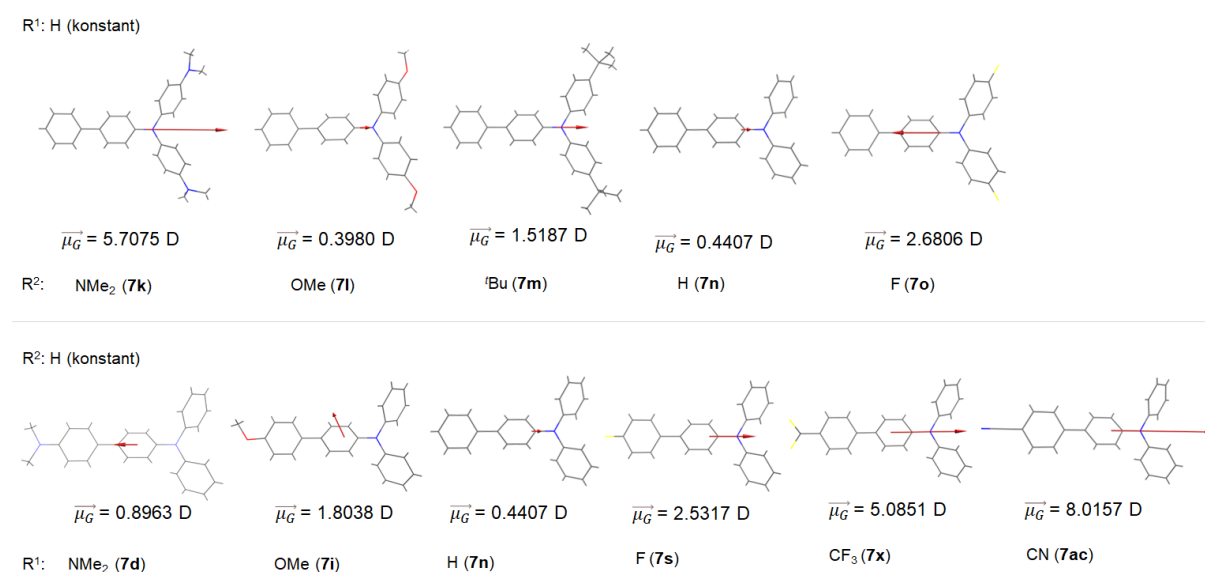


Abbildung 3-67: Grundzustandsdipolmomente $\overline{\mu}_G$ der *sym-p*-bTAA **7i**, **7k–o**, **7s**, **7x** und **7ac** (Pfeil von positiver zu negativer Ladung, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Im Gegensatz zur konsanguine Reihe **7k**, **7l**, **7m**, **7n** und **7o** mit variablem R^2 verhalten sich die Energien von HOMO und LUMO der konsanguine Reihe **7i**, **7n**, **7s**, **7x** und **7ac** nicht gegenläufig, sondern nehmen mit sinkendem Donorcharakter von R^1 gemeinsam ab. Dieser Effekt ist jedoch bei der LUMO-Energie stärker ausgeprägt, da das LUMO im Vergleich zum HOMO eine noch ausgeprägtere Ladungstrennung aufweist und sich in direkter Nähe zu R^1 befindet. Die LUMO-Energie reagiert daher empfindlicher auf die elektronische Natur der Substituenten an R^1 . Die experimentell bestimmte längstwellige Absorption zeigt im vorherigen Kapitel 3.3.2.4 nur eine Abhängigkeit vom elektronischen Charakter von R^1 aber nicht von R^2 . Die quantenchemischen Rechnungen, die nicht durch überlappende Übergänge verzerrt sind, weisen auch eine Abhängigkeit des HOMO→LUMO-Übergangs von R^2 auf. Der Substituent an R^1 übt jedoch einen deutlich stärkeren Einfluss auf diese Absorptionsenergie aus als der an R^2 , was sich in einer größeren Steigung der Korrelation in Abbildung 3-66 im Gegensatz zu Abbildung 3-59 widerspiegelt. Da R^1 die LUMO-Energie stärker beeinflusst, lässt sich annehmen, dass das LUMO insgesamt die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ und damit die Absorptionsenergie deutlich stärker beeinflusst als das HOMO. R^2 wirkt dagegen überwiegend auf die HOMO-Energie, wodurch sein Einfluss auf die Energielücke und somit auf die Absorption vergleichsweise geringer ist. Dies erklärt, warum der Einfluss von R^2 auf das längstwellige Absorptionsmaximum experimentell nicht deutlich erkennbar ist und durch andere Übergänge überlagert wird.

Abbildung 3-68 zeigt vereinfachte *Jabłoński*-Diagramme der Verbindungen **7i**, **7n** und **7ac**, wobei **7i** als donorsubstituiertes Beispiel anstelle von **7d**, wegen des abweichenden Emissionsverhaltens, dargestellt ist. Diese Abweichung lässt sich auch deutlich in der Auftragung der experimentell bestimmten Emissionsmaxima gegen die berechneten Emissionsmaxima erkennen, da nur dann eine gute Korrelation erreicht wird, sofern Verbindung **7d** keine Berücksichtigung findet (Abbildung 3-69, **A**). Die quantenchemischen Rechnungen geben das experimentelle Emissionsverhalten der *sym-p*-bTAA **7** daher nur eingeschränkt wieder, da das Emissionsmaximum von **7d** mit starkem *N,N*-Dimethylaminodonor signifikant von der konsanguinen Reihe abweicht. Die Abweichung ist vermutlich auf die effiziente Konjugation des Donors durch die *para*-Biarylsubstitution zurückzuführen, durch die die FMO stark beeinflusst werden. Dies führt möglicherweise zu einer ausgeprägten Delokalisierung, die das Luminophorsystem und damit das Emissionsverhalten wesentlich verändert.

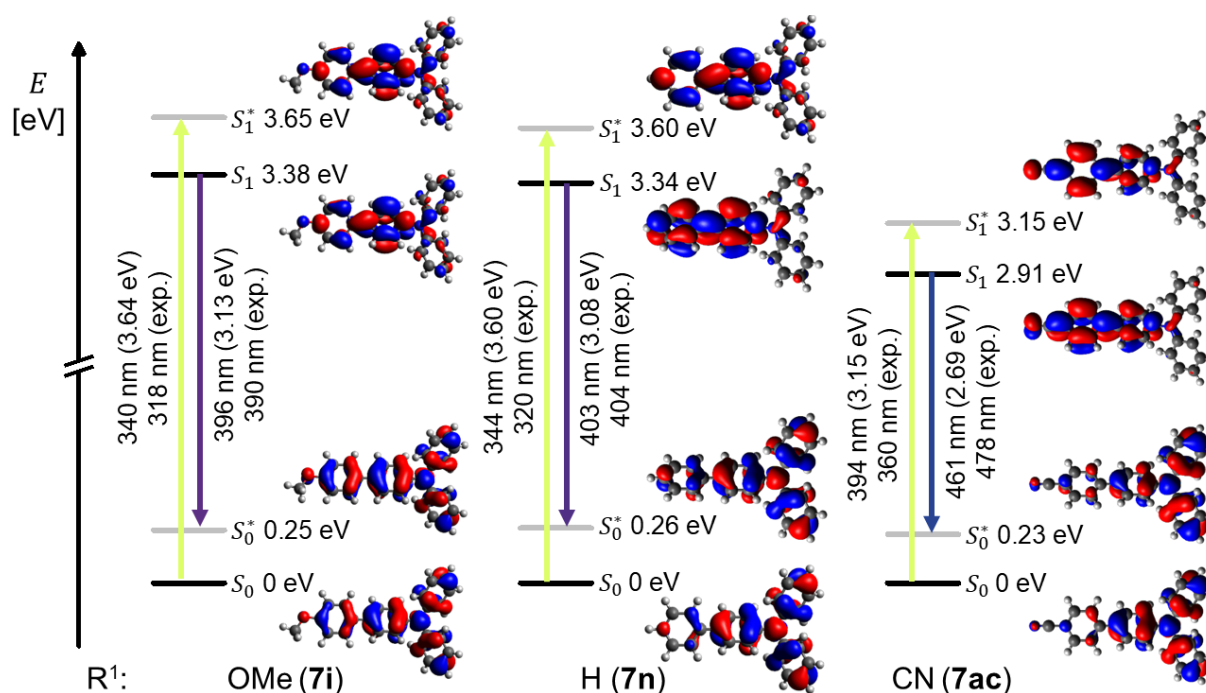


Abbildung 3-68: TD-DFT-berechnete *Jablonski*-Diagramme und *Kohn-Sham*-FMO, die dem S_0 - S_1^* -Übergang (Absorption bei der längsten Wellenlänge) und dem S_1 - S_0^* -Übergang (Fluoreszenz) der *sym-p*-bTAA **7i**, **7n** und **7ac** entsprechen (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Im Vergleich zur konsanguinen Reihe **7k**, **7n** und **7o** (Abbildung 3-60) offenbaren die *Jablonski*-Diagramme in Abbildung 3-68 schließlich ein anderes Verhalten, da die Energien des schwingungsangeregten S_1^* -Zustands mit abnehmendem Donorcharakter von R¹ sinken anstatt steigen. Folglich wird die Elektronendichte des angeregten Zustands durch elektronenziehende Substituenten an der Position R¹ stabilisiert, da das LUMO an der Biaryleinheit lokalisiert ist. Die Emission verschiebt sich somit bathochrom mit abnehmendem Donorcharakter, was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt (vgl. Kapitel 3.3.2.4). Für die berechneten Emissionsmaxima wird in Analogie zu den experimentellen Maxima ebenfalls die höchste Korrelation mit dem erweiterten *Hammitt*-Parameter σ_p^- erreicht (Abbildung 3-69, **B**). Im vorherigen Kapitel wurde mithilfe einer multilinearen Regression herausgearbeitet, dass R¹ einen stärkeren Einfluss auf die Emission ausübt als R² (Abbildung 3-49, Kapitel 3.3.2.4). Dies lässt sich wahrscheinlich durch die direkte Nähe des Substituenten R¹ zum LUMO erklären, wodurch dessen Energie empfindlicher auf die elektronische Natur von R¹ reagiert.

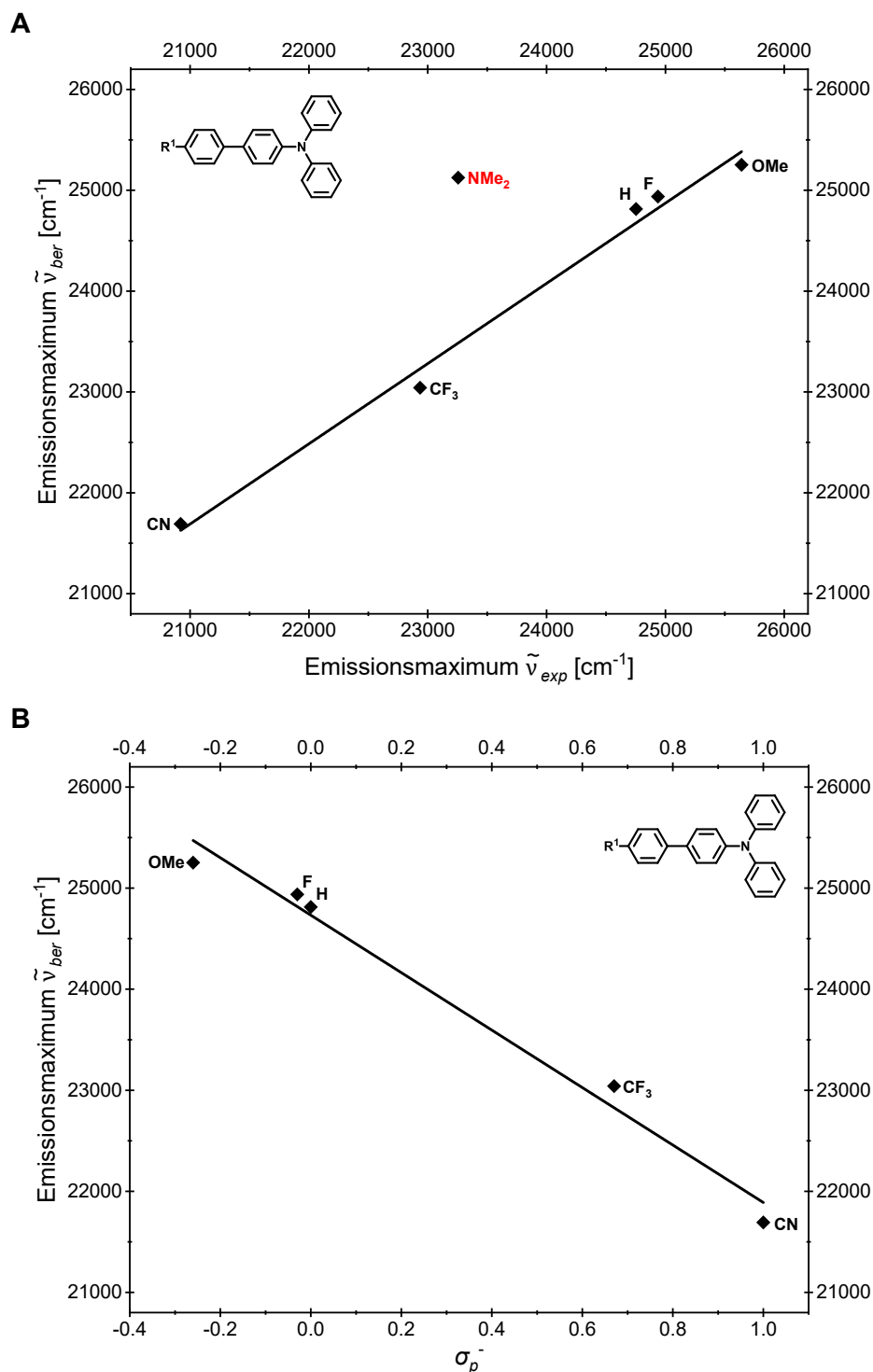


Abbildung 3-69: Auftragung **(A)** der berechneten Emissionsmaxima gegen die experimentellen Emissionsmaxima ($\tilde{\nu}_{Em,ber} = 0.796 \text{ cm}^{-1} \cdot \tilde{\nu}_{Em,exp} + 4985 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.990$) und **(B)** der Korrelation der berechneten Emissionsmaxima mit dem Substituentenparameter σ_p^- ^[203] ($\tilde{\nu}_{Em,ber} = -2843 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 24732 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.984$) der *sym-p*-bTAA **7d**, **7i**, **7n**, **7s**, **7x** und **7ac** mit Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom ($R^2 = \text{H}$ (konstant)), (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2).

Die quantenchemisch berechneten Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$ der konsanguinen Reihe **7i**, **7n** und **7ac** sind deutlich kleiner als die experimentell ermittelten Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_s$ ($\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}(\mathbf{7i}) = 4700 \text{ cm}^{-1}$ vs. $\Delta\tilde{\nu}_s(\mathbf{7i}) = 5800 \text{ cm}^{-1}$). Für die konsanguine Reihe **7i**, **7n**, **7s**, **7x** und **7ac** ist keine Korrelation der quantenchemisch berechneten Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$

mit den *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I für den Rest R^1 zu beobachten. Dies steht im Einklang mit den experimentellen Daten. Im Gegensatz zur konsanguinen Reihe **7k–o** mit variierendem Rest R^2 nimmt der Substituent R^1 nur einen marginalen Einfluss auf die Änderung des Torsionswinkels α_1 der Triarylgruppen in Bezug auf die Ebene der NC_3 -Einheit beim S_0 - S_1 -Übergang (Abbildung 3-70).

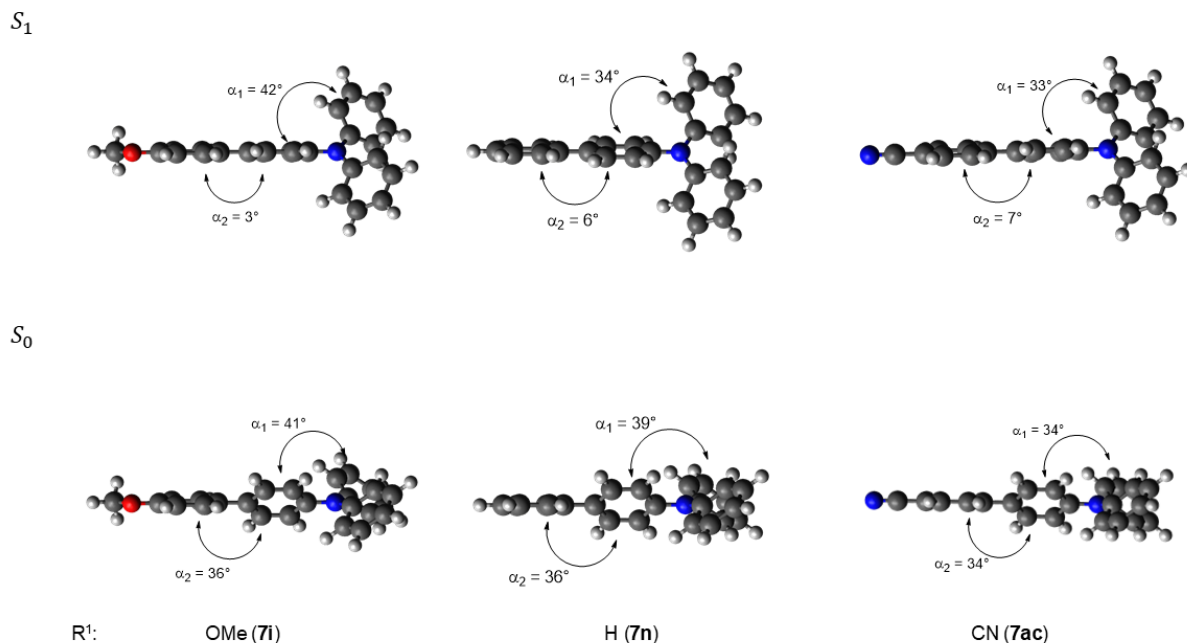


Abbildung 3-70: Graphische Darstellung der schwingungsrelaxierten Minimumgeometrien der S_0 - und S_1 -Zustände der *sym-p*-bTAA **7i**, **7n** und **7ac** in der Seitenperspektive auf die Biaryleinheit (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2).

Die photonische Anregung bewirkt beim Biarylteil jedoch analog zur konsanguinen Reihe **7k**, **7n** und **7o** ebenfalls eine Abnahme des Torsionswinkels α_2 zwischen beiden Arylresten, sodass diese im schwingungsrelaxierten S_1 -Zustand stärker coplanar zueinander vorliegen. Der Methoxydonor bewirkt dabei eine stärkere Planarisierung als der Cyanoakzeptor, was den allgemeinen Trend widerspiegelt, dass elektronenschiebende Substituenten eine stärkere Planarisierung begünstigen als elektronenziehende. Die molekulare Relaxation und strukturelle Modifikation im angeregten Zustand hängen folglich primär vom Substituenten R^2 ab, da R^1 nur einen Einfluss auf den Torsionswinkel α_2 ausübt, nicht aber auf den Torsionswinkel α_1 . Dies spiegelt sich auch in den Veränderungen des Dipolmoments vom Grundzustand zum angeregten Zustand wider (Abbildung 3-71). Für die konsanguine Reihe **7k–o** mit variierendem Rest R^2 lässt sich eine ausgeprägtere Änderung des Dipolmoments beim S_0 - S_1 -Übergang $\Delta\vec{\mu}$ beobachten. Die Dipolmomente des angeregten Zustands $\vec{\mu}_E$ lassen sich hierbei auch mit den *Hammett*-Parametern σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I in Beziehung setzen, wobei die beste Korrelation mit dem Substituentenparameter σ_I erhalten wurde (Abbildung 3-

72). Die Polarität und damit die *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ der *sym-p*-bTAA **7** wird daher am stärksten durch induktive Effekte des Substituenten R² beeinflusst.

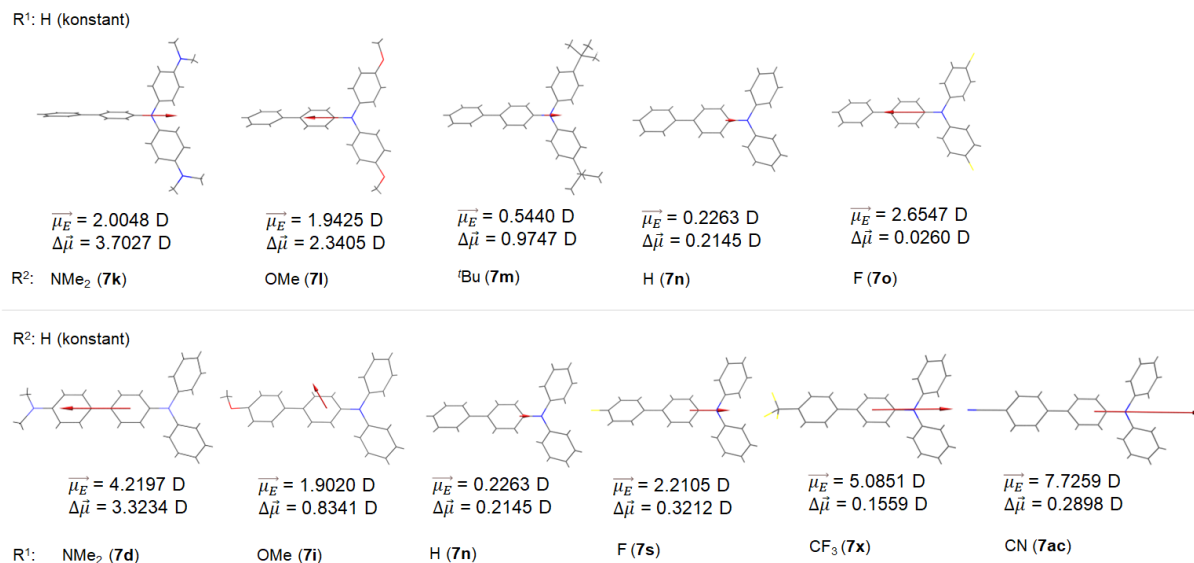


Abbildung 3-71: Dipolmomente der angeregten Zustände $\bar{\mu}_E^*$ und die berechneten Änderungen der Dipolmomente bei den S_0 - S_1 -Übergängen $\Delta\bar{\mu}$ der *sym-p*-bTAA **7i**, **7k-o**, **7s**, **7x** und **7ac** (Pfeil von positiver zu negativer Ladung, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Insgesamt ändert sich das Dipolmoment vom Grundzustand zum angeregten Zustand der *sym-p*-bTAA **7i**, **7k-o**, **7s**, **7x** und **7ac** nicht signifikant, obwohl die photonische Anregung einen CT von der TAA-Einheit zur Biaryleinheit bei den HOMO→LUMO-Übergängen bewirkt. Die *sym-p*-bTAA **7** sind annähernd symmetrisch aufgebaut, weshalb sich vermutlich der CT-Charakter und damit die Dipolmomentänderung innerhalb des Moleküls selbst kompensieren. Zudem findet der CT nicht vollständig zwischen zwei isolierten Zentren statt, sondern über eine größere delokalisierte Elektronenstruktur, wodurch die Ladung im Molekül weiterhin verteilt bleibt und die Dipolmomente von Grund- und angeregtem Zustand nur geringfügig variieren. Im angeregten Zustand zeigt sich ein dem Grundzustand vergleichbares Verhalten von **7d**, da sich auch hier die Polarisierung von den Verbindungen mit Akzeptorsubstituenten an R¹ unterscheidet. Die Änderung des Dipolmoments $\Delta\bar{\mu}$ zwischen S_0 und S_1 -Zustand liegt für **7i**, **7n**, **7s**, **7x** und **7ac** in einem ähnlichen Bereich, wohingegen $\Delta\bar{\mu}$ für das *N,N*-dimethylaminosubstituierte **7d** deutlich größer ausfällt. Dieses Ergebnis weist auf einen stärker ausgeprägten und anders gerichteten CT hin, in dem die durch den *N,N*-Dimethylaminodonor induzierte Ladungsverlagerung deutlich zunimmt. Die Kombination aus invertierter und schwächerer Grundzustandspolarisation sowie der größeren Dipoländerung im angeregten Zustand erklärt möglicherweise das abweichende Verhalten von **7d** in den experimentell bestimmten Absorptions- und Emissionskorrelationen von der konsanguinen Reihe.

Bei polaren Luminophoren können neben Geometrieänderungen auch Lösungsmittelleffekte die *Stokes*-Verschiebung erheblich beeinflussen. Insbesondere die Lösungsmittelpolarität

kann sich, neben der natürlichen Linienverbreiterung in Lösung, signifikant auf die Luminophore auswirken.^[70] Aus diesem Grund wird in den folgenden beiden Kapiteln auf weitere photophysikalische Phänomene der *sym-p*-bTAA **7** eingegangen.

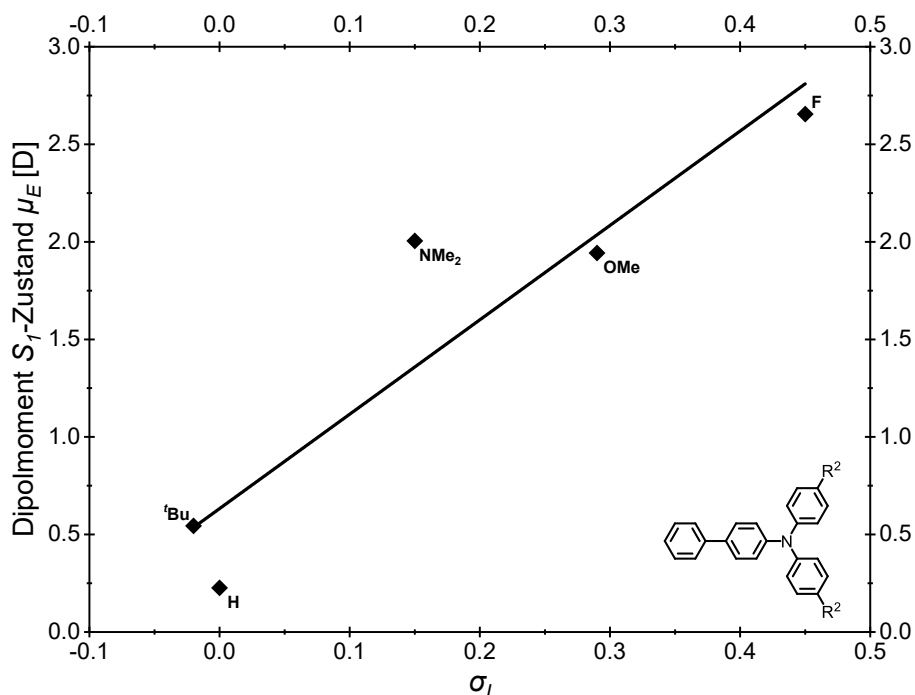


Abbildung 3-72: Auftragung der Dipolmomente des angeregten Zustands $\vec{\mu}_E$ der *sym-p*-bTAA **7k-o** mit einem Phenylsubstituenten im Biarylteil ($R^1 = \text{H}$ (konstant)) gegen den *Hammett*-Parameter σ_I ^[203] (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, $\vec{\mu}_E = 4.838 \text{ D} \cdot \sigma_I - 0.633 \text{ D}$, $r^2 = 0.857$).

Die in diesem Kapitel erarbeiteten theoretischen Vorhersagemodelle mit ausgezeichneten Korrelationskoeffizienten ($r^2 = 0.857 - 0.998$) offenbaren, dass ebenso ein rationales Design maßgeschneiderter *sym-p*-bTAA **7** mit gezielt variierbaren photophysikalischen Eigenschaften auch auf Basis quantenchemischer Rechnungen möglich ist.

Neben den zuvor theoretisch betrachteten Singulettzuständen sollten auch die Triplettzustände berücksichtigt werden, da sich exemplarisch an Verbindung **7x** experimentell eine Phosphoreszenz bei 77 K nachweisen ließ. Genauso wie beim $S_1-S_0^*$ -Übergang von **7x** ist der HOMO→LUMO-Übergang (73 %) der dominierende Übergang der Phosphoreszenz. Der quantenchemisch berechnete ΔE_{ST} -Wert von 0.45 eV übersteigt den experimentell bestimmten Wert von 0.40 eV geringfügig, was ebenfalls gegen das Auftreten von TADF bei Raumtemperatur spricht (Abbildung 3-73). Die experimentell bei 77 K detektierte Phosphoreszenz bei 494 nm (2.51 eV) wird von den quantenchemischen Berechnungen leicht überschätzt mit einem ermittelten $T_1-S_0^*$ -Übergang bei 451 nm (2.75 eV). Die orbitaltopologische Ähnlichkeit zwischen T_1 - und S_1 -Zustand lässt auf eine vergleichbare Elektronenverteilung im angeregten Zustand schließen.

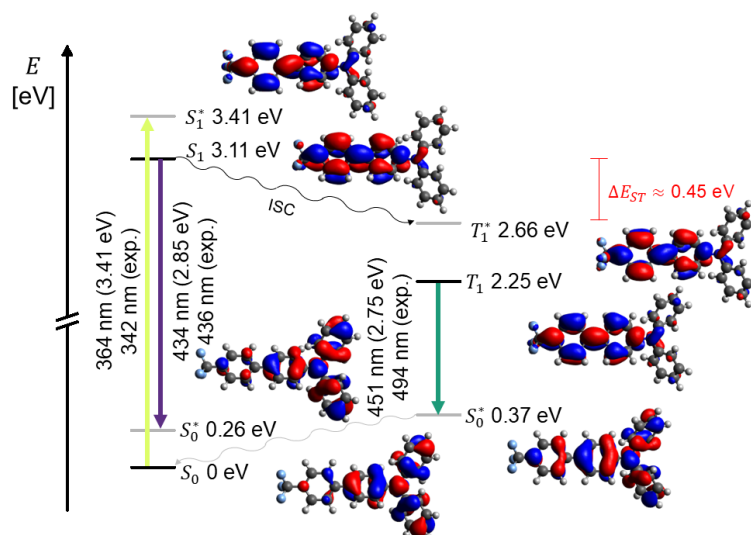


Abbildung 3-73: Schematisches Energiediagramm und *Kohn-Sham*-FMO der berechneten S_0 -, S_1 - und T_1 -Zustände mit dem S_0 - S_1^* -Übergang (Absorption bei der längsten Wellenlänge), dem S_1 - S_0^* -Übergang (Fluoreszenz), dem S_1 - T_1^* -Übergang (ISC) sowie dem T_1 - S_0^* -Übergang (Phosphoreszenz) von *sym-p*-bTAA **7x** (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

3.3.2.6 Solvatochromie Eigenschaften der *sym-p*-bTAA **7**

Die Lage sowie Intensität von spektroskopischen Banden eines Luminophores können in verschiedenen Lösungsmitteln divergieren. Das zugrunde liegende photophysikalische Phänomen, bekannt als Solvatochromie, wurde erstmals von *A. Hantzsch* beschrieben.^[361] Die Solvatochromie bezeichnet die Verschiebung der Absorptions- und/oder Emissionsbanden einer Verbindung in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels, die durch allgemeine oder spezifische Lösungsmittelleffekte hervorgerufen werden kann.^[225] Eine starke Änderung des Dipolmoments während der elektronischen Anregung führt zu einer unterschiedlichen Stabilisierung des Grund- und angeregten Zustands durch das Lösungsmittel, wodurch sich die Energiedifferenz zwischen diesen Zuständen verändert. Insbesondere Chromophore, die bei der Anregung eine ausgeprägte Änderung ihres Dipolmoments erfahren, zeigen eine deutliche Solvatochromie. Die Emission ist dabei sensitiver gegenüber der Lösungsmittelpolarität als die Absorption, da sich die umgebenden Lösungsmittelmoleküle nach der Anregung in den S_1^* -Zustand strukturell relaxieren.^[70] Ein polares Lösungsmittel stabilisiert den ersten angeregten Zustand stärker als den Grundzustand, wenn das Dipolmoment des Luminophores beim elektronischen Übergang zunimmt ($\overline{\mu}_E > \overline{\mu}_G$). Dies führt zu einer positiven Solvatochromie, die sich in einer bathochromen Verschiebung der Emissionsbande und damit einhergehend einer Zunahme der Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ mit steigender Lösungsmittelpolarität äußert.^[362] Im Gegensatz dazu tritt eine negative Solvatochromie auf, wenn das Dipolmoment im angeregten Zustand geringer ist als im Grundzustand ($\overline{\mu}_E < \overline{\mu}_G$), was eine hypsochrome Verschiebung der Emission und eine

Abnahme der *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ mit steigender Lösungsmittelpolarität zur Folge hat.^[363] Neben der allgemeinen Stabilisierung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen können auch spezifische Lösungsmittelwechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen oder Komplexbildung, die Solvatochromie erheblich beeinflussen.^[364]

Luminophore, die sensitiv auf die Umgebungspolarität reagieren, finden breite Anwendung in Bereichen wie Sensorik, Umweltanalytik und Materialwissenschaften.^[317, 365] Demgemäß sollte dieses Phänomen auch eine zentrale Rolle bei der Charakterisierung ihrer photophysikalischen Eigenschaften spielen. Im Folgenden galt es daher, die Solvatochromie der *sym-p*-bTAA **7** in einer qualitativen Reagenzglasstudie zu analysieren. Die potentesten Verbindungen sollten anschließend mittels UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektroskopie detailliert quantifiziert werden, um aussagekräftige Informationen über die dipolare Natur des angeregten Zustands zu erhalten. Besonders Verbindung **7f** wies dabei eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit der Emissionsfarbe von Blau (Cyclohexan) nach Orange (Acetonitril) auf (Abbildung 3-74). Die steigende Lösungsmittelpolarität bewirkt eine Rotverschiebung, demzufolge handelt es sich um eine positive Emissionssolvatochromie.

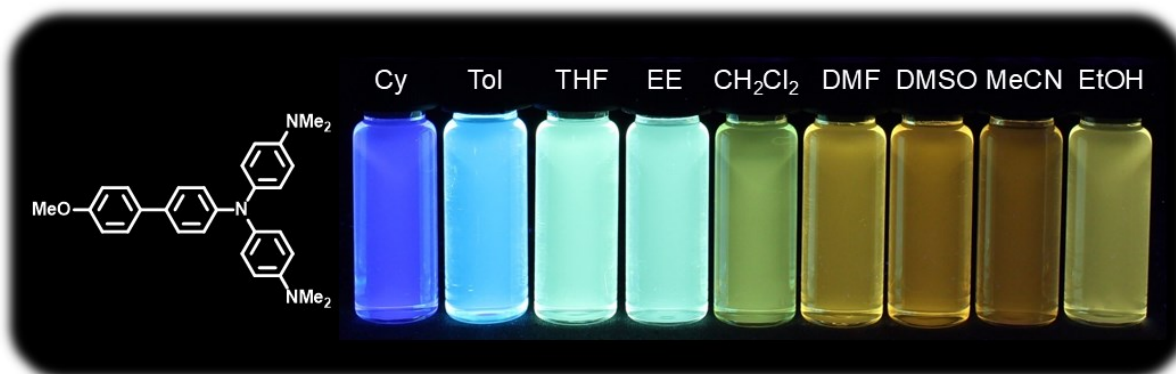


Abbildung 3-74: Emissionsverhalten von *sym-p*-bTAA **7f** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität (von links nach rechts: Cyclohexan, Toluol, THF, Ethylacetat, Dichlormethan, DMF, DMSO, Acetonitril und Ethanol; $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$).

Die Aufnahme von Absorptions- und Emissionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln sollte den Effekt der Emissionssolvatochromie quantifizieren (Abbildung 3-75). Die Auswahl geeigneter Lösungsmittel erfolgte hierbei auf Basis der $E_T(30)$ -Werte nach *C. Reichardt's* Polaritätsskala.^[362] Während die Polarität des jeweiligen Lösungsmittels die Lage der Absorptionsmaxima in einem engen Bereich von 319 bis 327 nm leicht beeinflusst, weisen die Emissionsspektren eine signifikante positive Solvatochromie auf. Die Absorptions- und Emissionseigenschaften von Verbindung **7f** in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 3-17 aufgelistet.

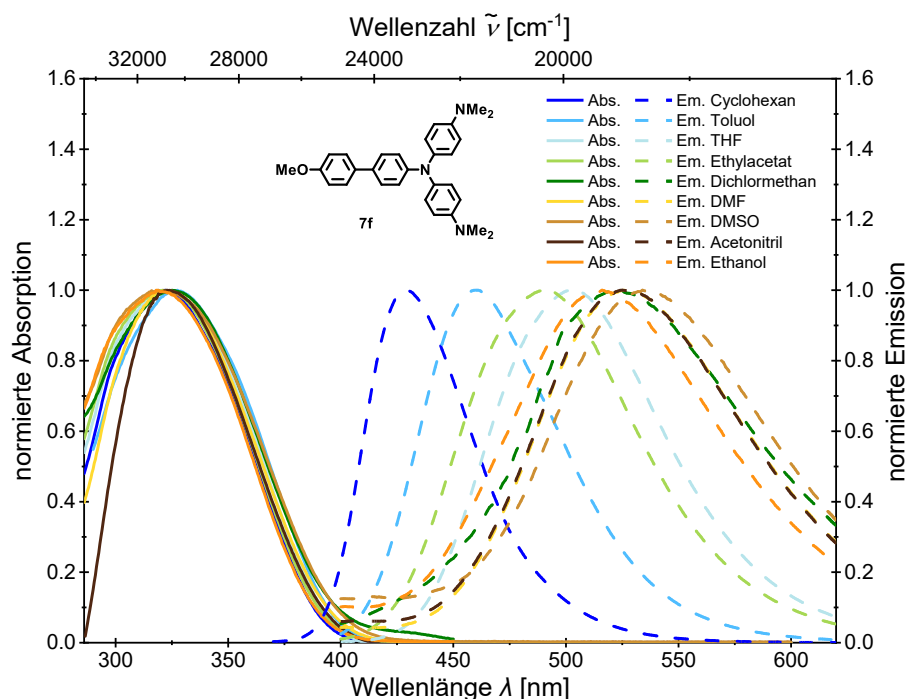


Abbildung 3-75: Vergleich der normierten Absorptions- (aufgenommen bei $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M (gestrichelte Linien)) von *sym-p*-bTAA **7f** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Im unpolaren Cyclohexan liegt das Emissionsmaximum bei 429 nm und im polaren DMSO liegt es dagegen bei 534 nm. Es ergibt sich daraus eine solvatochrome Verschiebung von 4600 cm^{-1} . Die Emission in Acetonitril und Ethanol ist gegenüber DMSO wieder leicht hypsochrom verschoben. Dieses Verhalten lässt sich möglicherweise auf spezifische Lösungsmittelwechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen mit Verbindung **7f**, zurückführen, die bereits das Dipolmoment im Grundzustand stärker beeinflussen.^[364]

Tabelle 3-17: $E_T(30)$ -Werte^[362] und ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ mit absoluter Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) von Verbindung **7f** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Lösungsmittel	$E_T(30)$ [kcal mol ⁻¹]	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]
Cyclohexan	30.9	254 (24000), 321 (33700)	429 (0.31)	7800
Toluol	33.9	327 (42700)	460 (0.17)	8800
THF	37.4	325 (38700)	491 (0.44)	10400
Ethylacetat	38.1	260 (30300), 321 (42800)	490 (0.32)	10700
Dichlormethan	40.7	263 (33400), 325 (42300),	522 (0.27)	11600
DMF	43.2	323 (55300)	526 (0.14)	11900
DMSO	45.1	267 (25300), 319 (34100)	534 (0.12)	12600
Acetonitril	45.6	325 (33700)	525 (0.07)	11700
Ethanol	51.9	259 (29300), 318 (36200)	516 (0.08)	12100

^[a] Aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$.

Es erfolgte zudem die Untersuchung des Emissionsverhaltens von Verbindung **7v** in verschiedenen Lösungsmitteln. Es ließ sich dabei ebenfalls eine starke Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität auf die Emissionsfarbe von Blau (Cyclohexan) nach Gelb (Acetonitril) in der qualitativen Reagenzglasstudie beobachten (Abbildung 3-76). Die steigende Lösungsmittelpolarität verursacht eine Rotverschiebung, entsprechend liegt eine positive Emissionssolvatochromie vor.

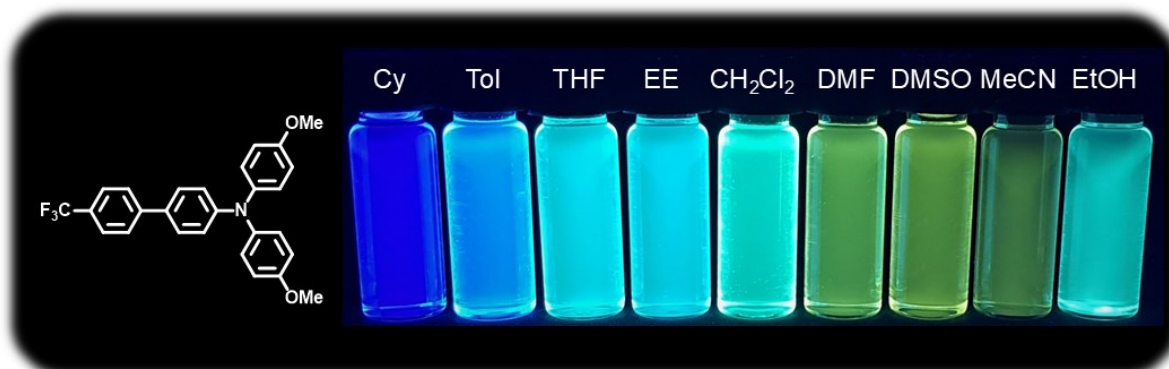


Abbildung 3-76: Emissionsverhalten von *sym-p*-bTAA **7v** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität (von links nach rechts: Cyclohexan, Toluol, THF, Ethylacetat, Dichlormethan, DMF, DMSO, Acetonitril und Ethanol; $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$).

Den Effekt der Emissionssolvatochromie von Verbindung **7v** galt es durch die Aufnahme von Absorptions- und Emissionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln ebenfalls zu quantifizieren (Abbildung 3-77).

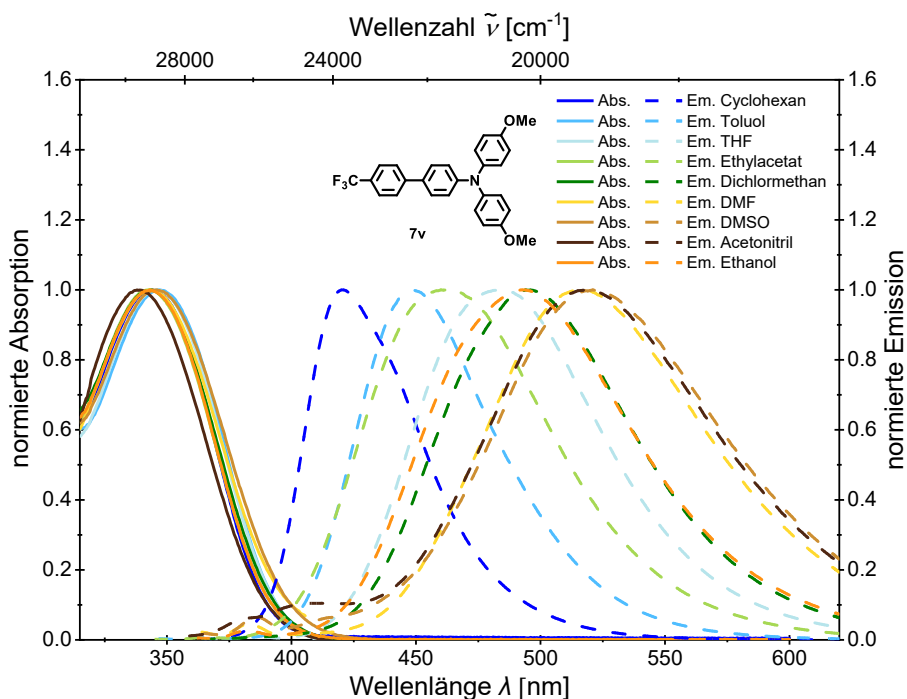


Abbildung 3-77: Vergleich der normierten Absorptions- (aufgenommen bei $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$ (gestrichelte Linien)) von *sym-p*-bTAA **7v** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Aus Abbildung 3-77 geht hervor, dass die Polarität des jeweiligen Lösungsmittels die Lage der Absorptionsmaxima nur geringfügig in einem engen Bereich von 338 bis 347 nm beeinflusst, ohne dass dabei ein eindeutiger Trend erkennbar ist. Bei den Emissionsspektren lässt sich hingegen eine ausgeprägte positive Solvatochromie beobachten. Die Tabelle 3-18 gibt einen Überblick über die Absorptions- und Emissionseigenschaften von Verbindung **7v** in verschiedenen Lösungsmitteln. Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität wird das Emissionsmaximum bathochrom, genauso wie bei Verbindung **7f**, um etwa 4600 cm^{-1} von 420 nm (Cyclohexan) nach 521 nm (DMSO) verschoben. Analog zu Verbindung **7f** ist die Emission in Acetonitril und Ethanol im Vergleich zu DMSO leicht hypsochrom verschoben, was ebenfalls auf spezifische Lösungsmittelwechselwirkungen zurückzuführen ist.^[364]

Tabelle 3-18: $E_T(30)$ -Werte^[362] und ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ mit absoluter Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) von Verbindung **7v** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Lösungsmittel	$E_T(30)$ [kcal mol ⁻¹]	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]
Cyclohexan	30.9	303 (15100), 344 (22800)	420 (0.69)	5300
Toluol	33.9	307 (sh, 26200), 347 (41800)	449 (0.94)	6500
THF	37.4	345 (24600)	484 (0.31)	8300
Ethylacetat	38.1	295 (sh, 164500), 343 (28200)	478 (0.90)	8200
Dichlormethan	40.7	305 (26000), 344 (40600)	494 (0.91)	8800
DMF	43.2	343 (33200)	514 (0.40)	9700
DMSO	45.1	288 (sh, 14400), 345 (23900)	521 (0.31)	9800
Acetonitril	45.6	338 (33000)	518 (0.22)	10300
Ethanol	51.9	272 (sh, 15100), 342 (25100)	492 (0.39)	8900

^[a] Aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$. ^[b] Aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$.

Des Weiteren zeigt auch Verbindung **7aa** eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität auf die Emissionsfarbe von Blau (Cyclohexan) nach Orange (Acetonitril) in der qualitativen Reagenzglasstudie.

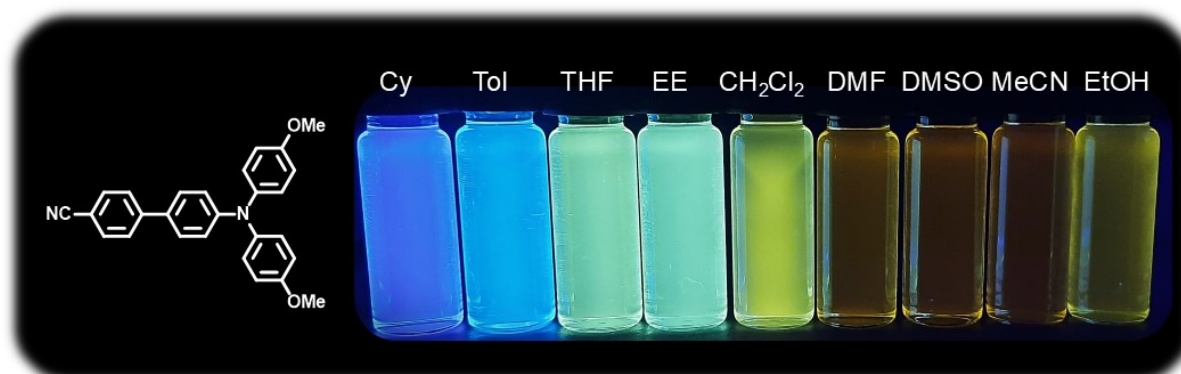


Abbildung 3-78: Emissionsverhalten von *sym-p*-bTAA **7aa** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität (von links nach rechts: Cyclohexan, Toluol, THF, Ethylacetat, Dichlormethan, DMF, DMSO, Acetonitril und Ethanol; $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$).

Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität tritt eine Rotverschiebung auf, wodurch eine positive Emissionssolvatochromie vorliegt. Der Effekt der Solvatochromie von Verbindung **7aa** sollte daher ebenfalls durch Absorptions- und Emissionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht werden. Aus Abbildung 3-79 geht hervor, dass die Polarität des jeweiligen Lösungsmittels die Absorptionsmaxima in einem engen Bereich von 358 bis 366 nm nur geringfügig beeinflusst, während bei den Emissionsspektren eine ausgeprägte positive Solvatochromie zu erkennen ist.

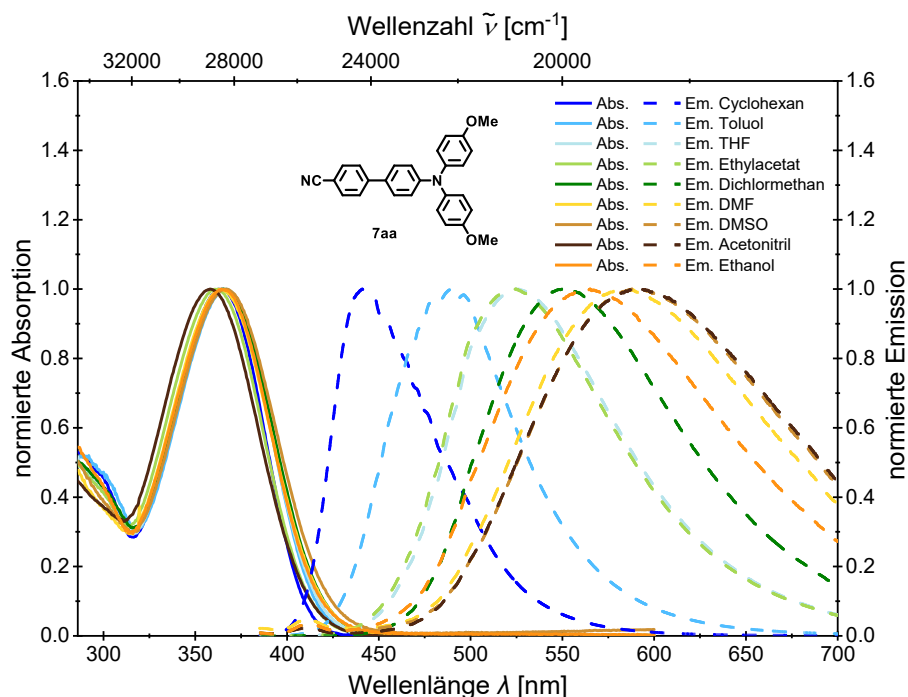


Abbildung 3-79: Vergleich der normierten Absorptions- (aufgenommen bei $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$ (gestrichelte Linien)) von *sym-p*-bTAA **7aa** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 3-19 gibt einen Überblick über die Absorptions- und Emissionseigenschaften von Verbindung **7aa**. Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität verschiebt sich das Emissionsmaximum bathochrom, um 5755 cm^{-1} von 441 nm (Cyclohexan) auf 591 nm (Acetonitril). Die Emission in Ethanol ist im Vergleich zu Acetonitril leicht hypsochrom verschoben, was ebenfalls mit spezifischen Lösungsmittelwechselwirkungen zusammenhängt.^[364]

Tabelle 3-19: $E_T(30)$ -Werte^[362] und ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ mit absoluter Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) von Verbindung **7aa** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Lösungsmittel	$E_T(30)$ [kcal mol ⁻¹]	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]
Cyclohexan	30.9	254 (15100), 284 (13100), 365 (25100)	441 (0.64)	4700
Toluol	33.9	290 (15000), 366 (28500)	489 (0.70)	6900
THF	37.4	286 (14200), 366 (27878)	525 (0.54)	8300
Ethylacetat	38.1	258 (16000), 283 (14000), 362 (27600)	524 (0.51)	8600
Dichlormethan	40.7	256 (19600), 366 (30800)	551 (0.36)	9200
DMF	43.2	276 (16000), 364 (29900)	581 (0.05)	10300
DMSO	45.1	279 (13000), 366 (24200)	588 (0.05)	10300
Acetonitril	45.6	255 (15500), 358 (28600)	591 (0.03)	11000
Ethanol	51.9	260 (1500), 283 (sh, 13200), 364 (23800)	565 (0.04)	8900

^[a] Aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$.

Der Effekt der positiven Emissionssolvatochromie lässt sich durch die Auftragungen der Stokes-Verschiebungen gegen die $E_T(30)$ -Werte nach C. Reichardt^[362] visualisieren (Abbildung 3-80). Ein hoher $E_T(30)$ -Wert entspricht einer hohen Lösungsmittelpolarität.^[362]

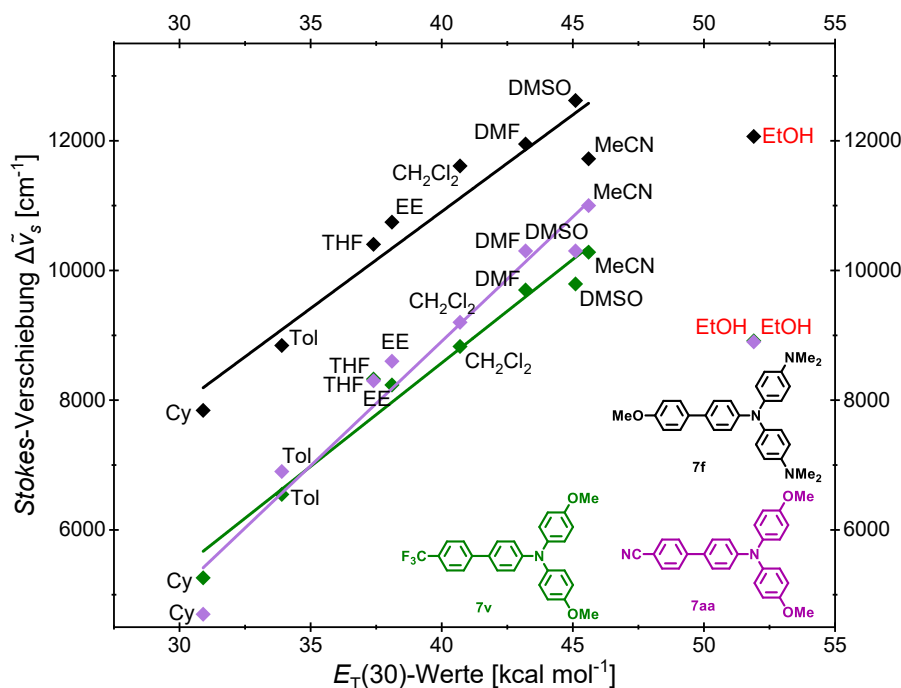


Abbildung 3-80: Auftragung der lösungsmittelabhängigen Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ von **7f** ($\Delta\tilde{\nu}_s = 298$ cm⁻¹ · $E_T(30) - 1029$ cm⁻¹, $r^2 = 0.923$), **7v** ($\Delta\tilde{\nu}_s = 319$ cm⁻¹ · $E_T(30) - 4195$ cm⁻¹, $r^2 = 0.963$) und **7aa** ($\Delta\tilde{\nu}_s = 384$ cm⁻¹ · $E_T(30) - 6444$ cm⁻¹, $r^2 = 0.957$) gegen die $E_T(30)$ -Werte nach Reichardt.^[362]

In Abbildung 3-80 ist erkennbar, dass mit steigendem $E_T(30)$ -Wert die Stokes-Verschiebungen von **7f**, **7v** und **7aa** zunehmen. Die Werte von Ethanol weichen am stärksten von diesem Zusammenhang ab, weshalb sie bei den Korrelationen keine Berücksichtigung fanden und auch bei allen weiteren Untersuchungen ausgeschlossen wurden. Die Auftragungen führen jeweils zu einer guten Korrelation ($r^2(\mathbf{7f}) = 0.923$, $r^2(\mathbf{7v}) = 0.963$ und $r^2(\mathbf{7aa}) = 0.957$). Die Steigungen der Korrelationsgeraden nehmen von Verbindung **7f** über **7v** bis zu **7aa** zu, was darauf hindeuten könnte, dass Verbindung **7aa** am empfindlichsten auf Umgebungseinflüsse reagiert und die größte Dipolmomentänderung $\Delta\vec{\mu}$ beim S_0 - S_1 -Übergang aufweist.

Die beobachtete Emissionssolvatochromie ist eine Folge einer erheblichen Änderung des Dipolmoments des Luminophors bei photonischer Anregung und Dipolrelaxation der umgebenen Moleküle (vgl. Kapitel 3.3.2.4.1).^[362] Eine signifikante Größe bei der Untersuchung der Emissionssolvatochromie von Luminophoren stellt somit das Dipolmoment dar. Je größer die Änderung des Dipolmoments beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand, desto ausgeprägter ist die Emissionssolvatochromie.^[225] Die Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ lässt sich mit dem *Lippert-Mataga*-Modell quantifizieren.^[225] Es galt hierfür zunächst die lösungsmittelspezifische Orientierungspolarisierbarkeit Δf gemäß der folgenden Gleichung 3-29 zu bestimmen:

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

Gleichung 3-29: Lösungsmittelspezifische Orientierungspolarisierbarkeit Δf mit ε_r = relative Permittivität und n = optischer Brechungsindex des jeweiligen Lösungsmittels.

Die experimentell bestimmten solvensabhängigen Stokes-Verschiebungen der Verbindungen **7f**, **7v** und **7aa** wurden anschließend gegen die berechnete Orientierungspolarisierbarkeit Δf aufgetragen (Abbildung 3-81). Es ergab sich hierbei jeweils eine gute Korrelation ($r^2(\mathbf{7f}) = 0.934$, $r^2(\mathbf{7v}) = 0.948$ und $r^2(\mathbf{7aa}) = 0.926$), was auf die Dominanz eines allgemeinen Lösungsmittelleffekts hindeutet.

Die Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ vom elektronischen Grundzustand zum schwingungsangeregten Zustand lässt sich dann mit der *Lippert-Mataga*-Gleichung 3-30 ermitteln.

$$\tilde{\nu}_{Abs} - \tilde{\nu}_{Em} = \frac{2 \cdot \Delta f}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot h \cdot c \cdot a^3} \cdot (\mu_E - \mu_G)^2 + const.$$

Gleichung 3-30: *Lippert-Mataga*-Gleichung mit $\tilde{\nu}_{Abs}$ und $\tilde{\nu}_{Em}$ = Absorptions- und Emissionsmaxima, Δf = Orientierungspolarisierbarkeit, ε_0 = Permittivitätskonstante im Vakuum ($8.8542 \cdot 10^{-12} \cdot \text{AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$), h = Plancksche Wirkungsquantum ($6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$), c = Lichtgeschwindigkeit ($2.9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$), a = Radius des vom Molekül eingenommenen Lösungsmittelhohlraums, μ_E = Dipolmoment im angeregten Zustand und μ_G = Dipolmoment im Grundzustand.

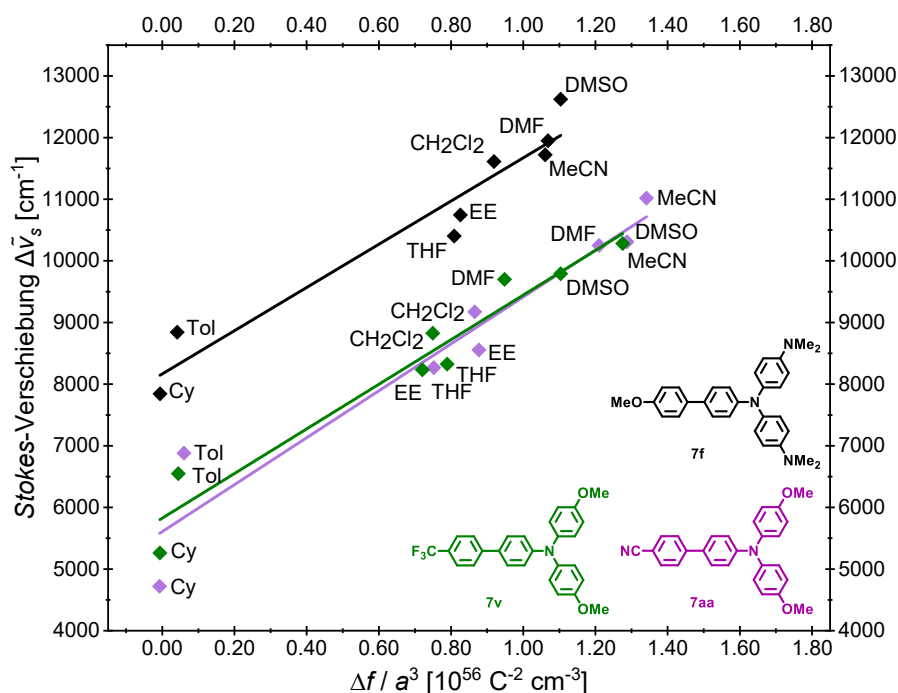


Abbildung 3-81: Auftragung der lösungsmittelabhängigen Stokes-Verschiebung von **7f** ($\Delta\tilde{\nu}_s = 3.50 \cdot 10^{-53} \text{ C}^2 \text{ cm}^2 \cdot \frac{\Delta f}{a^3} + 8166 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.934$), **7v** ($\Delta\tilde{\nu}_s = 3.62 \cdot 10^{-53} \text{ C}^2 \text{ cm}^2 \cdot \frac{\Delta f}{a^3} + 5826 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.948$) und **7aa** ($\Delta\tilde{\nu}_s = 3.81 \cdot 10^{-53} \text{ C}^2 \text{ cm}^2 \cdot \frac{\Delta f}{a^3} + 5608 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.926$) gegen die Orientierungspolarisierbarkeit Δf und den Onsager-Radius a .

Der Radius des vom Molekül eingenommenen Lösungsmittelhohlraums a kann mit verschiedenen Methoden bestimmt werden. Über die erste Methode (Tabelle 3-20, Methode 1) lässt sich der Radius anhand der Struktur und den jeweiligen Bindungslängen abschätzen (Abbildung 3-82). Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Spiegelebene (blau), wobei die σ -Bindungslängen sowohl der C-C- als auch der zentralen C-N-Bindung (grau) eingehen. Der Abstand zwischen dem Stickstoffatom und dem Mittelpunkt der beiden symmetrisch angeordneten Arylgruppen wurde dabei aus den berechneten Einzelkoordinaten nach dem Satz des Pythagoras berechnet. Die Berechnung erfolgte ausschließlich für den unsubstituierten Moleküllern, ohne dabei den Einfluss der Substituenten zu berücksichtigen, wodurch mögliche elektronische und sterische Effekte auf die Geometrie und Elektronendichteverteilung vernachlässigt werden.

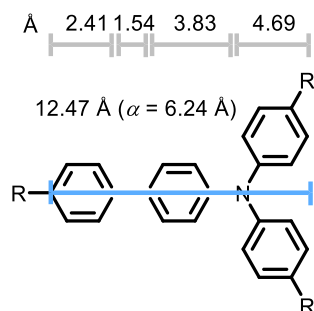


Abbildung 3-82: Abschätzung des Dipolmomentradius a gemäß Methode 1.

Der Radius lässt sich auch mit dem *Onsager*-Radius a ,^[366] der aus der optimierten Grundzustandsgeometrie abgeschätzt wurde, annähern. Es sind dabei unterschiedliche Vorgehensweisen möglich, die von der DFT-optimierten (PBE1PBE/6-31+G**) Geometrie des Grundzustands ausgehen (Tabelle 3-20). Zum einen kann der Abstand zwischen zwei Atomen an den Extremen der optimierten Geometrie gemessen und nach dem Addieren der entsprechenden Atomradien der *Onsager*-Radius a über den Hypotenusensatz berechnet werden (Methode 2). Diese Methode ist jedoch sehr fehleranfällig, da die Extreme der optimierten Geometrien nicht eindeutig zu definieren sind und die Wahl von verschiedenen Extremen zu unterschiedlichen Radien führt.

Zum anderen lässt sich unter Verwendung der optimierten Geometrie des Grundzustands über eine nachfolgende Berechnung des Molekülvolumens in der Gasphase der *Onsager*-Radius a bestimmen (Methode 3), welcher annähernd dem Volumen des Moleküls in Lösung entspricht. Bei dieser Methode ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Verbindung als ein sphärischer Dipol betrachtet wird, folglich stellt das Ergebnis eine sehr grobe Näherung dar. Zum anderen kann die nachfolgende Berechnung des Molekülvolumens in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden (Methode 4). Mit dem Schlüsselwort *SCRF* (*Self-Consistent-Reaction Field*) wird die Wirkung eines polarisierbaren Lösungsmittels auf das Quantensystem berücksichtigt. Mit dem zusätzlichen Befehl *dipole* (SCRF=dipole) wird eine *Onsager*-Modell-Reaktionsfeldberechnung durchgeführt und mit dem Befehl *volume* wird das molekulare Volumen berechnet, welches eine Abschätzung des *Onsager*-Lösungsmittelreaktionsfeldmodells darstellt.^[366-371] Bei dieser Methode muss der *Onsager*-Radius a für alle verwendeten Lösungsmittel berechnet werden (Tabelle 3-20, Einträge 4-12). Der *Onsager*-Radius der Gasphase a_0 aus der Methode 3 wird außerdem weiterhin bei den DFT-Rechnungen berücksichtigt.

Der Tabelle 3-20 ist zu entnehmen, dass sowohl für **7f** und **7v** als auch für **7aa** mit Methode 4 der höchste Korrelationskoeffizient erreicht wird. Es ergibt sich hierbei für Verbindung **7f** eine Änderung des Dipolmoments von 17.5 D ($5.83 \cdot 10^{-29}$ Cm), für **7v** von 18.0 D ($6.02 \cdot 10^{-29}$ Cm) und für **7aa** von 18.4 D ($6.17 \cdot 10^{-29}$ Cm). Die Dipolmomentänderungen implizieren, dass der Lösungsmittelleffekt insbesondere bei den Verbindungen **7v** und **7aa** einen dominanten Einfluss auf die *Stokes*-Verschiebung ausübt. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Push-Pull-Systeme, da sie sowohl einen Donor als auch einen Akzeptor tragen. Push-Pull-Systeme zeichnen sich durch eine besonders starke Solvatochromie aus, da ihr ausgeprägter CT-Charakter bei Anregung eine signifikante Änderung des Dipolmoments verursacht, wodurch polare Lösungsmittel den angeregten Zustand deutlich stabilisieren und eine charakteristische bathochrome Verschiebung hervorrufen.^[372] Da Verbindung **7aa** über die höchste Dipolmomentänderung verfügt, wurde dieses Substitutionsmuster für die Solvatochromiestudien aller weiteren Substanzklassen ausgewählt.

Tabelle 3-20: Vier verschiedene Methoden zur Berechnung der *Onsager*-Radien a und der entsprechenden Dipolmomentänderung $\Delta\mu$.

Eintrag	Umgebung	7f		7u		7aa	
		a [Å]	$\Delta\mu$ [D] ([C · m]) r^2	a [Å]	$\Delta\mu$ [D] ([C · m]) r^2	a [Å]	$\Delta\mu$ [D] ([C · m]) r^2
Methode 1	-	6.2	17.9 ($5.97 \cdot 10^{-29}$) $r^2 = 0.900$	6.2	18.1 ($6.03 \cdot 10^{-29}$) $r^2 = 0.917$	6.2	20.2 ($6.73 \cdot 10^{-29}$) $r^2 = 0.904$
Methode 2	Gasphase	7.8 ^[a]	25.2 ($8.41 \cdot 10^{-29}$) $r^2 = 0.900$	7.1 ^[a]	22.1 ($7.37 \cdot 10^{-29}$) $r^2 = 0.917$	10.7 ^[a]	45.3 ($1.51 \cdot 10^{-28}$) $r^2 = 0.904$
Methode 3	Gasphase	6.3 ^[b]	18.0 ($6.01 \cdot 10^{-29}$) $r^2 = 0.900$	5.8 ^[b]	16.3 ($5.45 \cdot 10^{-29}$) $r^2 = 0.917$	6.1 ^[b]	19.5 ($6.51 \cdot 10^{-29}$) $r^2 = 0.904$
Methode 4	Cyclohexan	6.3 ^[c]		6.1 ^[c]		5.9 ^[c]	
	Toluol	6.5 ^[c]		6.3 ^[c]		5.7 ^[c]	
	THF	6.2 ^[c]		6.2 ^[c]		6.3 ^[c]	
	Ethylacetat	6.0 ^[c]	17.7 ($5.91 \cdot 10^{-29}$)	6.3 ^[c]	18.0 ($6.02 \cdot 10^{-29}$)	5.9 ^[c]	18.4 ($6.17 \cdot 10^{-29}$)
	Dichlormethan	6.0 ^[c]	$r^2 = 0.934$	6.4 ^[c]	$r^2 = 0.948$	6.1 ^[c]	$r^2 = 0.926$
	DMF	6.2 ^[c]		6.4 ^[c]		5.9 ^[c]	
	DMSO	6.0 ^[c]		6.0 ^[c]		5.7 ^[c]	
	Acetonitril	6.4 ^[c]		6.0 ^[c]		5.9 ^[c]	

^[a] DFT-Berechnungen des *Onsager*-Radius a (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**) der Gasphase.
^[b] DFT-Berechnungen des *Onsager*-Radius a (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, *volume*) der Gasphase.
^[c] DFT-Berechnungen des *Onsager*-Radius a (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, *dipole, volume*) mit verschiedenen Lösungsmitteln.

3.3.2.7 Aggregationsinduzierte Emission der *sym-p*-bTAA 7

Besonders die ungewöhnlichen Aspekte von Luminophoren stellen nach wie vor große Herausforderungen für das rationale Design dar. Im Jahr 2001 wiesen *B. Z. Tang et al.* auf ein Phänomen hin, das im Widerspruch zum Verhalten konventioneller Luminophore steht, da sie bei induzierter Aggregation leuchten. *B. Z. Tang et al.* entdeckten dieses photophysikalische Phänomen bei der Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften von Methylpentaphenylsilol (Abbildung 3-83, links) und prägten erstmals den Begriff der aggregationsinduzierten Emission (*aggregation induced emission, AIE*).^[39-43] Ein ähnliches Verhalten beobachtete *G. G. Stokes* bereits im Jahr 1852 bei der Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften anorganischer Salze, deren wissenschaftliche Relevanz jedoch erst später erkannt wurde.^[228] In den letzten Jahren hat die AIE-Forschung erheblich an Aufmerksamkeit erlangt und AIE-Luminophore (AIEgene), wie Hexaphenylsilol (HPS) und Tetraphenylethen (TPE)

(Abbildung 3-83), gelten als bedeutende Funktionsmaterialien mit vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten.^[70]

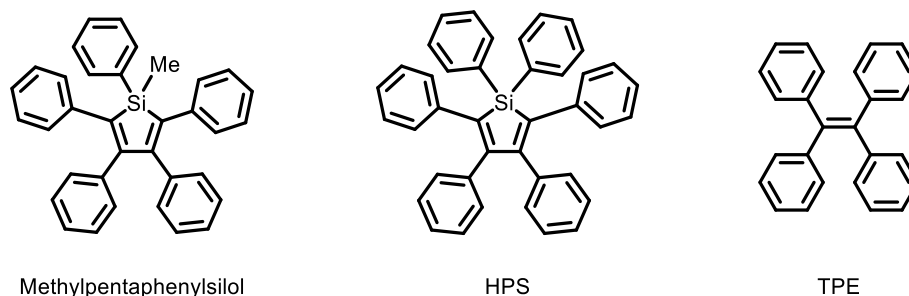


Abbildung 3-83: Strukturmotive ausgewählter AIEgene.

Luminophore finden in der Optoelektronik, etwa OLEDs und OFETs, sowie in der biomedizinischen Forschung häufig praktische Anwendung in Form von dünnen Festkörperfilmen und Aggregaten.^[70] Die Emission wird jedoch oftmals bei vielen organischen Luminophoren in hochkonzentrierten Lösungen geschwächt oder gar gelöscht. Herkömmliche Luminophore emittieren meist intensiv in stark verdünnten Lösungen, während in aggregierter oder geclusterter Form häufig das Phänomen der aggregationsbedingten Löschung (*aggregation caused quenching*, ACQ) auftritt.^[373] Nach der Aggregation befinden sich die Luminophore in unmittelbarer Nähe zueinander, wodurch sie ausgeprägte intermolekulare π - π -Wechselwirkungen erfahren. Diese fördern strahlungslose Dissipationsprozesse und führen zu einer Abschwächung der Emission. Der ACQ-Effekt begrenzt somit die Einsatzmöglichkeiten vieler Luminophore in potenziellen Anwendungsbereichen. Im Gegensatz dazu weisen AIEgene in verdünnter Lösung meist nur eine schwache Emission auf, während sie im aggregierten oder festen Zustand intensiv emittieren.^[43-44, 374]

Die Aufklärung des AIE-Mechanismus ist entscheidend für die Entwicklung effizienter AIEgene und deren potenzielle Anwendungen. Für verschiedene AIE-Systeme wurden unterschiedliche Mechanismen vorgeschlagen,^[41, 375] wobei heute allgemein die Einschränkung der intramolekularen Bewegungen (*restriction of intramolecular motions*, RIM) als zentraler Mechanismus zur Erklärung des AIE-Phänomens anerkannt wird. RIM umfasst sowohl die Einschränkungen der intramolekularen Rotationen als auch die der Schwingungen. In Lösung erleichtern freie intramolekulare Bewegungen die nicht-strahlenden Zerfallswege, wodurch die Emission abgeschwächt wird. Aggregation schränkt die intramolekulare Beweglichkeit hingegen ein und verhindert dadurch den strahlungslosen Zerfall, sodass die Luminophore intensiver emittieren. Gemäß dem RIM-Mechanismus kann somit jede Modifikation, die die intramolekulare Bewegung der AIEgene einschränkt, theoretisch eine verstärkte Emission bewirken.^[43-44, 374]

AIEgene gelten angesichts ihrer einzigartigen, bewegungsabhängigen Lumineszenz als vielversprechende Strukturmodule für diverse Anwendungsbereiche, darunter fluoreszierende

Bildgebung, Biosonden, chemische Sensoren, photonische Medikamente und Optoelektronik.^[376-379] TAA weisen aufgrund der nicht-planaren propellerartigen Struktur teilweise ausgeprägte AIE auf,^[282-284] weshalb dieses photophysikalische Phänomen der neuartigen *sym-p*-bTAA **7** sowohl qualitativ als auch quantitativ erfasst werden sollte. Im Rahmen vorheriger Arbeiten ließ sich die AIE-Eigenschaft von Verbindung **7f** durch eine qualitative Reagenzglasstudie in einer Aceton-Wasser-Mischung nachweisen.^[237] Aceton weist eine hohe Absorptionsgrenze (Absorptions-Cut-off) auf, die im selben Wellenlängenbereich wie die Absorption von Verbindung **7f** liegt, weshalb eine Aceton-Wasser-Mischung für das Aggregationsexperiment ungeeignet ist. Das AIE-Verhalten wurde daraufhin qualitativ in anderen gängigen Lösungsmittelgemischen von Acetonitril/Wasser, THF/Wasser bis DMSO/Wasser untersucht. In Letzterem war der Effekt am deutlichsten zu erkennen, daher erfolgte die quantitative Studie in DMSO-Wasser-Mischungen mit unterschiedlichen Wasseranteilen von 0 bis 95 %. Die Konzentration der AIEgene, welche in Dimethylsulfoxid gut löslich sind, wird in den einzelnen Lösungsmittelgemischen konstant gehalten. Aufgrund der Unlöslichkeit der AIEgene in Wasser induziert der sukzessive Anstieg des Wassergehalts in DMSO die Bildung von Nanoaggregaten. Die Verbindung **7f** fluoresziert in reinem DMSO gelb, der steigende Wasseranteil schwächt diese Emission zunächst ab. Bei einem Wasseranteil von etwa 50 % wird schließlich eine blaue Emission induziert, was auf die Bildung von Aggregaten zurückzuführen ist (Abbildung 3-84).

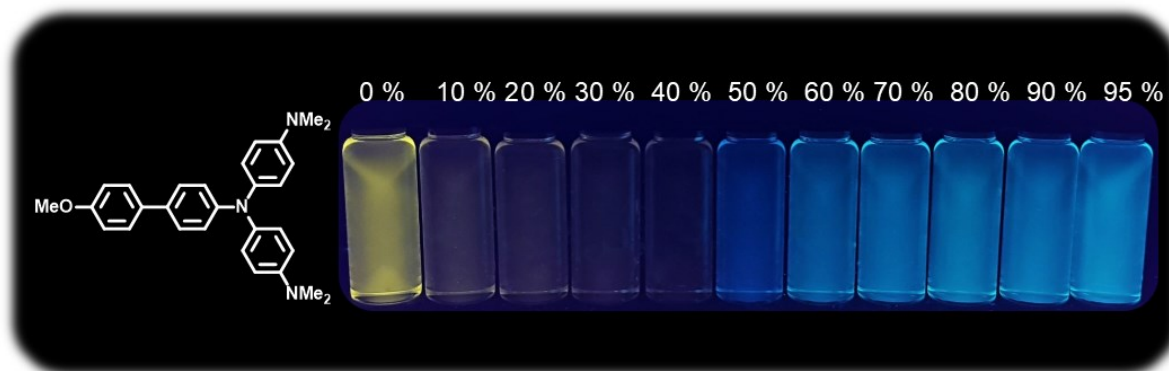


Abbildung 3-84: Emissionsverhalten von *sym-p*-bTAA **7f** in binären Lösungsmittelgemischen bestehend aus DMSO und Wasser mit verschiedenen Wasseranteilen in Prozent ($T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Das aufgenommene Emissionsspektrum in reinem DMSO zeigt ein Maximum bei 533 nm mit einer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von 0.12 (Abbildung 3-85, **A**). Zwischen einem Wasseranteil von 10 bis 50 % wird die Fluoreszenz zunächst abgeschwächt. Ab einem Wasseranteil von 60 % tritt bei einer Wellenlänge von 470 nm eine hypsochromverschobene, aggregationsinduzierte, verstärkende Emission auf, die bei einem Wasseranteil von 80 % eine Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von 0.19 erreicht. Mit zunehmendem Wasseranteil steigt die Emissionsintensität weiter an.

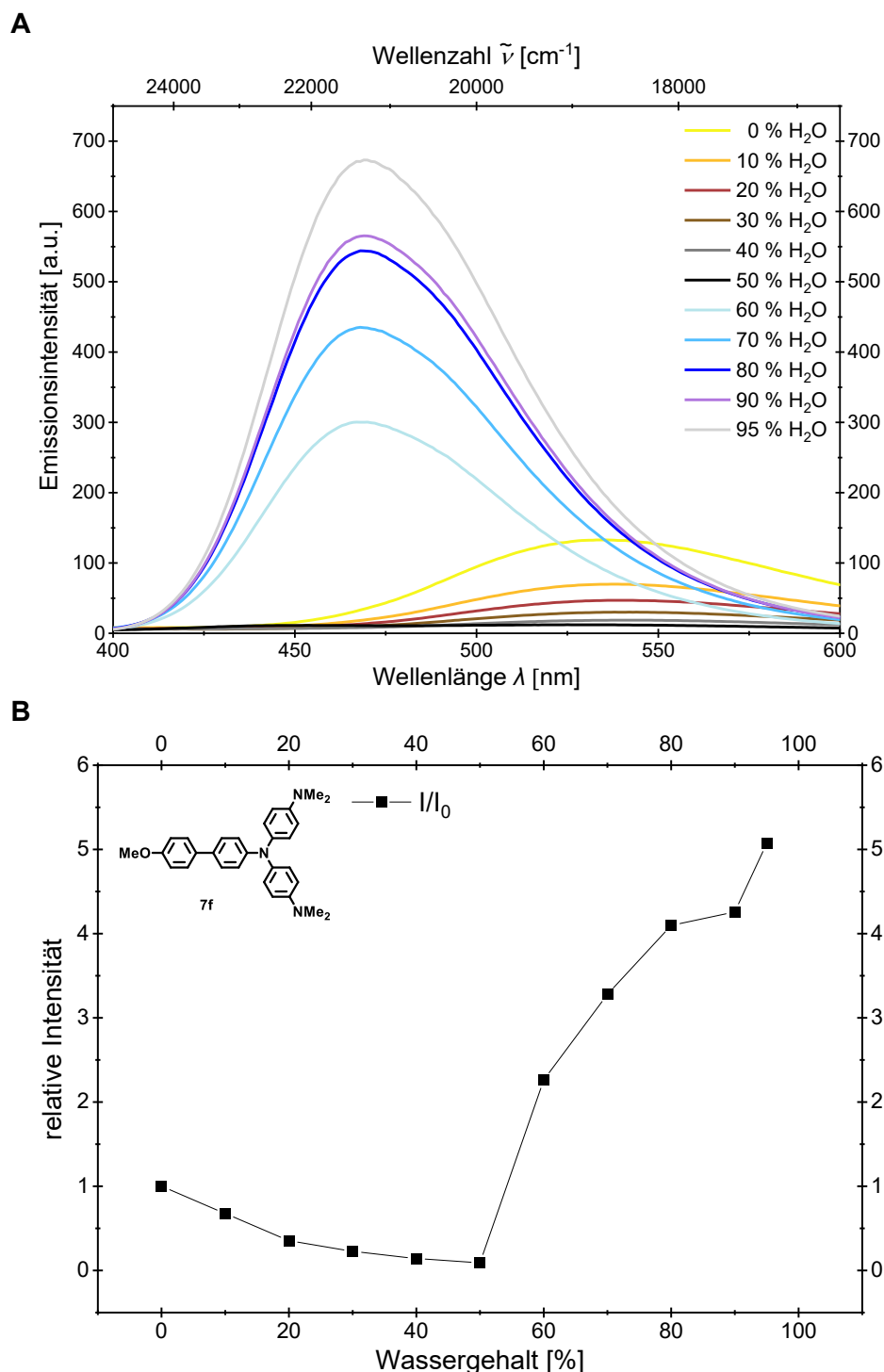


Abbildung 3-85: **(A)** Emissionsspektren des *sym-p*-bTAA **7f** in DMSO/Wasser-Gemischen bei unterschiedlichen Wasseranteilen und **(B)** Auftragung des Emissionsintensitätsverhältnisses I/I_0 gegen den Wasseranteil ($T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$, $\lambda_{exc} = 325\text{ nm}$, $I =$ Emissionsintensität des betrachteten Emissionsmaximums und $I_0 =$ Emissionsintensität des Ausgangsemissionsmaximums in reinem Lösungsmittel).

Die Auftragung des Wasseranteils gegen die relative Intensität des Emissionsmaximums von Verbindung **7f** veranschaulicht, dass die Substanz in reinem DMSO schwach fluoresziert (Abbildung 3-85, **B**). Bei Zugabe von Wasser wird diese Emission bis zu einem Wasseranteil von 50 % geschwächt, was sich auf die ansteigende Polarität des Lösungsmittelgemisches zurückführen lässt. Ab einem Wasseranteil von 60 % tritt durch die Bildung von Aggregaten

eine verstärkte Emission auf, die mit zunehmendem Wasseranteil bis zum Fünffachen der Anfangsintensität ansteigt. Die π - π -Wechselwirkungen zusammen mit der Einschränkung der intramolekularen Beweglichkeit führen folglich zu einer Verstärkung der Emission im aggregierten Zustand.

Für Verbindung **7v** lässt sich ebenfalls ein signifikanter AIE-Effekt in DMSO-Wasser-Mischungen beobachten (Abbildung 3-86). In reinem DMSO fluoresziert **7v** schwach gelb. Der steigende Wasseranteil schwächt zunächst diese Emission und die Bildung von blau fluoreszierenden Aggregaten wird augenscheinlich ab einem Wasseranteil zwischen 50 und 60 % induziert.

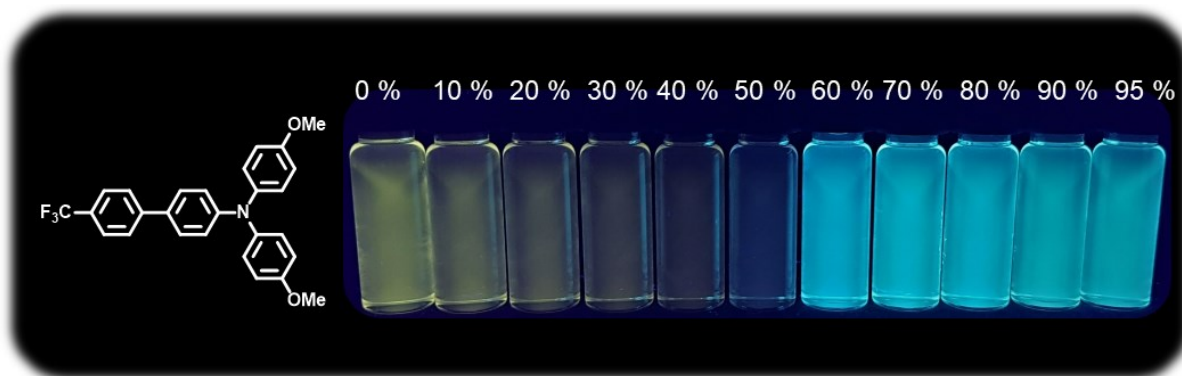


Abbildung 3-86: Emissionsverhalten von *sym-p*-bTAA **7v** in binären Lösungsmittelgemischen bestehend aus DMSO und Wasser mit verschiedenen Wasseranteilen in Prozent ($T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Das Emissionsspektrum ist in Abbildung 3-87 (A) dargestellt und zeigt für **7v** in reinem DMSO ein Maximum bei einer Wellenlänge von 520 nm mit einer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von 0.31. Bei einem Wasseranteil von 10 bis 50 % nimmt die Emission ab. Das Emissionsmaximum verschiebt sich hierbei leicht bathochrom aufgrund der ansteigenden Polarität des Lösungsmittelgemischs. Bei einem Wasseranteil von 50 % treten zwei Maxima bei 457 nm und 499 nm auf. Bei einem Wassergehalt von 60 % ist nur noch eine hypsochromverschobene, aggregationsinduzierte, verstärkende Fluoreszenz bei 468 nm zu beobachten. Dieses Emissionsmaximum verschiebt sich mit zunehmendem Wasseranteil ebenfalls leicht bathochrom. Die Emissionsintensität steigt bis zu einem Wasseranteil von 80 % an, und das Emissionsmaximum liegt dann bei einer Wellenlänge von 477 nm bei einer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von 0.85. Mit weiter steigendem Wasseranteil nimmt die Emissionsintensität wieder ab.

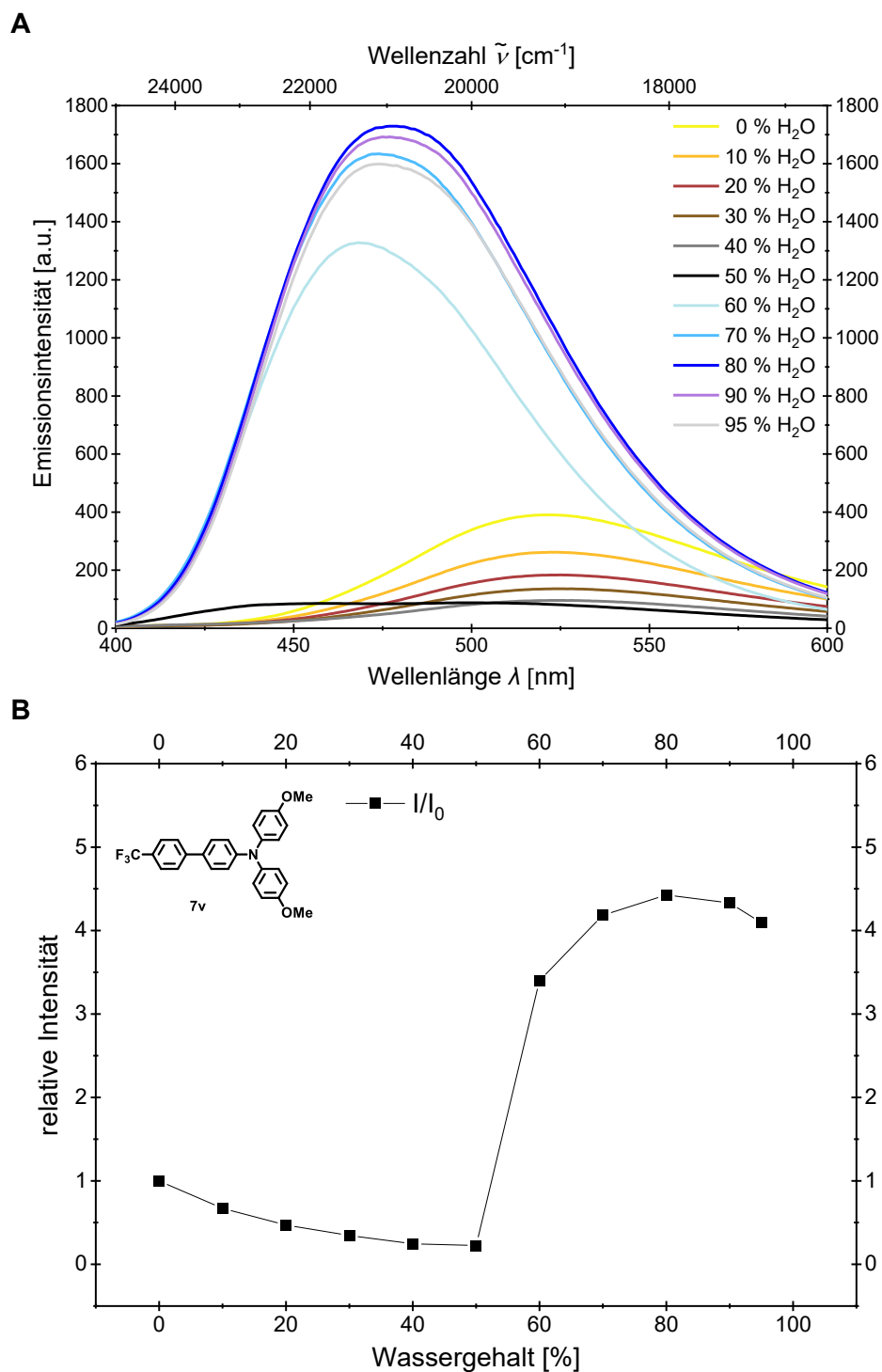


Abbildung 3-87: **(A)** Emissionsspektren des *sym-p*-bTAA **7v** in DMSO/Wasser-Gemischen bei unterschiedlichen Wasseranteilen und **(B)** Auftragung des Emissionsintensitätsverhältnisses I/I_0 gegen den Wasseranteil ($T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$, $\lambda_{exc} = 344\text{ nm}$).

Die Auftragung des Wasseranteils gegen die relative Intensität der Emission von Verbindung **7v** ist in Abbildung 3-87 **(B)** visualisiert. Verbindung **7v** fluoresziert in reinem DMSO. Bei Zugabe von Wasser wird diese Fluoreszenz bis zu einem Wasseranteil von 50 % abgeschwächt. Ein Wasseranteil zwischen 50 und 60 % induziert dann eine blaue Fluoreszenz durch die Bildung von Aggregaten. Bei einem Wasseranteil von 80 % erreicht die Emissionsintensität ein Maximum mit einer viereinhalbfach größeren Intensität als im reinen

DMSO. Bei steigendem Wasseranteil nimmt die Emissionsintensität möglicherweise aufgrund der Bildung größerer Aggregate wieder leicht ab.^[70]

Besonders ausgeprägt ist der AIE-Effekt auch für das Push-Pull-System **7aa** in DMSO/Wasser-Gemischen (Abbildung 3-88). Verbindung **7aa** fluoresziert in reinem DMSO schwach orange. Der steigende Wassergehalt schwächt diese Fluoreszenz zunächst, während ab einem Wasseranteil zwischen 50 und 60 % die Bildung intensiv türkis fluoreszierender Aggregate induziert wird.

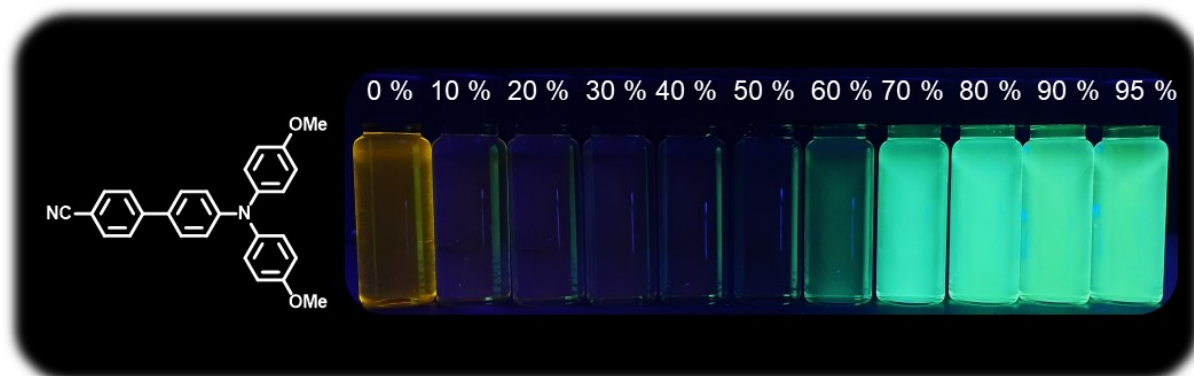


Abbildung 3-88: Emissionsverhalten von *sym-p*-bTAA **7aa** in binären Lösungsmittelgemischen bestehend aus DMSO und Wasser mit verschiedenen Wasseranteilen in Prozent ($T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Die Emissionsspektren (**A**) und die Funktion des Wasseranteils gegenüber der relativen Intensität der Emission (**B**) von Verbindung **7aa** sind in Abbildung 3-89 dargestellt. In reinem DMSO zeigt **7aa** ein Maximum bei einer Wellenlänge von 594 nm mit einer Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F von 0.05. Die Fluoreszenz nimmt bei einem Wasseranteil von 10 bis 50 % ab. Das Emissionsmaximum verschiebt sich hierbei aufgrund von Solvatochromieeffekten mit zunehmender Polarität des Lösungsmittelgemisches leicht bathochrom. Ab einem Wasseranteil von 60 % tritt ein hypsochromverschobenes, aggregationsinduziertes Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 512 nm auf, das sich mit zunehmendem Wasseranteil aufgrund der steigenden Polarität leicht bathochrom verschiebt. Bei einem Wasseranteil von 80 % liegt das aggregationsinduzierte, verstärkende Emissionsmaximum bei 514 nm mit einer Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F von 0.08. Die Emissionsintensität steigt danach bis zu einem Wasseranteil von 90 % weiter an und erreicht die eineinhalbfache Intensität der in reinem DMSO. Anschließend nimmt die Intensität bis zu einem Wasseranteil von 95 % wieder leicht ab.

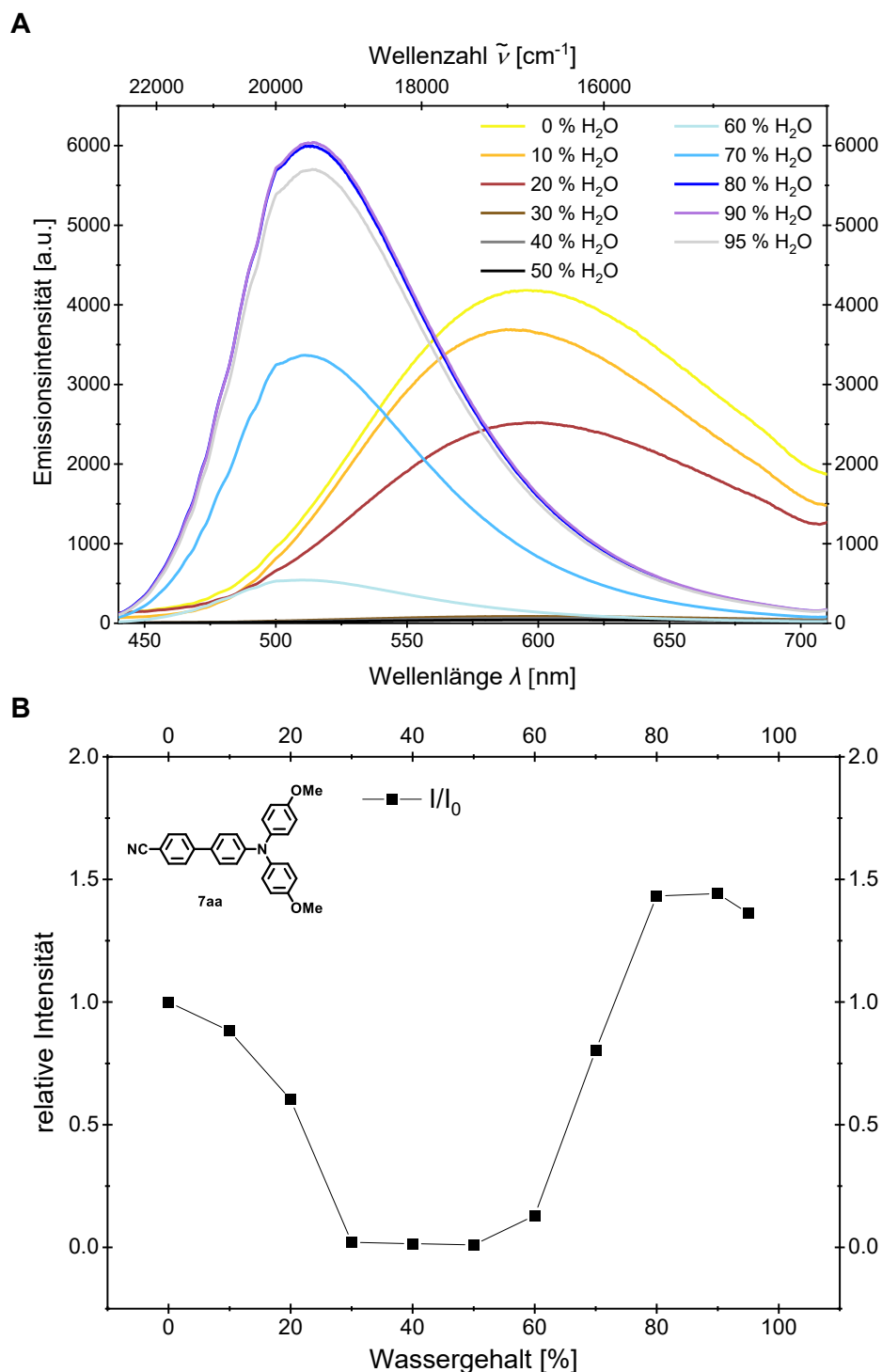


Abbildung 3-89: **(A)** Emissionsspektren des *sym-p*-bTAA **7aa** in DMSO/Wasser-Gemischen bei unterschiedlichen Wasseranteilen und **(B)** Auftragung des Emissionsintensitätsverhältnisses I/I_0 gegen den Wasseranteil ($T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M, $\lambda_{exc} = 366$ nm).

Die zeitliche Veränderung der Emissionsintensität sollte darüber hinaus auch untersucht werden. Die Aggregate von Verbindung **7aa** erwiesen sich dabei als am stabilsten (Abbildung 3-90). Die Emissionsintensität der Aggregate von **7f** und **7v** sank nach einem Tag bereits auf etwa 80 % der Ausgangsintensität herab. Nach zehn Tagen reduzierte sich die Intensität von Verbindung **7v** auf lediglich 10 %, wohingegen **7f** noch etwa 40 % und **7aa** noch etwa 60 % der ursprünglichen Emissionsintensität aufwies. Eine Regeneration der Aggregate durch

Ultraschallwellenbehandlung war nicht möglich. Zukünftige Studien könnten neben weiteren Untersuchungen in anderen Lösungsmittelgemischen auch den Einfluss von Licht und Temperatur auf das Emissionsverhalten der Aggregate umfassen. Die hier untersuchten Proben wurden im Dunkeln bei Raumtemperatur gelagert.

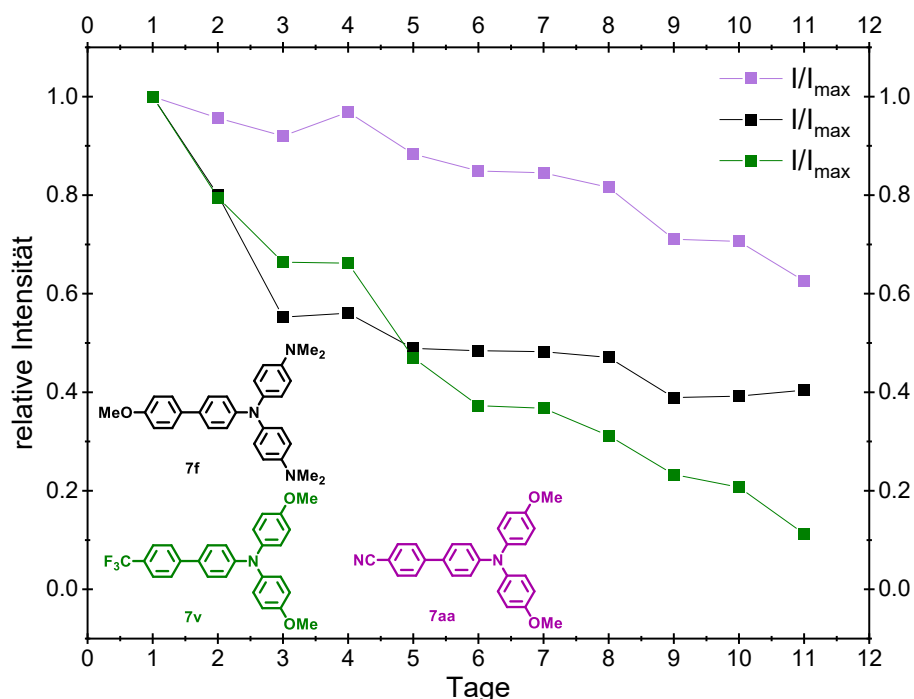


Abbildung 3-90: Zeitabhängige Emissionsintensität der *sym-p*-bTAA **7f**, **7v** und **7aa** bei einem Wasseranteil von 80 % ($T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{7f}) = 325 \text{ nm}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{7v}) = 344 \text{ nm}$, $\lambda_{exc}(\mathbf{7aa}) = 366 \text{ nm}$).

3.3.3 Symmetrisch-*N,N*-*para*-styryl-substituierte Triarylamine (*sym-p*-sTAA) **9**

3.3.3.1 *Pseudo*-FünfkompONENTENSynthese von *sym-p*-sTAA **9**

3.3.3.1.1 Optimierungsstudie der *Pseudo*-FünfkompONENTENSynthese von *sym-p*-sTAA **9**

MCR ermöglichen es, nach dem Baukastenprinzip verschiedene Ausgangsverbindungen hocheffizient zu kombinieren und so komplexe Moleküle zu erzeugen.^[66-67] Im Folgenden wird daher untersucht, in welchem Maße sich das π -System der bisher synthetisierten *sym-p*-bTAA **7** mittels einer weiteren MCR funktionalisieren lässt und ob die SBH-Sequenz mit einer zusätzlichen Kupplungsreaktion kombinierbar ist. Die *Heck*-Reaktion ist ebenfalls eine palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion, die jedoch die modulare Verknüpfung von Olefinen mit Arylhalogeniden zur Bildung stilbenartiger Verbindungen ermöglicht. Die Arbeitsgruppe von *T. J. J. Müller* beschäftigt sich seit Jahren mit der Entwicklung neuer Ein-Topf-Verfahren auf Basis der *Heck*-Reaktion. Als Beispiel kann die von *S. Daniel* entwickelte

Dreikomponentensynthese von 9-Hydroxyphenalenon angeführt werden, bei der für die *Heck*-Kupplung dasselbe Katalysator-Ligand-System eingesetzt wird wie in der hier verwendeten SBH-Sequenz.^[174] Vor diesem Hintergrund scheint die *Heck*-Kupplung hervorragend geeignet, um das bisher hergestellte TAA-Grundgerüst durch das Einbringen einer zusätzlichen Doppelbindung zu erweitern. Von zentralem Interesse ist dabei, in welchem Ausmaß die vergrößerte Elektronendelokalisierung die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften im Vergleich zu den bereits dargestellten *sym-p*-bTAA **7** beeinflusst.

Die Erweiterung der SBH-Sequenz um die *Heck*-Kupplung könnte zudem die Möglichkeit eröffnen, blau emittierende bTAA-Derivate über eine Doppelbindung mit rot emittierenden Einheiten zu koppeln. Eine anschließende Hydrierung dieser Doppelbindung würde einen direkten Vergleich der Emitterwechselwirkung zwischen dem konjugierten und dem nicht-konjugierten Bichromophor zulassen. In kovalent verknüpften, jedoch räumlich getrennten Donor-Akzeptor-Bichromophoren kann trotz fehlender π -Konjugation eine Wechselwirkung über entfernungs- und orientierungsabhängige Energietransferprozesse erfolgen (z. B. FRET oder Dexter).^[101, 380-384] Eine notwendige Voraussetzung hierfür ist eine ausreichende spektrale Überlappung zwischen dem Emissionsspektrum des Donors und dem Absorptionsspektrum des Akzeptors.^[385]

Die Herausforderung bestand zunächst darin, die SBH-Sequenz um eine palladiumkatalysierte *Heck*-Kupplung zu erweitern, um symmetrisch-*N,N*-*para*-styryl-substituierte Triarylamine (*sym-p*-sTAA) **9** zu erhalten (Abbildung 3-91).

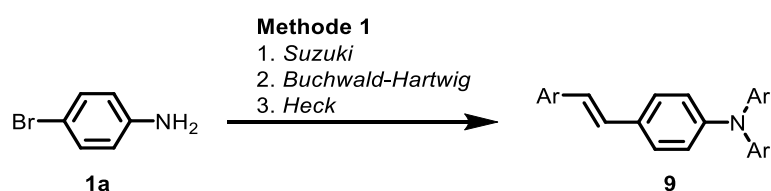


Abbildung 3-91: Mögliche Syntheseroute (Methode 1) zur sequenziellen Synthese von *sym-p*-sTAA **9**.

In der *Suzuki*-Kreuzkupplung ließ sich bei der Synthese der *sym-p*-bTAA **7** bereits eine Vinylphenylboronsäure (**2i**) einsetzen, wodurch Verbindung **7ao** dargestellt werden konnte (Abbildung 3-92). Die moderate Ausbeute von **7ao** ist vermutlich auf konkurrierende Reaktionswege zurückzuführen. Der Vinylrest kann am Palladiumkatalysator koordinieren und so im ersten Schritt mit der bromierten Ausgangsverbindung **1a**, als auch im zweiten Schritt mit dem zugesetzten Arylbromid **4** reagieren.^[127]

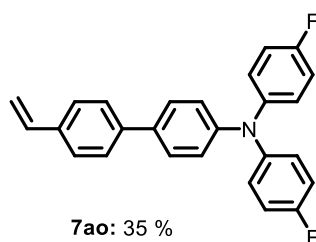


Abbildung 3-92: Über die SBH-Sequenz dargestelltes *sym-p*-bTAA **7ao** mit einer Vinylgruppe.

Die Änderung der Reaktionsfolge in Methode 2 kann die Entstehung von Nebenprodukten sowohl während der *Suzuki*-Kupplung als auch während der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung weitgehend unterbinden (Abbildung 3-93).

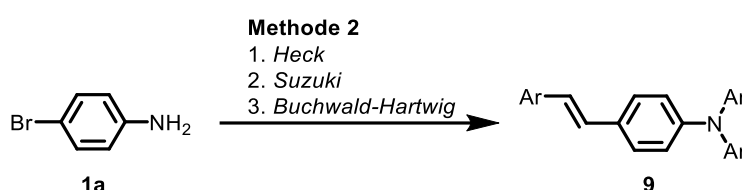


Abbildung 3-93: Mögliche Syntheseroute (Methode 2) zur sequenziellen Synthese von *sym-p*-sTAA **9**.

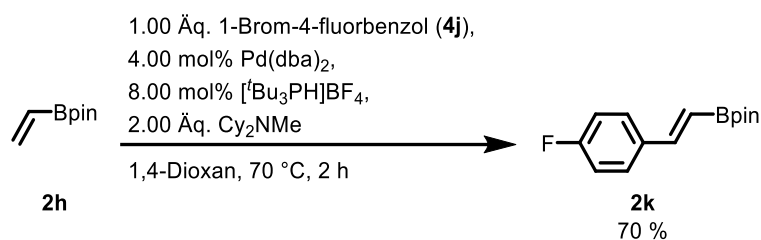
Für Methode 2 wird zunächst eine Vinylboronsäure **2** mit einem Arylhalogenid **4** in einer *Heck*-Kupplung umgesetzt. Als Modellsystem dient die Reaktion des Vinylboronsäureesters **2h** mit 1-Brom-4-fluorbenzol (**4j**) (Schema 3-30), sodass die Reaktionsverfolgung mithilfe der ^{19}F -NMR-Spektroskopie möglich war. Tabelle 3-21 gibt einen Überblick über die chemischen Verschiebungen der relevanten Verbindungen. Die Bildung des terminalen *Heck*-Produkts ist aufgrund der akzeptorsubstituierten Natur des Vinylboronsäureesters **2h** eher unwahrscheinlich. Zudem handelt es sich bei Verbindung **2h** um ein einfach substituiertes Olefin, sodass auch die Bildung eines *cis*-Produkts aufgrund sterischer Effekte auszuschließen ist. Es ist daher anzunehmen, dass die *trans*-ständige Verbindung selektiv als Hauptprodukt der *Heck*-Reaktion gebildet wird.^[175]

Tabelle 3-21: Chemische Verschiebungen der für die Reaktionsverfolgung relevanten Verbindungen im ^{19}F -NMR-Spektrum.

Verbindung	Chemische Verschiebung δ
Trichlorfluormethan ^[a]	0.00
1-Brom-4-fluorbenzol (4j)	-115.6
<i>Heck</i> -Intermediat 2k	-112.9
<i>Suzuki</i> -Nebenprodukt 4p	-114.9
<i>Suzuki</i> -Intermediat 3a	-116.0
<i>Buchwald-Hartwig</i> -Produkt 9d	-115.6

^[a] Referenz

In Anlehnung an die bereits etablierten Reaktionsbedingungen für die *Heck*-Kupplung nach *S. Daniel* konnte der Umsatz zum gewünschten Produkt erfolgreich beobachtet werden (Schema 3-30).^[174]



Schema 3-30: *Heck*-Kupplung von Vinylboronsäureester **2h** und 1-Brom-4-fluorbenzol **4j** zum *Heck*-Intermediat **2k** nach *S. Daniel*.

Im Vergleich zu den etablierten Reaktionsbedingungen von *S. Daniel* wurden die Äquivalente von Palladiumkatalysator und Ligand leicht modifiziert, um sie an die bereits optimierten Reaktionsbedingungen der nachfolgenden SBH-Reaktionssequenz anzupassen.^[237] Um eine vergleichbare Ausbeute wie *S. Daniel* zu erzielen, war eine Optimierung der Reaktionszeit erforderlich. Aus Tabelle 3-22 geht hervor, dass nach einer Reaktionszeit von 6 h eine maximale Ausbeute von 87 % erreicht wird, die sich durch Verlängerung der Reaktionszeit nicht mehr steigern lässt.

Tabelle 3-22: Experimentelle Details zur Optimierung der Reaktionszeit für die *Heck*-Kupplung zur Darstellung des *Heck*-Intermediats **2k** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).

1.00 Äq. 1-Brom-4-fluorbenzol (**4j**),
 5.00 mol% Pd(dba)₂,
 10.0 mol% [^tBu₃PH]BF₄,
 2.50 Äq. Cy₂NMe
 1,4-Dioxan, 70 °C, **Zeit**

2h → **2k**
 74 %

Eintrag	Reaktionszeit (h)	¹⁹ F-Ausbeute (%)
1	2	53
2	4	74
3	6	87
4	8	87
5	15	86

Die *Suzuki*-Kupplung sollte im Anschluss an die *Heck*-Kupplung in einem Ein-Topf-Verfahren unter Verwendung der bereits etablierten Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Wie Tabelle 3-23 zeigt, nehmen sowohl die Ausbeuten des *Heck*-Intermediats **2k** als auch des *Suzuki*-Intermediats **3a** kontinuierlich mit der Reaktionszeit ab. Dies deutet darauf hin, dass beide Intermediate unter den bislang verwendeten Bedingungen bei 120 °C thermisch instabil sind. Folglich ist für die *Suzuki*-Kupplung eine Reduktion der Reaktionstemperatur erforderlich, um den weiteren Abbau der Zwischenstufen zu vermeiden.

Tabelle 3-23: Experimentelle Details zur Optimierung der Reaktionszeit für die *Suzuki*-Kupplung bei einer Reaktionsführung bei 120 °C zur Darstellung des *Suzuki*-Intermediats **3a** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).

Eintrag	Reaktionszeit (h)	¹⁹ F-Ausbeute Heck-Intermediat 2k (%)	¹⁹ F-Ausbeute Suzuki-Intermediat 3a (%)
1	1	46	29
2	3	23	17
3	15	26	10

Bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C ließ sich nach einer Stunde nur ein geringer Umsatz zum gewünschten *Suzuki*-Intermediat **3a** beobachten, während bei 100 °C die höchste Ausbeute erzielt wurde (Tabelle 3-24). Anschließend wurde bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C und 100 °C die Reaktionszeit optimiert, um die Stabilität der Intermediate zu untersuchen.

 Tabelle 3-24: Experimentelle Details zur Optimierung der Reaktionstemperatur für die *Suzuki*-Kupplung zur Darstellung des *Suzuki*-Intermediats **3a** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).

Eintrag	Temperatur (°C)	¹⁹ F-Ausbeute Heck-Intermediat 2k (%)	¹⁹ F-Ausbeute Suzuki-Intermediat 3a (%)
1	80	90	6
2	100	51	33
3	120	46	29

Tabelle 3-25 zeigt, dass die Ausbeute des *Heck*-Intermediats sowohl bei 80 °C als auch bei 100 °C abnimmt. Im Unterschied zur Reaktion bei 80 °C sinkt jedoch bei 100 °C auch die Ausbeute des *Suzuki*-Produkts mit der Zeit, was darauf hinweist, dass das *Suzuki*-Intermediat auch bei dieser Temperatur nicht thermisch stabil ist. Diese Beobachtungen verdeutlichen, dass sowohl die Reaktionstemperatur als auch die Reaktionszeit entscheidend für das Gleichgewicht zwischen Produktbildung und Intermediate-Stabilität sind. Für die nachfolgenden Experimente wurde daher eine mittlere Reaktionstemperatur von 90 °C

gewählt, um eine zufriedenstellende Ausbeute des *Suzuki*-Intermediats bei gleichzeitig akzeptabler Stabilität des *Heck*-Intermediats zu erzielen.

Tabelle 3-25: Experimentelle Details zur Optimierung der Reaktionszeit für die *Suzuki*-Kupplung mit einer Reaktionsführung bei 80 °C und 100 °C zur Darstellung des *Suzuki*-Intermediats **3a** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).

Eintrag	Temperatur (°C)	Reaktionszeit (h)	¹⁹ F-Ausbeute <i>Heck</i> - Intermediat 2k (%)	¹⁹ F-Ausbeute <i>Suzuki</i> - Intermediat 3a (%)
1	80	1	80	6
2	80	15	23	14
3	100	1	51	33
4	100	15	15	27

Im Folgenden wurde das Anilin als iodierter Spezies **1b** eingesetzt, da diese aufgrund ihrer höheren Reaktivität die *Suzuki*-Kupplung beschleunigt (Tabelle 3-26). Die Reaktion wurde anschließend bei einer Temperatur von 90 °C erneut durchgeführt, wobei nach 15 h eine Ausbeute von 60 % erreicht wurde, die sich durch Verlängerung der Reaktionszeit nicht weiter steigern ließ.

Tabelle 3-26: Experimentelle Details zur Optimierung der Reaktionszeit und -temperatur für die *Suzuki*-Kupplung beim Einsatz von 4-Iodanilin **1b** zur Darstellung des *Suzuki*-Intermediats **3a** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).

Eintrag	Temperatur (°C)	Reaktionszeit (h)	¹⁹ F-Ausbeute <i>Heck</i> - Intermediat 2k (%)	¹⁹ F-Ausbeute <i>Suzuki</i> - Intermediat 3a (%)
1	80	1	86	1
2	80	15	68	48
3	90	1	77	10
4	90	15	27	60
5	90	24	33	46
6	90	30	33	45

Im Weiteren wurde die ursprünglich eingesetzte Base Cäsiumcarbonat durch Cäsiumfluorid ersetzt, da das Fluoridion aufgrund seiner hohen Boraffinität die *Suzuki*-Kupplung begünstigen

kann.^[386] Unter Verwendung von Cäsiumfluorid ließ sich das Intermediat **3a** jedoch nur mit einer geringeren Ausbeute von 30 % darstellen.

Gemäß der Literatur begünstigen geringe Wassermengen ebenfalls die *Suzuki*-Kupplung.^[387]

Die höchste Ausbeute wurde bei einem 1,4-Dioxan/Wasser-Verhältnis von 3:1 erzielt (Tabelle 3-27, Eintrag 1). Eine Reduktion des Wassergehalts bewirkt eine kontinuierliche Abnahme der Ausbeute.

Tabelle 3-27: Experimentelle Details zur Optimierung des Dioxan/Wasser-Verhältnisses für die *Suzuki*-Kupplung beim Einsatz von 4-Iodanilin **1b** zur Darstellung des *Suzuki*-Intermediats **3a** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).

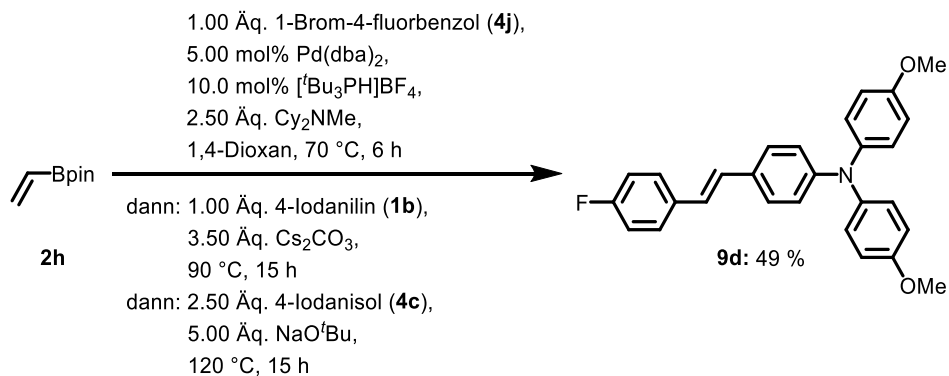
Eintrag	Verhältnis	¹⁹ F-Ausbeute Heck-Intermediat 2k (%)	¹⁹ F-Ausbeute Suzuki-Intermediat 3a (%)
1	1,4-Dioxan/Wasser (3:1)	-	80
2	1,4-Dioxan/Wasser (7:1)	-	75
3	1,4-Dioxan/Wasser (35:1)	20	58
4	1,4-Dioxan/Wasser (70:1)	24	59
5	1,4-Dioxan/Wasser (1:0)	27	60

Die anschließende Durchführung der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung im Ein-Topf-Verfahren unter Verwendung der bereits etablierten Reaktionsbedingungen führte in Gegenwart von Wasser nicht zur Bildung der Zielverbindung **9a**. Wasser wandelt die Base Natrium-*tert*-butoxid in ein schwaches Hydroxid um, wodurch ihre Wirksamkeit auf die Reaktion möglicherweise eingeschränkt wird. Auch eine vorangehende Zugabe von Natrium- oder Magnesiumsulfat als Trocknungsmittel führte ebenfalls nicht zur gewünschten Reaktionsumsetzung. In Abwesenheit von Wasser reagiert das *Suzuki*-Intermediat **3a** hingegen in zwei aufeinanderfolgenden *Buchwald-Hartwig*-Aminierungen und liefert das Zielprodukts **9a** mit einer Ausbeute von 43 %. Da das *Suzuki*-Intermediat **3a** bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C nicht stabil ist, wurde im Anschluss eine Temperaturoptimierung durchgeführt (Tabelle 3-28). Eine Reduktion der Temperatur resultiert jedoch in geringeren Ausbeuten, weshalb die ursprünglichen Reaktionsbedingungen für die *Buchwald-Hartwig* Aminierung als optimal anzusehen sind (Tabelle 3-28, Eintrag 1).

Tabelle 3-28: Experimentelle Details zur Optimierung Reaktionstemperatur für die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung zur Darstellung der Zielverbindung **9a** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).

Eintrag	Temperatur (°C)	¹⁹ F-Ausbeute Suzuki-Intermediat 3a (%)	¹⁹ F-Ausbeute Zielverbindung 9a (%)
1	120	-	43
2	100	-	32
3	90	-	34

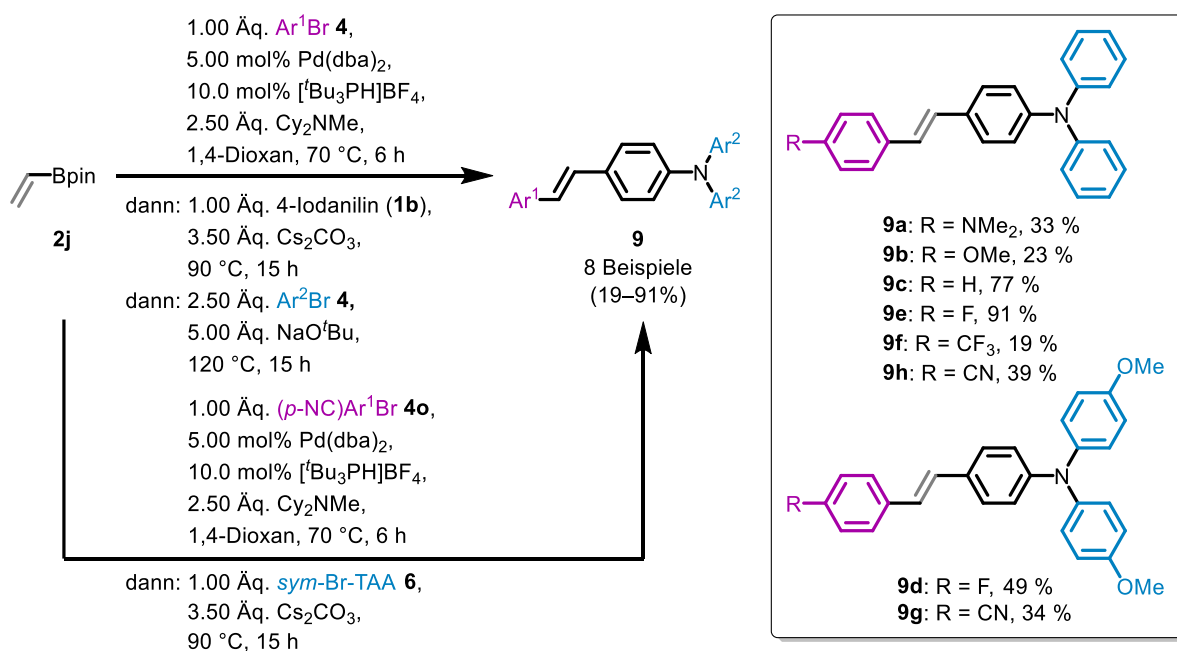
Das Zielprodukt **9a** ließ sich schließlich über die neuartige MCR (Schema 3-31) mit einer Ausbeute von 49 % isolieren. Es konnte somit die SBH-Sequenz erfolgreich um die *Heck*-Kupplung erweitert und zu einer HSBH-Sequenz (*Heck*-Kupplungs-*Suzuki*-Kupplungs-*Buchwald-Hartwig*-Aminierungs-Sequenz) ausgebaut werden. In allen Kupplungsschritten kommt dasselbe Katalysator-Ligand-System zum Einsatz.


 Schema 3-31: Optimierte Reaktionsbedingungen für die *Pseudo*-Fünfkomponentensynthese von *sym-p*-sTAA **9d**.

3.3.3.1.2 Dargestellte *sym-p*-sTAA **9**

Im Rahmen der nachfolgenden praktischen Arbeit sollte der Substituent an Position R¹ variiert werden, um zu untersuchen, welchen Einfluss dessen elektronische Natur (induktiver und mesomerer Effekt) auf die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften des Systems ausübt, wenn die Biaryleinheit durch eine Doppelbindung separiert ist. Der Substituent an Position R² wird dabei konstant gehalten, da der Einfluss der elektronischen Natur von Substituenten an dieser Position auf das TAA-System bereits ausführlich in den

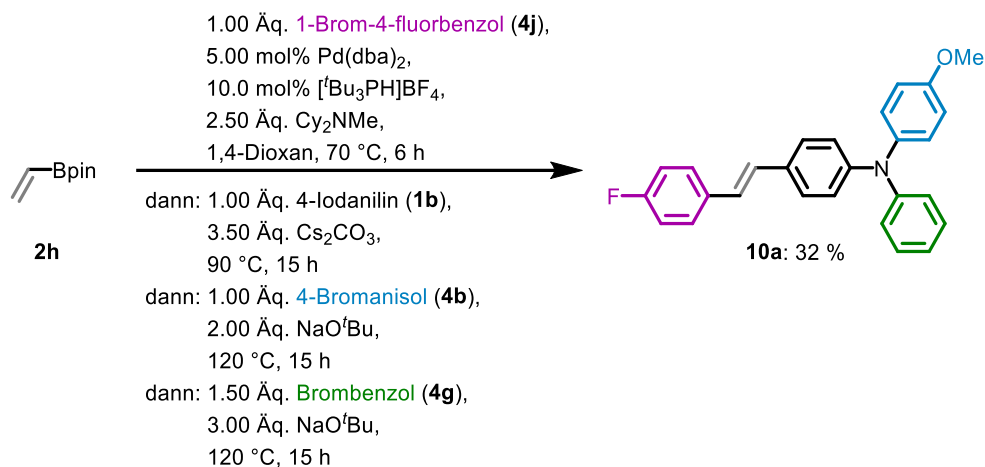
vorherigen Kapiteln 3.3.2 zu den *sym-p*-bTAA **7** betrachtet wurde. Die Untersuchung beschränkt sich folglich auf Verbindungen mit einem Wasserstoffsubstituenten an Position R², um den Substituenteneffekt an Position R¹ ohne zusätzliche Einflüsse von R² analysieren zu können. Unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen ließ sich mittels der entwickelten sequenziellen palladiumkatalysierten *Pseudo*-Fünfkomponentenreaktion eine Substanzbibliothek von sechs *sym-p*-sTAA **9** mit Ausbeuten zwischen 23 und 91 % aufbauen (Schema 3-32). Der modulare Aufbau der Reaktionssequenz ermöglicht den systematischen Einsatz verschiedener Arylbromide **3**. Die *Heck*-Reaktion toleriert sowohl elektronenschiebende und neutrale Substituenten (Verbindungen **9a–c**) als auch elektronenziehende Substituenten (Verbindungen **9d–h**). Die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung wurde auf den Einsatz elektronenschiebender Methoxysubstituenten (**9d** und **9g**) sowie neutraler Wasserstoffsubstituenten (**9a–c**, **9e–f** und **9h**) beschränkt, da Verbindungen mit stark elektronenziehenden Cyanosubstituenten in der *Pseudo*-Fünfkomponentenreaktion nicht umgesetzt werden konnten. Die Zielverbindungen **9g** und **9h** waren jedoch über eine Dreikomponentenreaktion zugänglich. Bei dieser *Heck-Suzuki*-Kupplungssequenz wurde im letzten Schritt ein zuvor hergestelltes *sym*-Br-TAA **6** eingesetzt (siehe Kapitel 3.3.2.1).



Schema 3-32: MCR von *sym-p*-sTAA **9** mit verschiedenen Arylsubstituenten.

Das Ziel bestand analog zu den *sym-p*-bTAA **7**, nicht nur in der Synthese der symmetrischen Verbindungen **9**, sondern auch darin, Zugang zu unsymmetrischen *p*-sTAA (*unsym-p*-bTAA) **10** zu erhalten. Hierzu sollen die optimierten Reaktionsbedingungen der *Pseudo*-Fünfkomponentensynthese für *sym-p*-sTAA **9** mit denen der Vierkomponentensynthese für *unsym-p*-bTAA **8** kombiniert werden, um eine neue Fünfkomponentensynthese für *unsym-p*-bTAA **10** zu entwickeln. Die erfolgreiche Umsetzung

ließ sich durch die exemplarische Darstellung des Zielprodukts **10a** mit einer isolierten Ausbeute von 32 % demonstrieren (Schema 3-33).



Schema 3-33: Neuartige Fünfkompontensynthese von *unsym-p-sTAA* **10a**.

Im Folgenden werden die Strukturen aufgeklärt sowie quantenchemisch untersucht und die photophysikalischen sowie elektrochemischen Eigenschaften der *sym-p-sTAA* **9** und *unsym-p-sTAA* **10** analysiert.

3.3.3.2 Strukturaufklärung der *sym-p-sTAA* **9**

Die Strukturen der dargestellten *sym-p-sTAA* **9** ließen sich mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. HPLC mit nachgeschalteter hochaufgelöster Massenspektrometrie eindeutig charakterisieren. Die Verbindungen verfügen aufgrund des gemeinsamen styrylsubstituierten TAA-Gerüsts über ähnliche Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum. Alle Verbindungen **9** weisen außerdem durch die Bindung von zwei gleichen Arylresten am zentralen Stickstoffatom eine Spiegelebene auf, wodurch sich die erwartete Anzahl an Signalen reduziert. Die Spiegelebene verläuft senkrecht zur Papierebene durch das zentrale Stickstoffatom und die daran gebundene Styryleinheit. Eine exemplarische Auswertung der NMR-Spektren erfolgt anhand Verbindung **9d**. Zur Visualisierung der strukturtypischen Signale ist das ¹H-NMR-Spektrum von **9d** in deuteriertem Aceton in Abbildung 3-94 gezeigt. In Abbildung 3-94 ist zusätzlich oben rechts das ¹H-NMR-Spektrum vom *sym-p-bTAA* **7q** dargestellt, um einen unmittelbaren Vergleich zu ermöglichen.

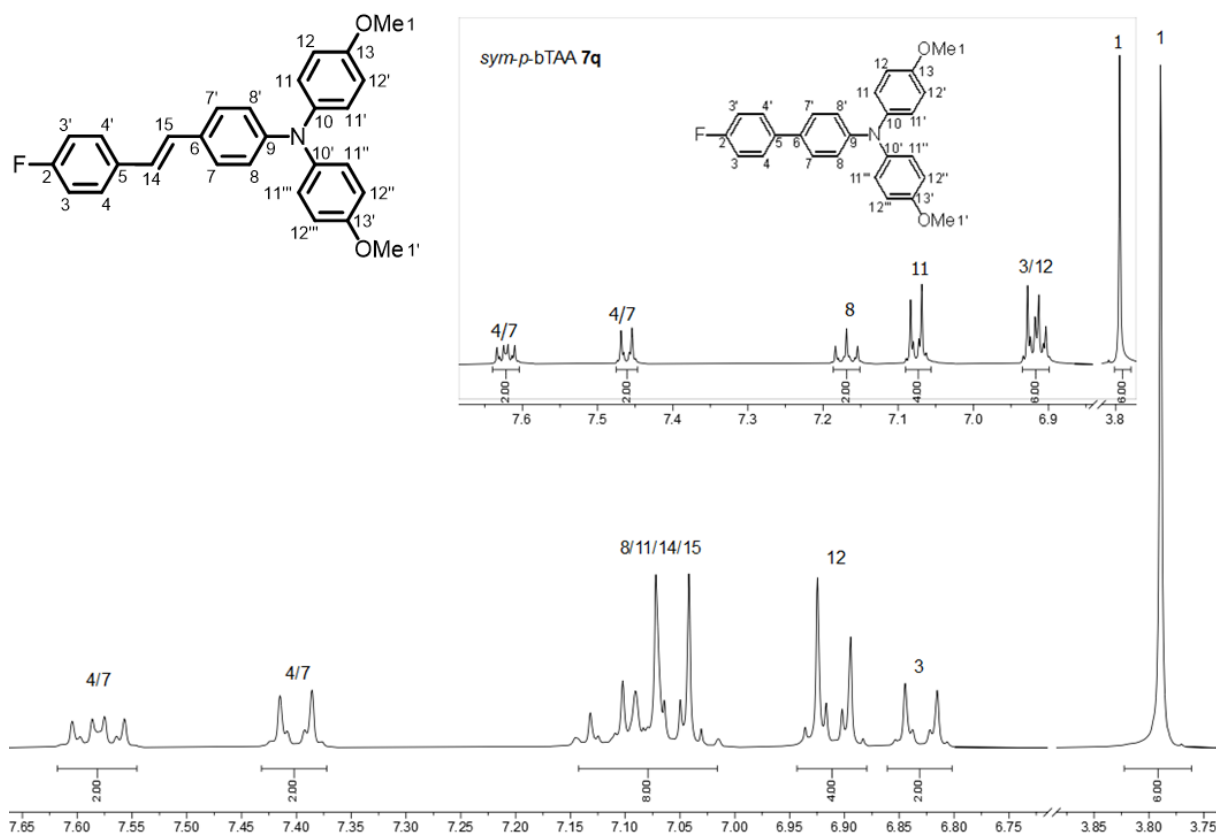


Abbildung 3-94: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Verbindung **9d** und **7q** (oben rechts) (Aceton- d_6 , 600 MHz, 293 K).

Die Verbindung **7q** unterscheidet sich von Verbindung **9d** durch das Fehlen der Doppelbindung zwischen dem Biaryl. Die Signale von **7q** lassen sich ähnlich wie die von Verbindung **7j** zuordnen, wobei zur erleichterten Vergleichbarkeit, die nicht chronologische Nummerierung der Methoxygruppe mit der Nummer eins beibehalten wird (vgl. Kapitel 3.3.2.2). Bei der Atomnummerierung von Verbindung **9d** erhalten die Atome der Styryldoppelbindung mit den Nummern vierzehn und fünfzehn auch nicht chronologische Nummern, um ebenfalls eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Im aliphatischen Bereich des Spektrums befindet sich das charakteristische Singulett der Methylprotonen H¹ der Methoxygruppe bei δ 3.79. Die übrigen Signale sind im aromatischen Bereich des Spektrums zu finden. Die Protonen H³ und H^{3'} besitzen unterschiedliche Kopplungskonstanten zu den Wasserstoffkernen H⁴ und H^{4'}, weshalb sie nur chemisch, jedoch nicht magnetisch äquivalent sind. Mit den Protonen H⁷, H⁸, H¹¹ und H¹² verhält es sich analog, sodass sechs Multipletts im Spektrum mit höherer Ordnung zu erwarten wären. Die Multipletts sollten dabei jeweils einen Dacheffekt aufweisen, eine charakteristische Aufspaltung bei *para*-substituierte Aromaten. Das hochfeldverschobene Multiplett bei δ 6.80-6.86 lässt sich wegen des Integrals von zwei sowie der Nähe zum abschirmenden Fluoratom den Protonen H³ zuordnen. Das zweite hochfeldverschobene Multiplett bei δ 6.88-6.95 ist angesichts des Integrals von vier den Protonen H¹² zuzuweisen, bei dem die Nähe zur abschirmenden Methoxygruppe die Hochfeldverschiebung bedingt. Diese beiden Multipletts fallen offenbar

aufgrund des vergrößerten π -Systems nicht mehr zusammen, wie es beim *sym-p*-bTAA **7q** der Fall ist. Die zwei tieffeldverschobenen Multipletts bei δ 7.25-7.49 und δ 7.54-7.63 sind genauso wie für Verbindung **7q** den Protonen H⁴ und H⁷ zuzusprechen. Die Multipletts der Protonen H⁸ und H¹¹ fallen bei δ 7.01-7.15 zu einem gemeinsamen Signal zusammen, welches aufgrund der Nähe zum abschirmenden Stickstoffatom leicht hochfeldverschoben ist. Die zwei Dubletts der beiden Protonen der Styryldoppelbindung H¹⁴ und H¹⁵ fallen auch mit dem Multiplett bei δ 7.01-7.15 der Protonen H⁸ und H¹¹ zusammen, sodass ein Signal mit einem Integral von acht resultiert.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **9d** ist in Abbildung 3-95 gezeigt und weist ebenfalls die charakteristischen Signale des styrylsubstituierten TAA-Gerüsts auf. Im ¹³C-NMR-Spektrum werden Dubletts für die Kohlenstoffkerne erwartet, die in Nachbarschaft zum Fluorkern stehen, denn Fluor besitzt einen Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ und ist somit NMR aktiv.

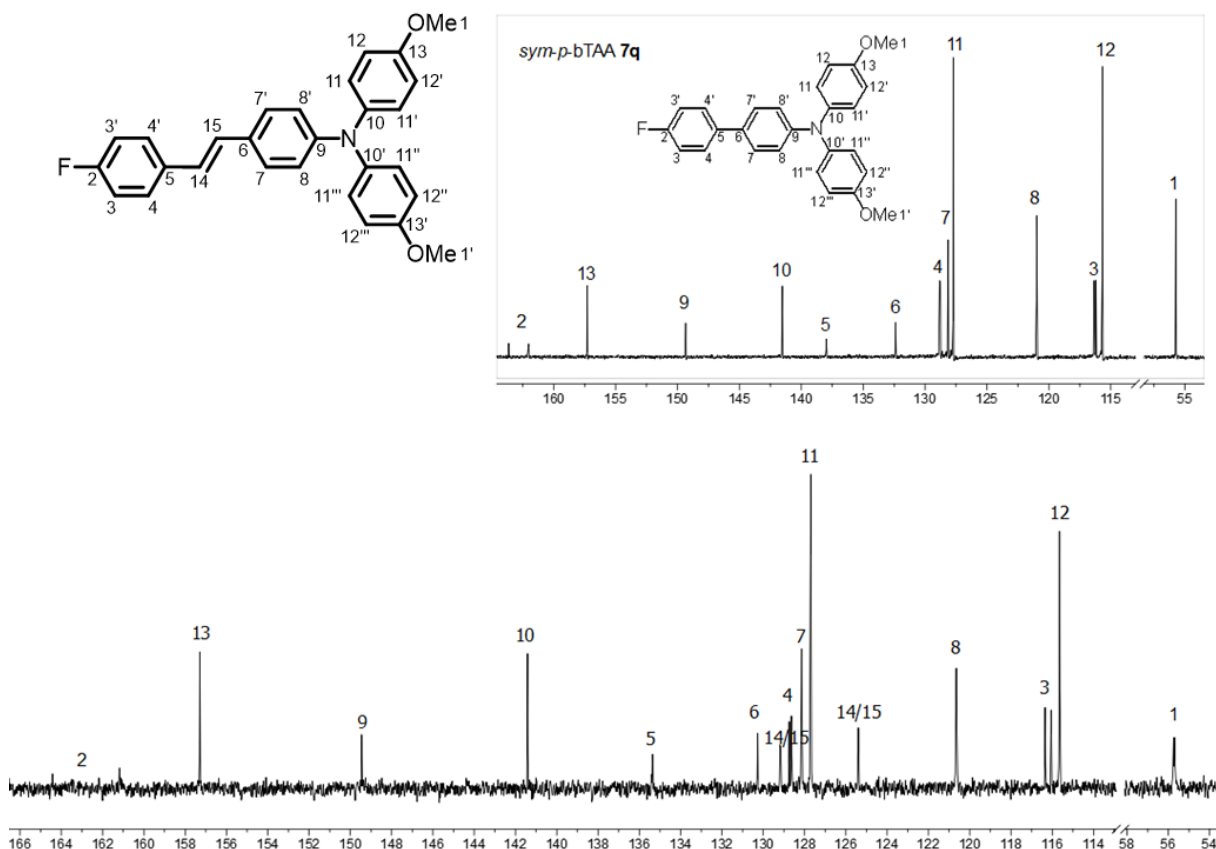


Abbildung 3-95: ¹³C-NMR- Spektren von Verbindung **9d** und **7q** (oben rechts) (Aceton-d₆, 150 MHz, 298 K).

Im aliphatischen Bereich des Spektrums befinden sich das charakteristische Signal des primären Kohlenstoffkerns C¹ der Methoxygruppe bei einer chemischen Verschiebung von δ 55.7. Der aromatische Bereich des ¹³C-Spektrums zwischen δ 115.6 und δ 164.4 weist vierzehn verschiedene Signale auf, die sich mithilfe des 135-DEPT-Spektrums als sechs quartäre und acht tertiäre Kohlenstoffsignale identifizieren lassen. Die Signale der quartären

Kohlenstoffkerne sind tieffeldverschoben und weniger intensiv. Zwei der sechs quartären Kohlenstoffsignale spalten wegen der Kohlenstoff-Fluor-Kopplung zu einem Dublett auf und lassen sich anhand der Kopplungskonstante zuordnen. Das Dublett des quartären Kohlenstoffkerns C² bei δ 162.8 weist eine ¹J_{CF}-Kopplung (¹J_{CF} = 241.1 Hz) auf und ist wegen der direkten Nähe zum Fluor stark tieffeldverschoben. Das zweite quartäre Dublett bei δ 135.4 ist wegen der ⁴J_{CF}-Kopplung (⁴J_{CF} = 3.4 Hz) dem Kohlenstoffkern C⁵ zuzuweisen. Das Signal mit höherer Intensität bei δ 157.3 lässt sich wegen der chemischen Äquivalenz den Kohlenstoffkernen C¹³ zusprechen, welche aufgrund der direkten Nähe (*ipso*) zur Methoxygruppe stark tieffeldverschoben sind. Das Signal bei δ 141.4 verfügt ebenfalls über eine höhere Intensität und ist daher den quartären Kohlenstoffkernen C¹⁰ zuzuordnen. Analog zum *sym-p*-bTAA **7q** lässt sich der Kohlenstoffkern C⁹ dem Signal bei δ 149.5 zuweisen, welches wegen der Nähe (*ipso*) zum Stickstoffatom leicht tieffeldverschoben ist. Das übrige quartäre Kohlenstoffsignal bei δ 130.3 lässt sich schließlich dem Kohlenstoffkern C⁶ zuordnen. Unter den acht Signalen der tertiären Kohlenstoffkerne befinden sich ebenfalls zwei Signale, die aufgrund der Fluorkopplung zu einem Dublett aufspalten und sich anhand ihrer Kopplungskonstanten zuweisen lassen. Das Dublett bei δ 128.7 mit der ³J_{CF}-Kopplung (³J_{CF} = 7.9 Hz) ist somit den Kohlenstoffkernen C⁴ und das Dublett bei δ 116.2 mit der ²J_{CF}-Kopplung (²J_{CF} = 21.7 Hz) ist den Kohlenstoffkernen C³ zuzuordnen. Das Signal der Kohlenstoffkerne C¹² mit höherer Intensität bei δ 115.7 ist analog zu Verbindung **7q** wegen der Nachbarschaft zur abschirmenden Methoxygruppe deutlich hochfeldverschoben. Das Signal bei δ 127.7 kann wegen der höheren Intensität den Kohlenstoffkernen C¹¹ zugewiesen werden. Für die Kohlenstoffkerne C⁸ resultiert analog zu **7q** aufgrund der Nähe zum Stickstoffatom ein leicht hochfeldverschobenes Signal bei δ 120.7. Das Signal bei δ 128.1 lässt sich ebenfalls analog zu **7q** den Kohlenstoffkernen C⁷ zuweisen. Die beiden übrigen Signale bei δ 129.2 und δ 125.4 sind den Kohlenstoffkernen C¹⁴ und C¹⁵ der Styryldoppelbindung zuzusprechen.

EI-Spektren belegen darüber hinaus die zugehörige Struktur, da sich in den Spektren die entsprechenden Molpeaks sowie charakteristische Fragmente identifizieren lassen.

Die Struktur des *unsym-p*-sTAA **10a** ließ sich ebenfalls mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse eindeutig charakterisieren. Eine detaillierte Strukturaufklärung erfolgt in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht, da die Signale denen der *unsym-p*-bTAA **8** ähnlich sind und analog zu den Spektren der *sym-p*-sTAA **9** nur über jeweils zwei weitere Signale für die Protonen und Kohlenstoffkerne der Styryldoppelbindung verfügen.^[237]

3.3.3.3 Elektrochemische Eigenschaften der *sym-p*-sTAA **9**

Die elektronischen Eigenschaften der neu synthetisierten *sym-p*-sTAA **9** wurden experimentell durch cyclovoltammetrische Messungen untersucht. Die erhaltenen Messgrößen sowie die daraus abgeleitete Semichinonbildungskonstante K_{SEM} der *sym-p*-sTAA **9** und *unsym-p*-sTAA **10a** sind in Tabelle 3-29 aufgelistet. Die Cyclovoltammogramme zeigen im Messfenster von Dichlormethan reversible Redoxprozesse mit jeweils einem Ein-Elektronenübergang (Abbildung 3-96), welche die Bedingungen der chemischen Reversibilität ($I_{pa}/I_{pk} = 1$) erfüllen. Alle gemessenen Redoxpotentiale wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Reversibilität untersucht (vgl. Kapitel 3.2.2). Demzufolge kann bei den untersuchten Redoxpotentialen neben einer chemischen auch von einer elektrochemischen Reversibilität (*Nernst*-Verhalten) ausgegangen werden.

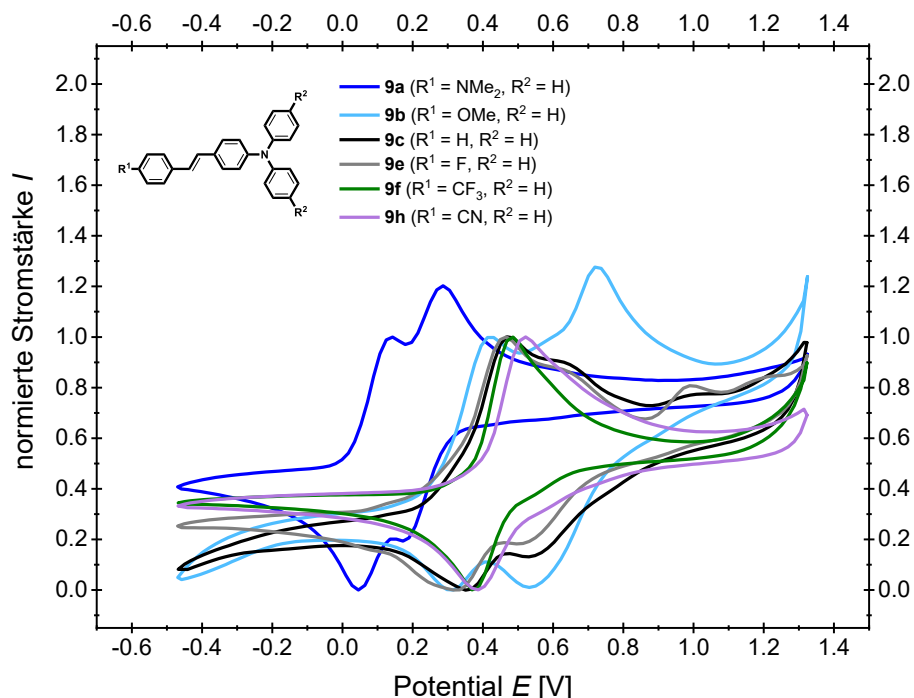
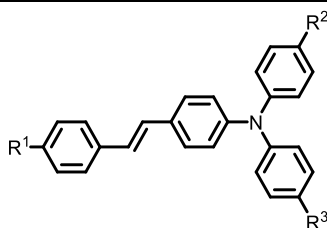


Abbildung 3-96: Normierte Cyclovoltammogramme der *sym-p*-sTAA **9a**, **9b**, **9c**, **9e**, **9f** und **9h** mit einer unterschiedlich substituierten Biaryleinheit im Vergleich (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt $[\text{rBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 0.1 \text{ V/s}$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen $[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]/[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = -0.54 \text{ V}$ (vs. $[(\text{Cp})_2\text{Fe}]/[(\text{Cp})_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = 0.00 \text{ V}$)).

Die Verbindungen lassen sich analog zu den *sym-p*-bTAA **7** dem mehrstufigen Redoxsystem nach *Wurster*-Typ zuordnen. Das erste Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ tritt hierbei zwischen 0.09 und 0.43 V auf und zeigt im Vergleich zu den *sym-p*-bTAA **7** mit analogem Substitutionsmuster (**7d**, **7i**, **7n**, **7q**, **7s**, **7x**, **7aa** und **7ac**) eine kathodische Verschiebung. Die zusätzliche Doppelbindung zwischen den Arylen führt folglich zu einer besseren Delokalisierung der positiven Ladung des entstehenden Radikalkations, was die Oxidation erleichtert und in niedrigeren Redoxpotentialen resultiert.

Bei den Verbindungen **9a–e** und **9g** tritt ein zweites Halbstufenpotential $E_0^{+1/+2}$ zwischen 0.18 und 0.64 V auf, welches der Oxidation zum Dikation zuzuordnen ist. Die Potentialdifferenz zwischen dem ersten und zweiten Redoxprozess ist im Vergleich zu der der *sym-p*-bTAA **7** deutlich geringer (Abbildung 3-96). Die zusätzliche Doppelbindung verstärkt vermutlich den mesomeren Effekt des Dikations, was zu einer besseren Elektronendelokalisierung im gesamten Molekül führt und die energetischen Zustände der beiden Redoxprozesse näher zusammenrücken lässt. Dies führt jedoch zu niedrigeren K_{SEM} -Werten für die *sym-p*-sTAA **9** im Vergleich zu den *sym-p*-bTAA **7** und deutet folglich auf weniger stabile Radikalkationen hin (Tabelle 3-29).

Tabelle 3-29: Ausgewählte elektrochemische Eigenschaften (erstes und zweites Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ bzw. $E_0^{+1/+2}$ sowie Semichinonbildungskonstante K_{SEM}) der *sym-p*-sTAA **9** und *unsym-p*-sTAA **10a**.



Verbindung	R ¹	R ²	R ³	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]	K_{SEM} ^[b]
9a	NMe ₂	H	H	0.09	0.18	$4.15 \cdot 10^1$
9b	OMe	H	H	0.35	0.64	$1.08 \cdot 10^5$
9c	H	H	H	0.42	0.62	$2.99 \cdot 10^3$
9d	F	OMe	OMe	0.22	0.59	$1.62 \cdot 10^6$
9e	F	H	H	0.42	0.56	$2.15 \cdot 10^2$
9f	CF ₃	H	H	0.43	– ^[c]	–
9g	CN	OMe	OMe	0.29	0.54	$1.34 \cdot 10^4$
9h	CN	H	H	0.43	– ^[c]	–
10a	F	OMe	H	0.33	0.55	$5.73 \cdot 10^3$

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆], Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz-, Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp^{*})₂Fe]/[(Cp^{*})₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V), Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei $\nu = 0.10$ V/s, 0.25 V/s, 0.50 V/s und 1.0 V/s mit $E_0 = \frac{(E_{pa} - E_{pc})}{2}$. ^[b] Semichinonbildungskonstante K_{SEM} . ^[c] Außerhalb des Messbereichs von CH₂Cl₂.

Bei den Verbindungen **9f** und **9h**, die eine elektronenziehende Gruppe an R¹ tragen, lässt sich ein zweites Halbstufenpotential nicht beobachten. Der elektronenziehende Rest reduziert die Elektronendichte des Systems, wodurch die Oxidation zum Dikation vermutlich energetisch ungünstiger wird und dieser Redoxprozess außerhalb des experimentell zugänglichen Potentialbereichs in Dichlormethan liegt.

Für das *unsym-p*-sTAA **10a** lassen sich im Cyclovoltammogramm innerhalb des Messfensters von Dichlormethan zwei Redoxprozesse identifizieren. Das erste Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ tritt bei 0.33 V auf und liegt damit zwischen den Werten der *sym-p*-sTAA **9d** und **9e**. Das zweite Halbstufenpotential $E_0^{+1/+2}$ tritt bei 0.55 V auf, welches der Oxidation zum Dikation zuzuordnen ist (Tabelle 3-29).

Die Cyclovoltammogramme in Abbildung 3-96 sowie die Tabelle 3-29 zeigen, dass die Lage des ersten Redoxpotentials $E_0^{0/+1}$ von der elektronischen Natur der funktionellen Gruppe R^1 abhängt. Dies weist, analog zu *sym-p*-bTAA **7**, auf eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen dem TAA-Grundgerüst und dem Substituenten in der Position R^1 hin, obwohl diese durch die Doppelbindung zwischen der Biaryleinheit räumlich weiter entfernt sind. Der Substituent an Position R^2 sollte einen vergleichbaren Einfluss auf das System ausüben wie bei den *sym-p*-bTAA **7**, da die Entfernung zum zentralen Stickstoffatom nahezu identisch ist. Die Verbindungen mit elektronenschiebenden Substituenten weisen im Vergleich zum neutralen *sym-p*-sTAA **9c** eine kathodische Verschiebung des Redoxpotentials auf, während elektronenziehende Substituenten eine anodische Verschiebung bewirken. Der elektronische Einfluss des Substituenten an Position R^1 auf das erste Redoxpotential lässt sich somit durch eine *Hammett*-Korrelation beschreiben (Abbildung 3-97).

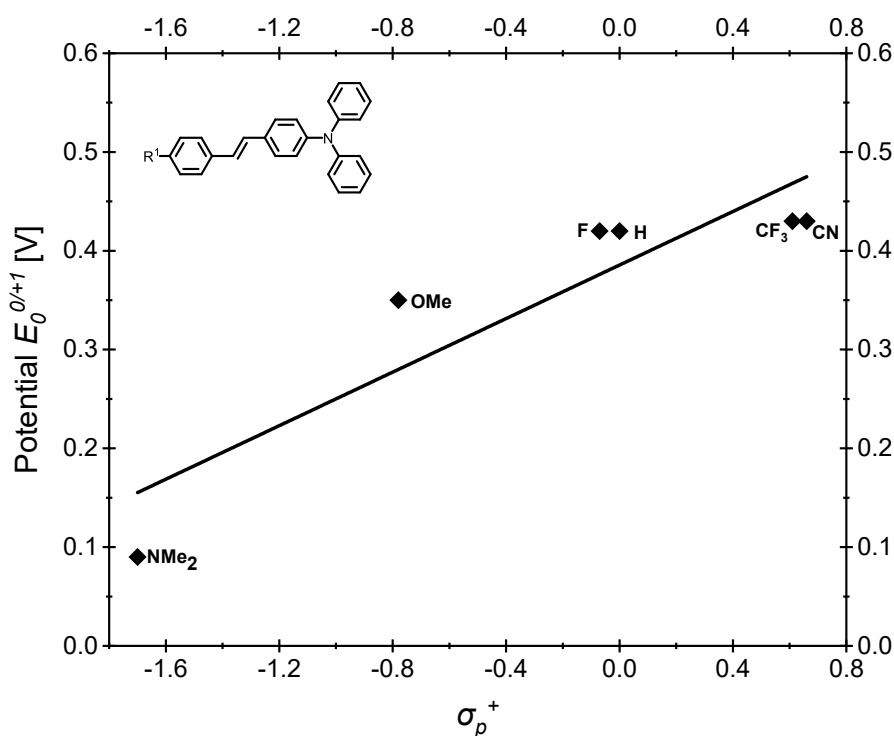


Abbildung 3-97: Korrelation der ersten Redoxpotentiale der *sym-p*-sTAA **9** mit dem Substituentenparameter $\sigma_p^{+ [203]}$ bei konstantem Substituent in Position R^2 ($R^2 = H$) ($E_0^{0/+1} = 0.136 \text{ V} \cdot \sigma_p^+ + 0.386 \text{ V}$, $r^2 = 0.825$).

Die Auftragungen der experimentell bestimmten Werte der konsanguinen Reihe mit zwei Phenylsubstituenten am Stickstoffatom ($R^2 = H$: **9a-c**, **9e-f** und **9h**) gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergaben für den *Hammett*-Parameter σ_p^+ die beste Korrelation (Tabelle 3-30).^[203] Dies deutet auf eine wesentliche Beteiligung an einer Resonanzstabilisierung der entstehenden positiven Ladung durch mesomere und induktive Effekte von R^1 bei der Bildung des Radikalkations hin. In der Korrelationsgleichung der *sym-p*-sTAA **9** (Abbildung 3-97) ist die Steigung ρ geringfügig niedriger als in der entsprechenden Gleichung für die *sym-p*-bTAA **7** (Abbildung 3-38, Kapitel 3.3.2.3). Der

Einfluss des Substituenten in Position R¹ auf das erste Redoxpotential der *sym-p*-sTAA **9** ist folglich etwas abgeschwächt. Dies ist vermutlich auf die größere Entfernung zwischen dem Substituenten R¹ und dem zentralen Stickstoffatom zurückzuführen, die durch die zusätzliche Doppelbindung innerhalb der Styryleinheit entsteht. Die größere Entfernung könnte auch den etwas geringeren Korrelationskoeffizienten ($r^2 = 0.825$) im Vergleich zur Korrelation der *sym-p*-bTAA **7** ($r^2 = 0.889 - 0.960$, vgl. Kapitel 3.3.2.3) erklären.

Tabelle 3-30: Übersicht über die Korrelationskoeffizienten aus den Auftragungen der experimentell bestimmten ersten Redoxpotentiale der *sym-p*-sTAA **9** bei gleichem Substituenten in Position R² (R² = H) gegen die *Hammitt*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R , σ_I (der höchste r^2 -Wert ist grau markiert).

R ²	$r_{\sigma_p}^2$	$r_{\sigma_p^-}^2$	$r_{\sigma_p^+}^2$	$r_{\sigma_R}^2$	$r_{\sigma_I}^2$
H	0.741	0.209	0.825	0.746	0.162

Der Vergleich der quantenchemisch berechneten Spindichteverteilung (uPBE1PBE/6-31+G**) der Radikalkationen von **9b**, **9c** und **9h** zeigt (Abbildung 3-98), dass das Radikalkation **9h**⁺ mit einer Cyanogruppe an R¹ eine ausgeprägtere Delokalisierung über das gesamte Molekül aufweist. Im Gegensatz dazu ist die Spindichte für **9b**⁺ auf den Styrylteil beschränkt, sodass die Methoxygruppe einen stärkeren Einfluss auf die Elektronendichte im oxidierten Zustand ausübt. Dies erklärt möglicherweise auch die beste Korrelation mit dem *Hammitt*-Parameter σ_p^+ für die konsanguine Reihe mit zwei Phenylsubstituenten am Stickstoffatom (R² = H: **9a–c**, **9e–f** und **9h**).

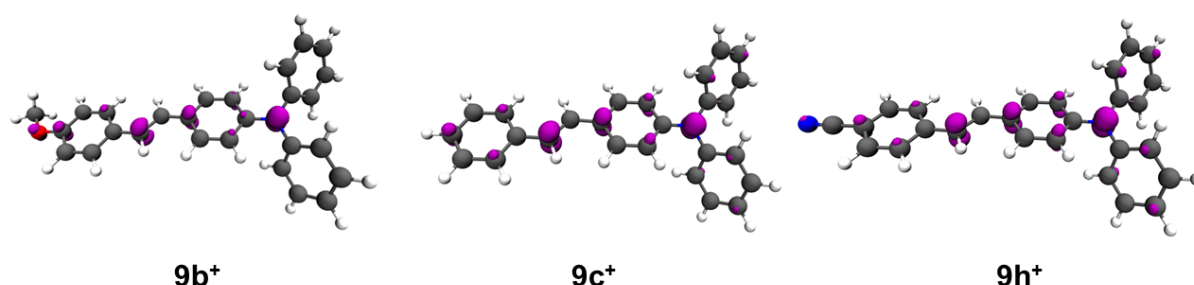


Abbildung 3-98: Spindichteverteilung der Radikalkationen **9b**⁺ (R¹ = OMe, R² = H), **9c**⁺ (R¹ = H, R² = H) und **9h**⁺ (R¹ = CN, R² = H) (uPBE1PBE/6-31+G**, Isosflächenwert bei 0.008 a.u.).

Des Weiteren liefert die Betrachtung des reinen induktiven Effekts (σ_I) niedrigere Korrelationskoeffizienten als die des reinen Resonanzeffekts (σ_R) (Tabelle 3-30). Demzufolge wird das erste Redoxpotential stärker vom Resonanzeffekt bestimmt.

Die zweidimensionale Struktur-Eigenschafts-Beziehung (Abbildung 3-97) demonstriert mit einem akzeptablen Korrelationskoeffizienten ($r^2 = 0.825$), dass sich die ersten Redoxpotentiale der *sym-p*-sTAA **9** basierend auf dem Substitutionsmuster in Position R¹ schnell und empirisch vorhersagen lassen. Zukünftige Arbeiten könnten die Synthese weiterer *sym-p*-sTAA **9** umfassen, um deren elektrochemischen Eigenschaften systematisch zu untersuchen und die bestehende Korrelation zu erweitern, wodurch die Genauigkeit des

Vorhersagemodells weiter verbessert werden könnte. Analog zu den *sym-p*-bTAA **7** eröffnet dies die Möglichkeit eines rationalen Designs maßgeschneiderter *sym-p*-sTAA **9** mit gezielt einstellbaren elektrochemischen Eigenschaften.

Das zuvor verwendete Vorhersagemodell auf Basis von Substituentenparametern^[203] könnte analog zu der Betrachtung der *sym-p*-bTAA **7** auch durch Vorhersagemodelle ergänzt werden, die quantenchemische Berechnungen einbeziehen, um die Genauigkeit der Vorhersage weiter zu optimieren. Die Auftragung der DFT-berechneten HOMO-Energien und der experimentell ermittelten Redoxpotentiale der *sym-p*-sTAA **9** ergibt ebenfalls eine gute Korrelation mit einem Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0.951$ (Abbildung 3-99). Diese Beziehung stellt somit eine alternative oder ergänzende Methode zu der zuvor gezeigten Korrelation dar und ermöglicht ebenfalls ein rationales Design maßgeschneiderter *sym-p*-sTAA **9** mit gezielt einstellbaren elektrochemischen Eigenschaften.

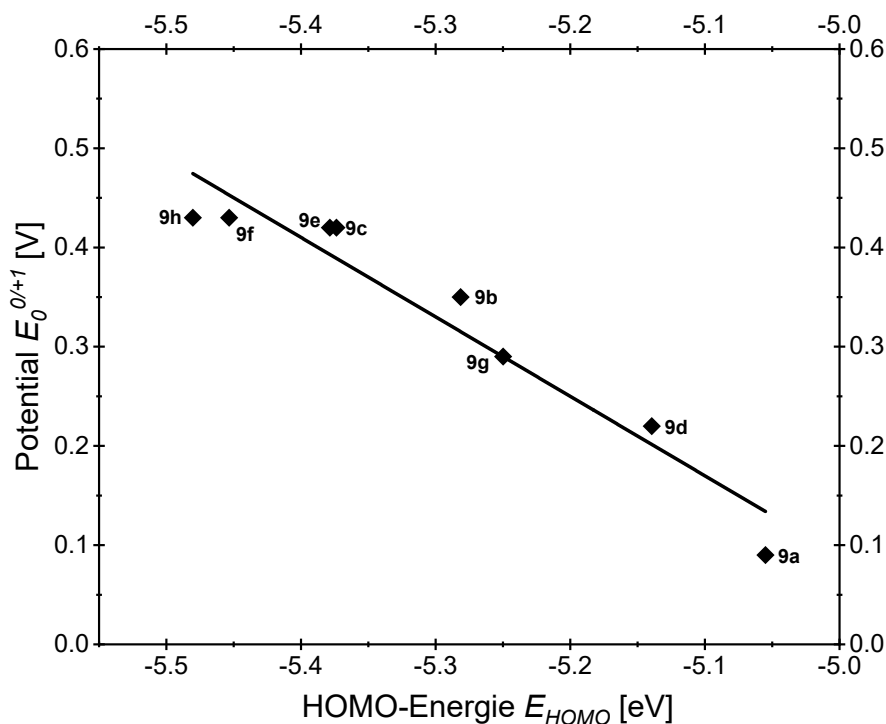


Abbildung 3-99: Korrelation der ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ mit den quantenchemisch berechneten HOMO-Energien E_{HOMO} der *sym-p*-sTAA **9** (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2 , $E_0^{0/+1} = -0.876 \text{ V/eV} \cdot E_{HOMO} - 4.302 \text{ V}$, $r^2 = 0.951$).

3.3.3.4 Photophysikalische Eigenschaften der *sym-p*-sTAA **9**

Neben dem Grundzustand der neuartigen *sym-p*-sTAA **9** sollen auch die angeregten Zustände mittels stationärer UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie detailliert analysiert werden. Es ließen sich die jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die damit verbundenen molaren Absorptionskoeffizienten ε , die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ sowie die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F ermitteln. Die Messergebnisse sind in Tabelle 3-31 aufgelistet.

Tabelle 3-31: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ε , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ und im Festkörper $\lambda_{max,Em(s)}$ mit absoluter Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) der *sym-p*-sTAA **9**.

Verbindung	R ¹	R ²	R ³	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ε [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c] / $\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]	$\lambda_{max,Em(s)}$ [nm] ^[e] (Φ_F) ^[f]
9a	NMe ₂	H	H	239 (21700), 308 (52200), 380 (23800)	448 (0.27)/4000	494 (0.09)
9b	OMe	H	H	302 (25200), 366 (37300)	434 (0.56)/4300	478 (0.29)
9c	H	H	H	299 (28900), 368 (43500)	449 (0.54)/4900	510 (0.28)
9d	F	OMe	OMe	292 (22100), 372 (34600)	500 (0.53)/6900	498 (0.22)
9e	F	H	H	298 (26800), 366 (35700)	447 (0.45)/5000	506 (0.29)
9f	CF ₃	H	H	294 (22400), 380 (34800)	490 (0.45)/5900	506 (0.25)
9g	CN	OMe	OMe	236 (24100), 296 (36900), 408 (49300)	594 (0.25)/7700	570 (0.24)
9h	CN	H	H	299 (39200), 396 (49600)	514 (0.57)/5800	580 (0.19)
10a	F	OMe	H	296 (19100), 372 (26900)	490 (0.53)/6500	500 (0.15)

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$. ^[e] aufgenommen bei $T = 293$ K. ^[f] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen bei $T = 293$ K.

In den Absorptionsspektren der *sym-p*-sTAA **9** in Dichlormethan treten zwei Absorptionsbanden im UV-Bereich zwischen 294 und 308 nm sowie zwischen 366 und 408 nm auf. Die längstwelligen Absorptionsmaxima sind damit verglichen mit denen der *sym-p*-bTAA **7** mit analogem Substitutionsmuster bathochrom verschoben. Die zusätzliche Doppelbindung zwischen den Arylen, verglichen mit den Biarylsystemen **7**, führt vermutlich zu einer Annäherung der Energieniveaus von Grundzustand und angeregtem Zustand. Für **9a** und **9g** ist zudem ein weiteres Absorptionsmaximum bei kürzeren Wellenlängen zwischen 236 und 239 nm zu erkennen. In Dichlormethan gelöst erscheinen alle *sym-p*-sTAA **9** farblos. Die molaren Absorptionskoeffizienten ε befinden sich im Bereich von 21700 bis 52200 M⁻¹ cm⁻¹. Alle Verbindungen verfügen über ein ähnliches Absorptionsmuster, welches sich in Abhängigkeit des Substituenten an R¹ in den Feinheiten unterscheidet (Abbildung 3-100). Für

das *unsym-p*-sTAA **10a** sind im Absorptionsspektrum ebenfalls zwei Absorptionsbanden bei 296 und 372 nm zu finden (Tabelle 3-31). Der molare Absorptionskoeffizienten ε liegt zwischen 19100 und 26900 M⁻¹ cm⁻¹.

In Abhängigkeit vom Substituenten decken die *para*-substituierten *sym-p*-sTAA **9** den blauen bis orangen Spektralbereich ab, mit Maxima in ihren Fluoreszenzspektren zwischen 434 und 594 nm bei photonischer Anregung (Tabelle 3-31). Die *sym-p*-sTAA **9** emittieren im festen Zustand mit Emissionsmaxima zwischen 478 und 580 nm. Die Emissionsmaxima sowohl in Lösung als auch im Festkörper sind genauso wie die Absorptionsmaxima im Gegensatz zu denen der *sym-p*-bTAA **7** mit analogem Substitutionsmuster bathochrom verschoben. Die absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F erreichen Werte bis zu 57 % in Dichlormethan und 29 % im Festkörper und sind geringfügig niedriger als die der *sym-p*-bTAA **7** mit gleichem Substitutionsmuster (Tabelle 3-31). Das Emissionsmaximum in Lösung lässt sich ebenfalls durch die elektronische Natur der Substituenten in Position R¹ einstellen (Abbildung 3-100).

Das *unsym-p*-sTAA **10a** fluoresziert in Dichlormethan schwach blau und zeigt ein Emissionsmaximum bei 490 nm mit einer absoluten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von 53 % (Tabelle 3-31). Das Festkörperemissionsmaximum von **10a** befindet sich bei 500 nm und die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F im Festkörper beträgt 15 %.

Im Folgenden soll die Abhängigkeit der elektronischen Effekte in den konsanguinen Reihen mit konstantem Substituenten in Position R² (R² = H) und variierenden Substituenten in Position R¹ detailliert herausgearbeitet werden (Abbildung 3-100). Der Einfluss der elektronischen Natur von Substituenten an Position R² auf das TAA-System wurde bereits ausführlich in den vorherigen Kapiteln zu den *sym-p*-bTAA **7** betrachtet. Es wird daher nicht thematisiert, da davon auszugehen ist, dass die zugrunde liegenden Substituenteneffekte von R² vergleichbarer Natur sind. Genauso wie für die *sym-p*-bTAA **7** verschiebt sich das längstwellige Absorptionsmaximum mit abnehmendem Donorcharakter des Substituenten in Position R¹ bathochrom von 366 (**9b**) nach 396 nm (**9h**). Das längstwellige Absorptionsmaximum von Verbindung **9a** mit einem Dimethylaminorest an Position R¹ weicht jedoch, analog zu dem *sym-p*-bTAA **7d**, von diesem Verhalten ab und wurde deshalb für die weitere Analyse der Absorption nicht berücksichtigt (Abbildung 3-100). Für die Auftragung der experimentellen längstwelligen Absorptionsmaxima gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (Abbildung 3-101, **A**) ergibt sich für σ_p^- die höchste Korrelation (Tabelle 3-32).^[203] Dies lässt sich vermutlich auf eine Mesomeriestabilisierung durch elektronenziehende Gruppen zurückführen, die eine Annäherung der Energieniveaus von Grundzustand und angeregtem Zustand erreichen. Infolgedessen verschieben sich die längstwelligen Absorptionsmaxima mit abnehmendem Donorcharakter von R¹ bathochrom und es resultiert eine negative Korrelation, da die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit

steigendem σ_p^- , abnimmt. Dieses Verhalten der *sym-p*-sTAA **9** entspricht dem der *sym-p*-bTAA **7** (Kapitel 3.3.2.4.1).

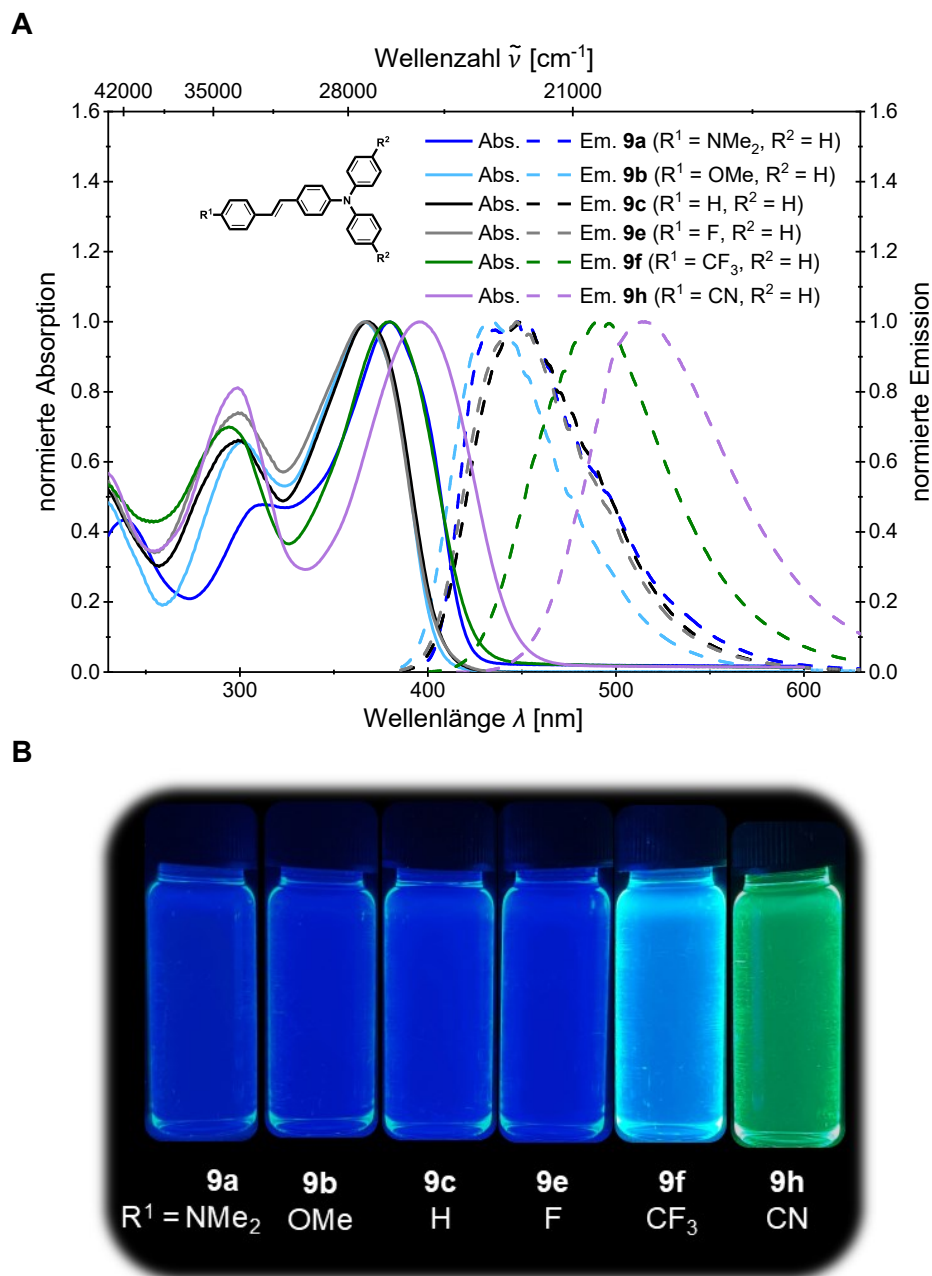


Abbildung 3-100: Vergleich (**A**) der normierten Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) und (**B**) des optischen Farbeindrucks (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) der *sym-p*-sTAA **9a–c**, **9e–f** und **9h** mit konstantem Substitutionsmuster an Position R^2 .

Analog zu den *sym-p*-bTAA **7** verschieben sich die Emissionsmaxima der *sym-p*-sTAA **9** ebenfalls mit abnehmenden Donorcharakter des Substituenten in Position R^1 bathochrom von 434 (**9b**) nach 514 nm (**9h**). Dieser elektronische Substituenteneffekt kann auch für eine Auftragung der experimentell bestimmten Emissionsmaxima gegen die *Hammitt*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I genutzt werden (Abbildung 3-101, **B**).

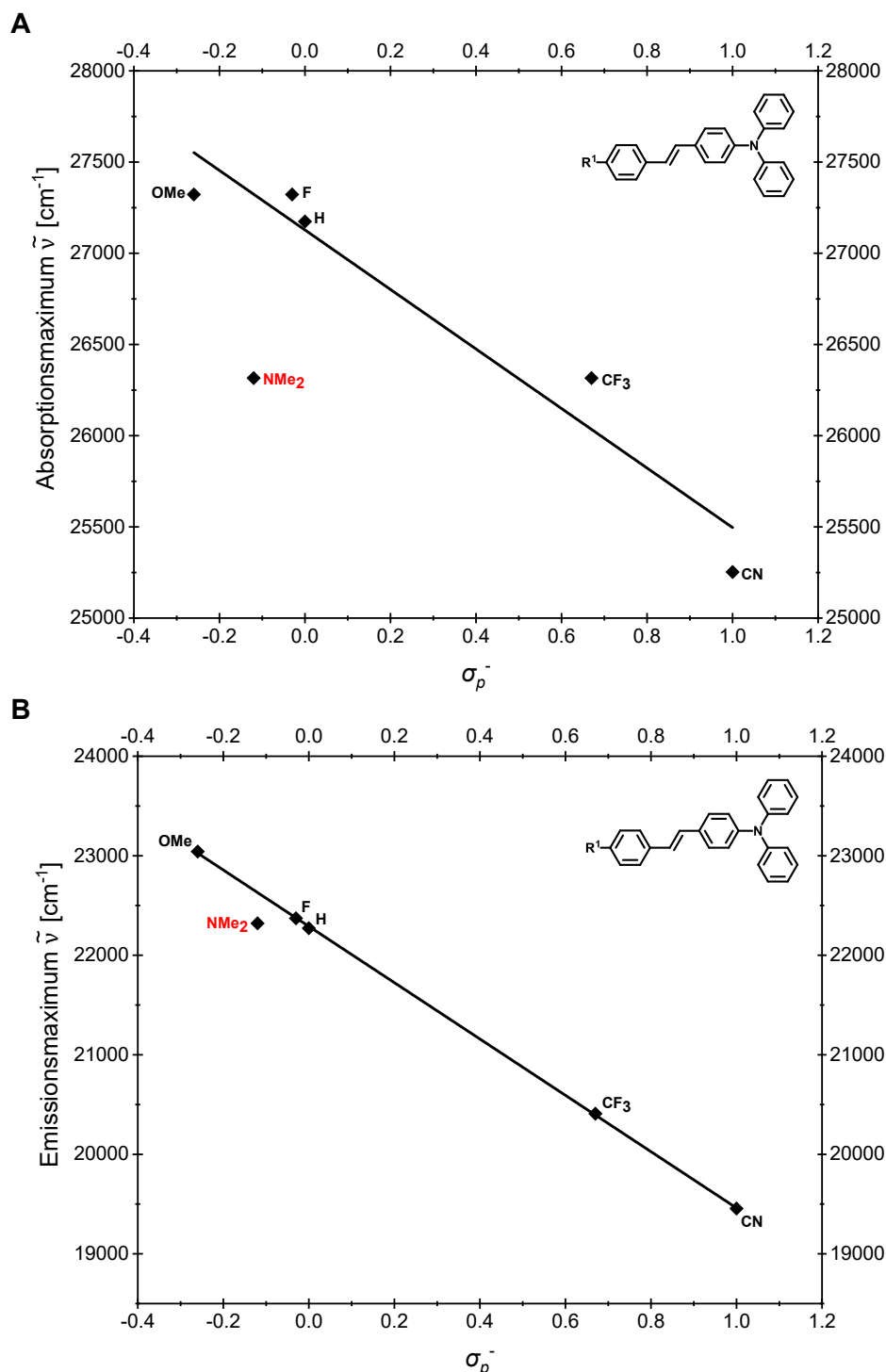


Abbildung 3-101: Korrelationen **(A)** der längstwelligen Absorptionsmaxima (H: $\tilde{\nu}_{max,Abs} = -1631 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 27128 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.934$) und **(B)** der Emissionsmaxima (H: $\tilde{\nu}_{max,Em} = -2830 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 22291 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.999$) mit dem Substituentenparameter σ_p^- ^[203] der *sym-p*-sTAA **9** bei konstantem Substituent in Position R² (R² = H).

Die Verbindung **9a** mit einem Dimethylaminorest an Position R¹ weicht, verglichen mit den *sym-p*-bTAA **7a–e**, nur leicht von diesem Verhalten ab. Die höchste Korrelation wird mit dem erweiterten *Hammett*-Parameter σ_p^- erhalten und so eine LFER bestätigt (Tabelle 3-32).^[203]

Dies indiziert eine Mesomeriestabilisierung des LUMO im schwingungsentspannten S₁-Zustand durch elektronenziehende Gruppen. Im Gegensatz dazu destabilisieren elektronenschiebende Gruppen möglicherweise das LUMO, indem sie dessen Energie

anheben. Die Emissionsmaxima verschieben sich dadurch mit abnehmendem Donorcharakter von R¹ bathochrom. Es ergibt sich somit eine negative Korrelation, da die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^- , sinkt (Abbildung 3-101, **B**).

Der Betrag der Steigung der Korrelationsgerade sowohl für die längstwellige Absorption als auch für die Emission ist allerdings niedriger als derjenige der *sym-p*-bTAA **7** (Abbildung 3-101). Es lässt sich somit annehmen, dass die zusätzliche Doppelbindung zwischen den Arylen der *sym-p*-sTAA **9** den Einfluss des Substituenten in Position R¹ auf die photophysikalischen Eigenschaften abschwächt.

Tabelle 3-32: Übersicht über die Korrelationskoeffizienten aus den Auftragungen der experimentell bestimmten längstwelligsten Absorptionsmaxima und Emissionsmaxima der *sym-p*-sTAA **9a-c**, **9e-f** und **9h** bei gleichem Substituenten in Position R² (R² = H) gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (die höchsten r^2 -Werte sind jeweils grau markiert).

Korrelationskoeffizienten	$\lambda_{max,Abs}$	$\lambda_{max,Em}$	$\Delta\tilde{\nu}_s$
$r_{\sigma_p}^2$	0.821	0.967	0.967
$r_{\sigma_p^-}^2$	0.934	0.999	0.879
$r_{\sigma_p^+}^2$	0.651	0.854	0.966
$r_{\sigma_R}^2$	0.537	0.699	0.765
$r_{\sigma_I}^2$	0.318	0.299	0.236

Die *Stokes*-Verschiebung der *sym-p*-sTAA **9** lässt sich im Gegensatz zu der von den *sym-p*-bTAA **7** auch mit dem Substituenten R¹ einstellen, da sie mit abnehmendem Donorcharakter von 4300 (**9b**) auf 5800 cm⁻¹ (**9h**) zunimmt (Abbildung 3-102). Die Auftragung der *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I führt zur höchsten Korrelation mit σ_p (Tabelle 3-32). Sowohl induktive Effekte als auch Resonanzeffekte des Substituenten ($\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$) in Position R¹ nehmen somit vermutlich Einfluss auf die molekulare Relaxation und strukturelle Änderungen im angeregten Zustand. Die positive Steigung der Korrelation deutet darauf hin, dass Akzeptoren den Energieunterschied zwischen dem schwingungsangeregten und dem schwingungsentspannten S₁-Zustand vergrößern, was zu einer steigenden *Stokes*-Verschiebung mit zunehmendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p , führt. Für die *sym-p*-bTAA **7** lässt sich der Einfluss von R¹ dagegen vermutlich nicht isoliert betrachten, sondern wird durch die Präsenz von R² moduliert (vgl. Kapitel 3.3.2.4). Die zusätzliche Doppelbindung zwischen den Arylen der *sym-p*-sTAA **9**, verglichen mit den Biarylsystemen **7**, verändert wahrscheinlich die Lokalisierung der Elektronendichte im π -System. Diese erweiterte Einflussnahme von R¹ könnte die molekulare Relaxation und strukturelle Änderungen im angeregten Zustand durch Resonanz- und induktive Effekte begünstigen.

Die Betrachtung des reinen induktiven Effekts mit σ_I und des reinen Resonanzeffektes mit σ_R liefert insgesamt für die konsanguinen Reihe mit konstantem R² niedrigere Korrelationskoeffizienten r^2 sowohl für die Auftragung der Absorptions- und Emissionsmaxima als auch für die der *Stokes*-Verschiebung (Tabelle 3-32), was auf einen stärkeren Einfluss des

Resonanzeffekts hinweist. Die Auftragungen der absoluten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergaben keine signifikanten Korrelationen, sodass Φ_F vermutlich nicht ausschließlich durch einfache elektronische Substituenteneffekte evaluiert werden kann.^[203] Allerdings bewirkt der starke Dimethylaminodonor in Position R¹ tendenziell eine Verringerung der Φ_F .

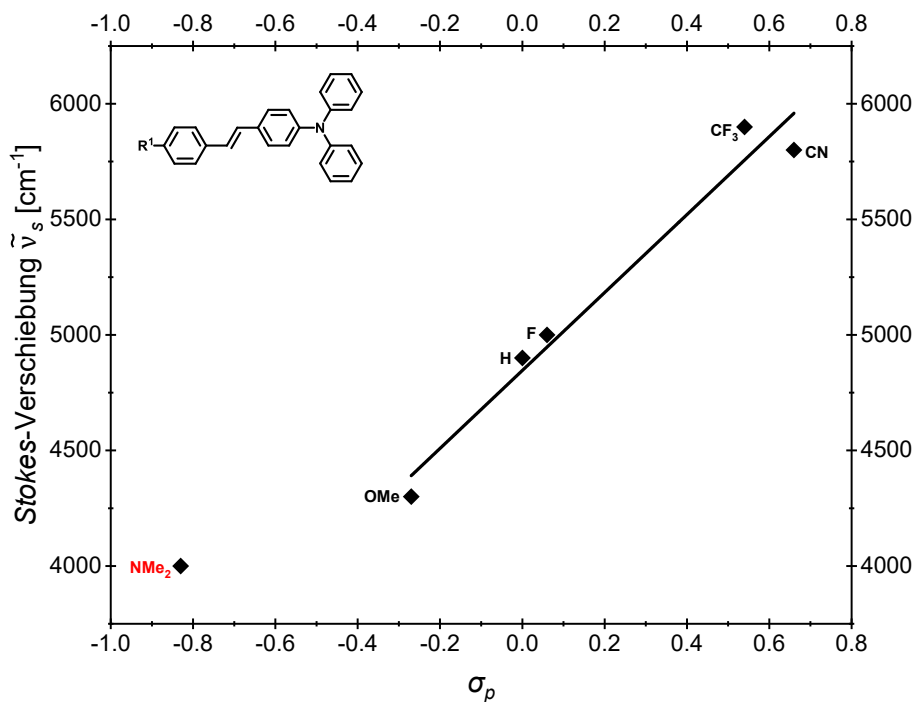


Abbildung 3-102: Korrelationen der Stokes-Verschiebung (H: $\Delta\tilde{\nu}_s = 1686 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p + 4846 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.967$) mit dem Substituentenparameter σ_p ^[203] der *sym-p-sTAA 9* bei konstantem Substituent in Position R² (R² = H).

Die Lage der Festkörperemissionsmaxima der konsanguinen Reihen mit konstantem Substituenten in Position R² zeigt zwar genauso wie die der *sym-p-bTAA 7* eine Substituentenabhängigkeit (Abbildung 3-103), jedoch ergeben die Auftragungen gegen die *Hammett*-Parametern keine signifikanten Korrelationen. Die Festkörperemission wird möglicherweise eher durch intermolekulare Wechselwirkungen dominiert als durch reine elektronische Substituenteneffekte, da die molekulare Packung im Festkörper die elektronischen Zustände maßgeblich beeinflusst.^[338] Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F im Festkörper fällt niedriger aus als in Lösung, was durch die strahlungslose Reabsorption von Photonen im Festkörper erklärt werden kann.^[339]

Die in diesem Kapitel aufgestellten *Hammett*-Korrelationen von sowohl Absorption und Emission als auch von der Stokes-Verschiebung mit hervorragenden Korrelationskoeffizienten ($r^2 = 0.934 - 0.999$) veranschaulichen prägnant, dass ebenfalls ein rationales Design maßgeschneiderter *sym-p-sTAA 9* mit gezielt einstellbaren photophysikalischen Eigenschaften möglich ist. Der Aufbau einer erweiterten Substanzbibliothek an *sym-p-sTAA 9* könnte darüber hinaus die Grundlage für die Entwicklung einer noch qualifizierteren

dreidimensionalen Struktur-Eigenschafts-Beziehung schaffen. Ergänzend könnten zeitaufgelöste spektroskopische Messungen weitere detaillierte Einblicke in die angeregten Zustände der *sym-p*-sTAA **9** eröffnen.

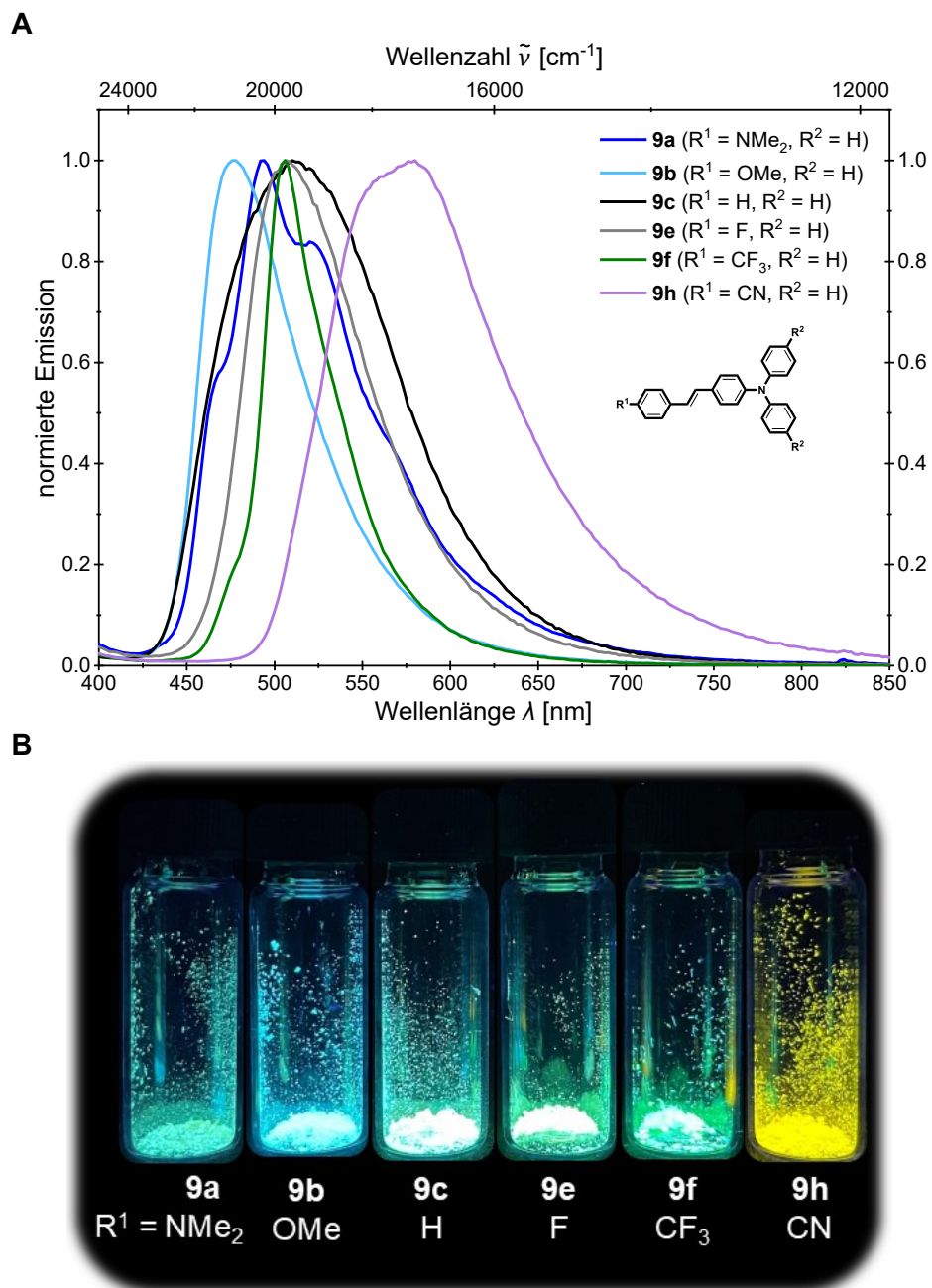
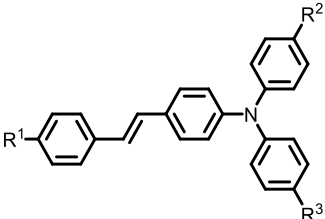


Abbildung 3-103: Vergleich (A) der normierten Festkörperemissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293$ K) und (B) des optischen Farbeindrucks (aufgenommen bei $T = 293$ K, $\lambda_{exc} = 365$ nm) der Festkörper der *sym-p*-sTAA **9a–c**, **9e–f** und **9h** mit konstantem Substitutionsmuster an Position R^2 ($R^2 = \text{H}$).

3.3.3.5 Quantenchemische Betrachtung der *sym-p*-sTAA **9**

Für einen tiefergehenden Einblick in die elektronische Struktur der *sym-p*-sTAA **9** wurden TD-DFT-Rechnungen mit Gaussian 16^[355] durchgeführt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde analog zu den *sym-p*-bTAA **7** das PBE1PBE-Funktional^[356-357] und der *Pople*-Basissatz 6-31+G**^[358] verwendet. Alle Minimalstrukturen konnten eindeutig durch analytische Frequenzanalyse (NImag=0) bestätigt werden. In Übereinstimmung mit den Absorptions- und Emissionseigenschaften in Lösung wurden die quantenchemischen Rechnungen unter Anwendung des PCM mit Dichlormethan als Dielektrikum realisiert.^[359] Die berechneten Anregungs- und Emissionsenergien stimmen zufriedenstellend mit den experimentellen Daten der ausgewählten Beispiele überein, obwohl die Anregungsenergien insgesamt leicht unterschätzt werden (Tabelle 3-33). Diese Abweichung lässt sich möglicherweise auf die begrenzte Größe des verwendeten Basissatzes zurückführen. Mit größerem Basissatz verschiebt sich die berechnete Absorption typischerweise zu längeren Wellenlängen.^[388] Da die *sym-p*-sTAA **9**, verglichen mit den *sym-p*-bTAA **7**, größere π -Systeme aufweisen, wären für eine adäquate Beschreibung ihrer elektronischen Struktur umfangreichere Basissätze erforderlich. Eine entsprechende Erweiterung des Basissatzes könnte daher in zukünftigen Arbeiten zur weiteren Verbesserung der theoretischen Übereinstimmung mit den experimentellen Daten beitragen.

Tabelle 3-33: TD-DFT-Berechnungen zu den UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmaxima der *sym-p*-sTAA **9a–c**, **9e–f** und **9h** (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).



Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,Abs(exp)}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Abs(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag	$\lambda_{max,Em(exp)}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{max,Em(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag
9a	NMe ₂	H	239 (21700)	275 (0.1054) HOMO-1 → LUMO+2 (85 %)	448	475 (1.6886) HOMO → LUMO (98 %)
			308 (52200)	329 (0.2008) HOMO → LUMO+2 (87 %)		
			380 (23800)	412 (1.5553) HOMO → LUMO (98 %)		
9b	OMe	H	302 (25200)	310 (0.2266) HOMO-1 → LUMO (96 %)	434	460 (1.4191) HOMO → LUMO (98 %)
			366 (37300)	322 (0.2323) HOMO → LUMO+2 (95 %)		
				400 (1.2645) HOMO → LUMO (98 %)		

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁷ M.

Tabelle 3-33 (Fortsetzung): TD-DFT-Berechnungen zu den UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmaxima der *sym-p*-sTAA **9a–c**, **9e–f** und **9h** (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max, Abs(exp)}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max, Abs(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag	$\lambda_{max, Em(exp)}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{max, Em(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag
9c	H	H	298 (28900)	298 (0.3444) HOMO-1 → LUMO (96 %)	449	460 (1.2381) HOMO → LUMO (98 %)
			319 (0.2371) HOMO → LUMO+2 (97 %)			
			336 (0.0379) HOMO → LUMO+1 (96 %)			
			368 (43500) 403 (1.1240) HOMO → LUMO (98 %)			
9d	F	OMe	292 (22100)	301 (0.3162) HOMO-1 → LUMO (80 %)	500	505 (0.7450) HOMO → LUMO (98 %)
			302 (0.1367) HOMO → LUMO+4 (81 %)			
			308 (0.2501) HOMO → LUMO+3 (96 %)			
			372 (34600) 416 (1.1013) HOMO → LUMO (98 %)			
9e	F	H	298 (26800)	296 (0.3047) HOMO-1 → LUMO (47 %)	447	458 (1.2119) HOMO → LUMO (98 %)
			318 (0.2363) HOMO → LUMO+3 (44 %)			
			366 (35700) 401 (1.1115) HOMO → LUMO (98 %)			
9f	CF ₃	H	294 (22400)	301 (0.4178) HOMO-1 → LUMO (93 %)	490	483 (1.1899) HOMO → LUMO (98 %)
			316 (0.2285) HOMO → LUMO+2 (97 %)			
			380 (34800) 423 (1.1451) HOMO → LUMO (98 %)			
9g	CN	OMe	236 (24100)	304 (0.1978) HOMO → LUMO+4 (93 %)	594	589 (0.7340) HOMO → LUMO (98 %)
			296 (36900) 327 (0.5759) HOMO-1 → LUMO (92 %)			
			408 (49300) 472 (1.2091) HOMO → LUMO (99 %)			
9h	CN	H	299 (39200)	315 (0.2262) HOMO → LUMO+3 (88 %)	514	507 (1.3047) HOMO → LUMO (98 %)
			316 (0.5408) HOMO-1 → LUMO (92 %)			
			396 (49600) 450 (1.2326) HOMO → LUMO (98 %)			

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁷ M.

Die Verläufe der Absorptionsspektren aller *sym-p*-sTAA **9** sind sehr ähnlich, weshalb nur das berechnete Absorptionsspektrum der unsubstituierten Verbindung **9c** detailliert betrachtet wird (Abbildung 3-104, **A**). Die Balken repräsentieren die berechneten Oszillatorstärken der Übergänge und illustrieren, dass die längstwellige Absorptionsbande, anders als die der *sym-p*-bTAA **7**, aus nur einem signifikanten Übergang, dem HOMO→LUMO-Übergang, resultiert. Dies erklärt die gute Korrelation des experimentell bestimmten längstwelligen Absorptionsmaximums mit dem *Hammett*-Parameter σ_p^- für R¹, denn die Verschiebung der vertikalen Anregung durch Substituenteneffekte wird nicht durch Überlappung mehrerer

Übergänge maskiert. Bei der kurzwelligen Absorptionsbande verschmelzen dagegen mehrere Übergänge zu einer breiteren Bande.

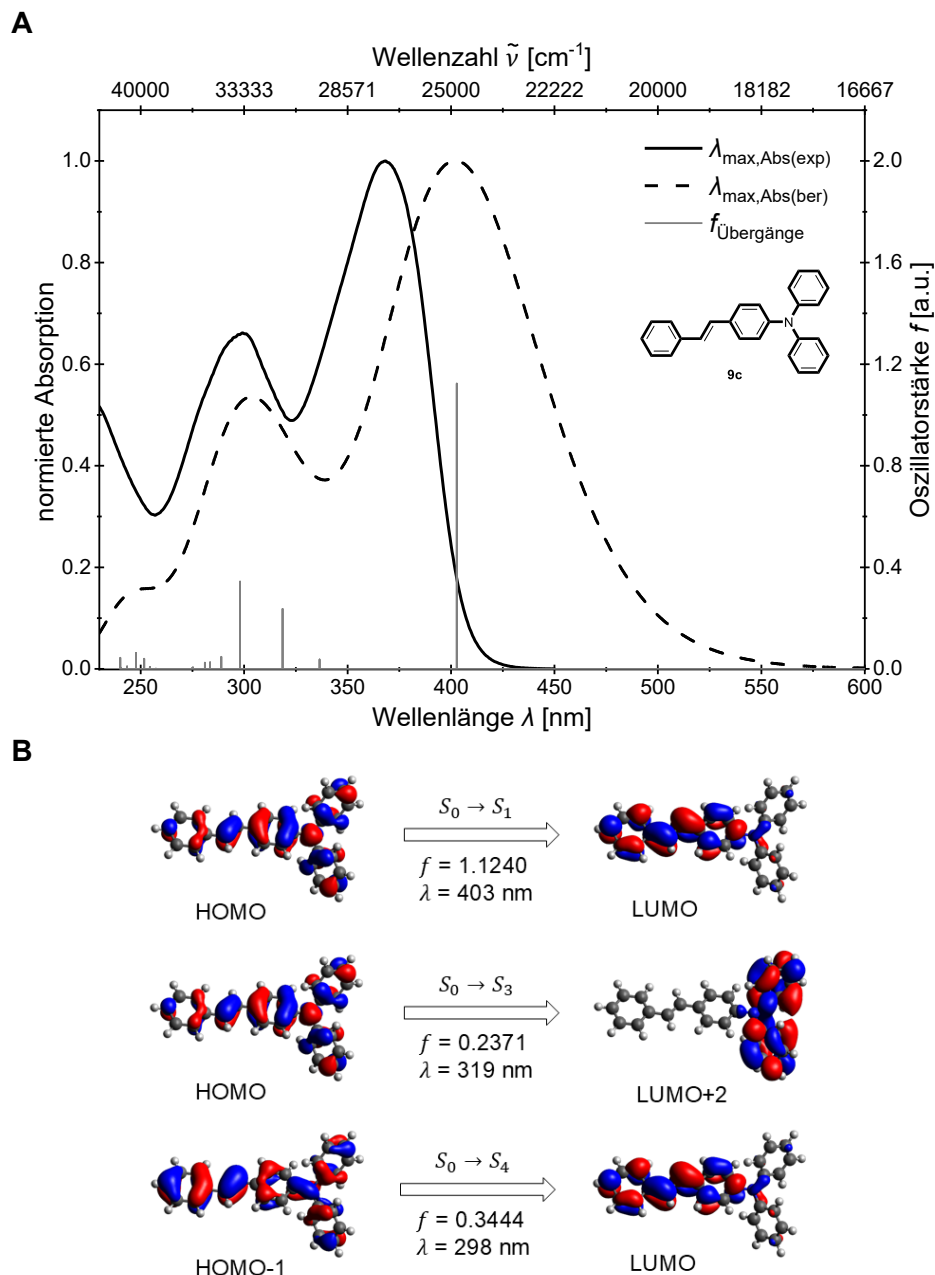


Abbildung 3-104: **(A)** Vergleich des berechneten (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂) und experimentell bestimmten (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M) UV/Vis-Spektrums von *sym-p*-sTAA **9c** mit den berechneten Oszillatorstärken als Balken. **(B)** Berechnete Molekülorbitale (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.) von **9c** für die dominanten Energieübergänge.

Abbildung 3-104 **(B)** veranschaulicht die besetzten und unbesetzten Molekülorbitale der dominanten Energieübergänge. Die TD-DFT-Berechnungen ergaben, dass sich die angeregten Zustände aus diesen Orbitalpaaren zusammensetzen. Für alle anderen *sym-p*-sTAA **9** verhält es sich analog, weshalb auf die Berechnung der NTO verzichtet wurde. Die entsprechenden Übergänge würden in solchen Fällen weitgehend den Charakter der Grenz-molekülorbitale widerspiegeln.^[360]

Für die Verbindungen **9a**, **9c** und **9h** mit einem Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom ($R^2 = H$) sind die Energien der FMO in Abbildung 3-105 visualisiert. Mit abnehmender Donorstärke und zunehmender Akzeptorstärke sinkt die HOMO-Energie von -5.055 eV (**9a**) über -5.374 eV (**9c**) auf -5.480 eV (**9h**). Dieser Effekt ist noch ausgeprägter für die LUMO-Energien, die von -1.433 eV (**9a**) über -1.677 eV (**9c**) auf -2.197 eV (**9h**) sinken.

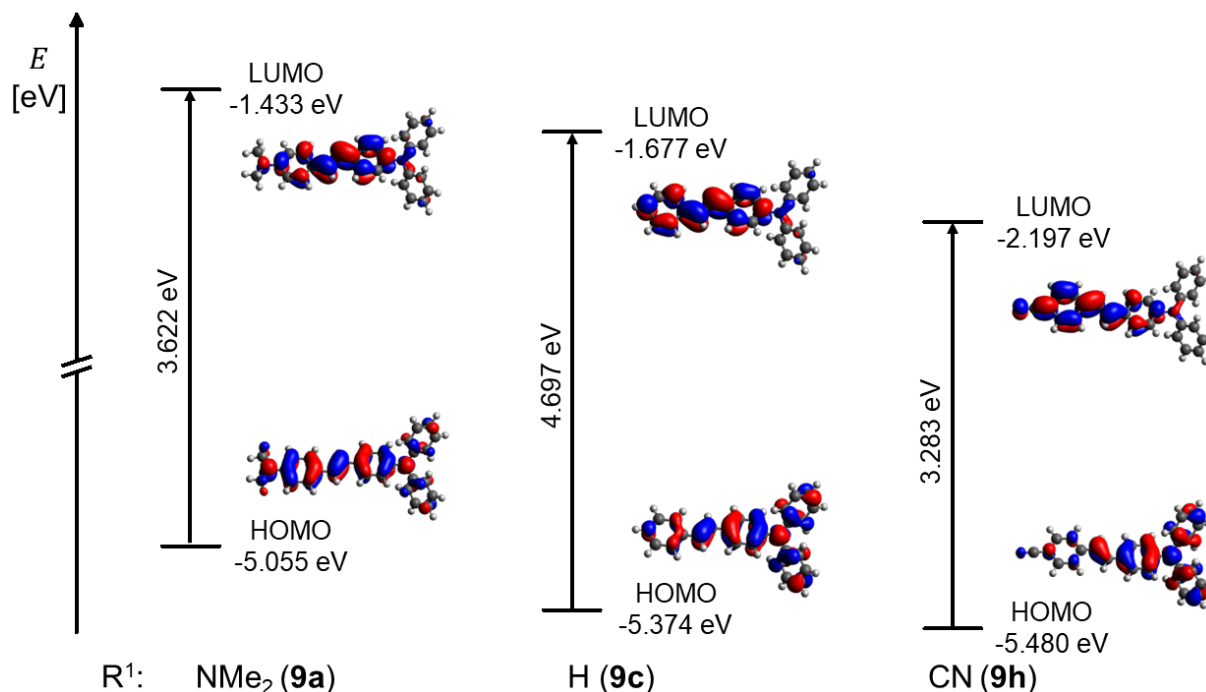


Abbildung 3-105: Ausgewählte Kohn-Sham-FMO der Verbindungen **9a**, **9c** und **9h** unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die Koeffizientendichten der HOMO von **9b**, **9c**, **9e**, **9f** und **9h** sind über das gesamte Molekül verteilt, mit einer etwas ausgeprägteren Lokalisierung auf der TAA-Einheit (Abbildung 3-105). Bei Verbindung **9a** trägt dagegen die Styryleinheit mit der *N,N*-Dimethylaminofunktionalität überwiegend die Koeffizientendichte. Die elektronische Natur von **9a** wird möglicherweise durch die Änderung der Dipolorientierung beeinflusst, was das abweichende Absorptions- und Emissionsverhalten gegenüber der konsanguinen Reihe **9b**, **9c**, **9e**, **9f** und **9h** in der Korrelationsstudie erklärt (siehe vorheriges Kapitel 3.3.3.4). Die photonische Anregung bewirkt einen CT von der TAA-Einheit zur Styryleinheit bei den HOMO→LUMO-Übergängen der Verbindungen **9b**, **9c**, **9e**, **9f** und **9h**. Bei Verbindung **9a** wird dieser Übergang ebenfalls von einem leichten CT auf die Styryleinheit begleitet, jedoch mit einer im Vergleich zu den anderen Verbindungen geringeren Koeffizientendichte auf R¹, was erneut die divergente elektronische Struktur verdeutlicht.

Die Ladungsdichtedifferenzen des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs zeigen für **9a** ebenfalls eine verstärkte Verlagerung der Elektronendichte auf den zentralen Arylring der Styryleinheit (blau), während der periphere Arylring an Dichte verliert (rot), was auf einen veränderten CT-Pfad im Vergleich

zur konsanguinen Reihe hinweist. Für die Methoxyverbindung **9b** bleibt der grundsätzliche Ladungstransfer vom TAA-Teil zur Styryl-Einheit erhalten, die Bereiche erhöhter Dichte verschieben sich jedoch leicht in Richtung der TAA-Einheit. Die neutrale Referenz **9c** sowie die akzeptorsubstituierten Verbindungen **9e**, **9f** und **9h** zeigen dagegen einen konsistenten Ladungstransfer vom TAA-Teil (rot) auf die Styryl-Einheit (blau).

R²: H (konstant)

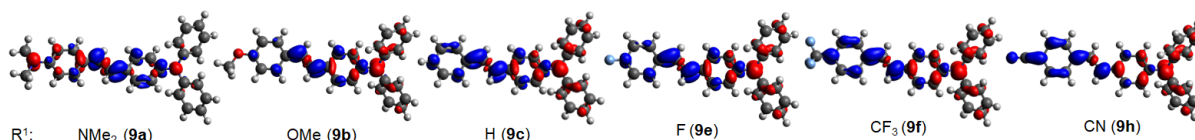


Abbildung 3-106: CT-Charakter der Verbindungen **9a**, **9b**, **9c**, **9e**, **9f** und **9h** im Vergleich, veranschaulicht anhand der Ladungsdichtedifferenz des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs (rot = Abnahme der Ladungsdichte, blau = Zunahme der Ladungsdichte, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die experimentell ermittelten Absorptionsbanden bei kürzeren Wellenlängen lassen sich bis zu zwei Übergängen in höhere Zustände zuordnen ($\geq S_3^*$, HOMO-1→LUMO+2 (**9a**), HOMO-1→LUMO (**9b**, **9c**, **9d**, **9e**, **9f**, **9g** und **9h**), HOMO→LUMO+2 (**9a** und **9c**), HOMO→LUMO+3 (**9d**, **9e** und **9h**), HOMO→LUMO+4 (**9d** und **9g**)) (Tabelle 3-33). Die TD-DFT-Berechnungen von **9b**, **9c**, **9e** und **9f** präsentieren darüber hinaus, dass in den experimentell ermittelten Absorptionsmaxima bei der längsten Wellenlänge zwei dominante Übergänge überlappen. Die photonische Anregung des S_1^* -Zustands entspricht dabei größtenteils einem HOMO→LUMO-Übergang, die des S_2^* -Zustands einem HOMO→LUMO+1-Übergang. Die HOMO→LUMO-Übergänge dominieren hierbei aufgrund der höchsten Oszillatorstärke. Bei **9a**, **9d** und **9h** resultiert das längstwellige Absorptionsmaximum allein aus dem HOMO→LUMO-Übergang, welcher der photonischen Anregungen in den S_1^* -Zustand entspricht.

Die experimentell bestimmte längstwellige Absorption korreliert sehr gut mit den berechneten längstwelligen Absorptionsmaxima, wenn Verbindung **9a** aus der Auswertung ausgeschlossen wird (Abbildung 3-107, **A**). Verbindung **9a** wird angesichts des veränderten Luminophorsystems daher bei allen nachfolgenden Untersuchungen nicht berücksichtigt. Die Auftragung der Energie des reinen HOMO→LUMO-Übergangs $\Delta E(E_{HOMO} - E_{LUMO})$ mit dem Substituentenparameter σ_p^- (Abbildung 3-107, **B**) resultiert in einer ausgezeichneten Korrelation. Dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, bei denen ebenfalls die Auftragung der Absorptionsmaxima gegen die Substituentenparameter σ_p^- zur besten Korrelation führte. Die negative Korrelation indiziert, dass die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO} - E_{LUMO})$ mit abnehmender Donorstärke, also steigendem σ_p^- , kleiner wird. Das längstwellige Absorptionsmaximum sollte sich folglich mit abnehmendem Donorcharakter bathochrom verschieben, was ebenfalls mit den experimentellen Daten übereinstimmt.

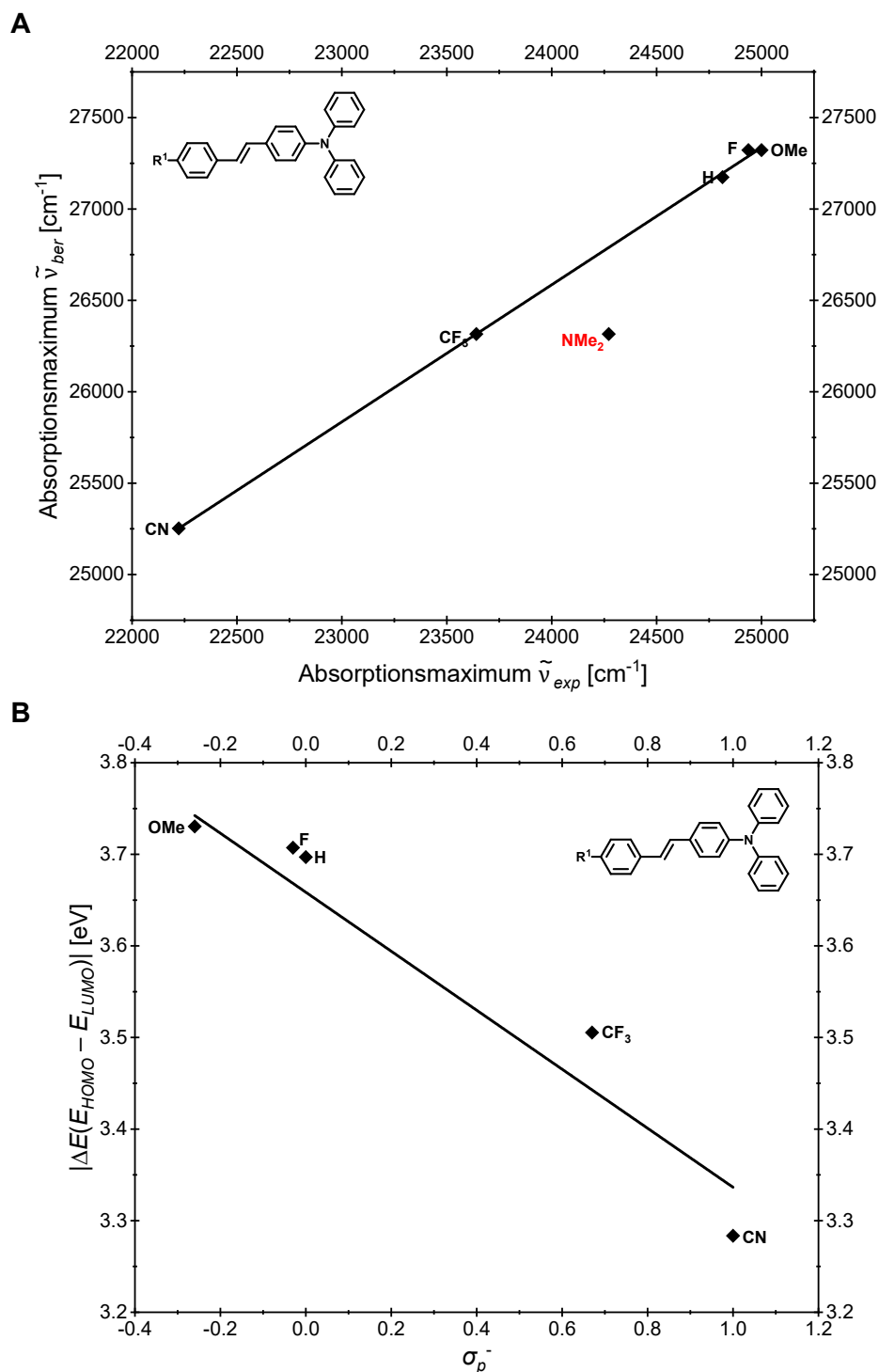


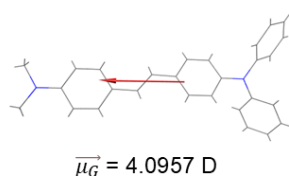
Abbildung 3-107: **(A)** Auftragung der längstwelligen berechneten Absorptionsmaxima gegen die längstwelligen experimentellen Absorptionsmaxima ($\tilde{\nu}_{Abs,ber} = 0.750 \text{ cm}^{-1} \cdot \tilde{\nu}_{Abs,exp} + 8585 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.999$) und **(B)** Korrelation der Energiedifferenz ΔE zwischen der HOMO-Energie E_{HOMO} und der LUMO-Energie E_{LUMO} mit dem Substituentenparameter $\sigma_p^{-[203]}$ ($\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO}) = -0.348 \text{ eV} \cdot \sigma_p^- + 3.681 \text{ eV}$, $r^2 = 0.946$) der *sym-p-sTAA* **9a–c**, **9e–f** und **9h** mit einem Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom ($R^2 = H$) (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2).

Angesichts der guten Korrelation mit dem Substituentenparameter σ_p^- wird die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ direkt durch Mesomerieeffekte elektronenziehender Gruppen beeinflussen (Abbildung 3-107, **B**). Das LUMO ist an der Biaryleinheit in direkter Nähe zum Substituenten

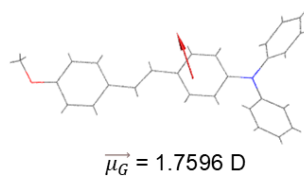
in Position R¹ lokalisiert, wodurch Donoren an dieser Position eine destabilisierende Wirkung besitzen. Akzeptoren dagegen stabilisieren das LUMO, indem sie Elektronendichte zu sich ziehen. Da der Rest R¹ einen stärkeren Effekt auf das LUMO ausübt als auf das HOMO, wird folglich die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ mit abnehmendem Donorcharakter insgesamt kleiner, auch wenn die HOMO-Energie ebenfalls sinkt.

Akzeptoren entziehen dem Molekül Elektronendichte, wodurch die Elektronen stärker gebunden und weniger reaktiv sind, was zu einer energetischen Absenkung des HOMOs führt (vgl. Abbildung 3-105). Demgegenüber erhöhen Donoren die Elektronendichte, indem sie Elektronen in das π -System schieben, wodurch die HOMO-Energie energetisch angehoben wird.^[389] Die sinkende HOMO-Energie durch Akzeptoren lässt sich darüber hinaus auch damit begründen, dass Akzeptoren an R¹ eine signifikantere Ladungstrennung bewirken, was zu einem höheren Grundzustandsdipolmoment $\vec{\mu}_G$ führt (Abbildung 3-108).

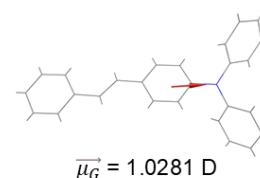
R²: H (konstant)



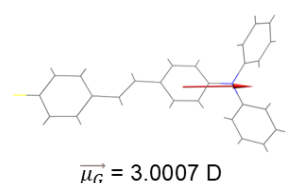
R¹: NMe₂ (**9a**)



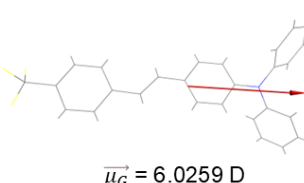
OMe (**9b**)



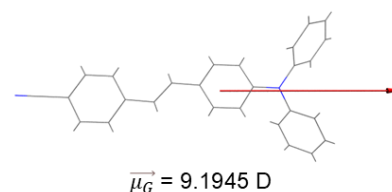
H (**9c**)



R¹: F (**9e**)



CF₃ (**9f**)



CN (**9h**)

Abbildung 3-108: Grundzustandsdipolmomente $\vec{\mu}_G$ der *sym-p*-sTAA **9a–c**, **9e–f** und **9h** mit einem Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom (R² = H) (Pfeil von positiver zu negativer Ladung, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Donoren an R¹ hingegen reduzieren das Dipolmoment etwas, da sie die Ladungssymmetrie stärker ausgleichen. Die Gesamtenergie des HOMO verringert sich folglich durch eine stärkere Ladungstrennung, was sich genauso wie bei den *sym-p*-bTAA **7** auch mit der effektiveren Stabilisierung durch das umgebene Lösungsmittel erklären lässt. Dieser Effekt ist jedoch bei der LUMO-Energie stärker ausgeprägt, da das LUMO im Vergleich zum HOMO eine noch ausgeprägtere Ladungstrennung aufweist und sich in direkter Nähe zu R¹ befindet. Die LUMO-Energie reagiert somit empfindlicher auf die elektronische Natur der Substituenten an R¹. Das *sym-p*-sTAA **9a** mit dem starken *N,N*-Dimethylaminodonor an R¹ weist im Grundzustand ein Dipolmoment auf, das deutlich entgegengesetzt zu dem der Verbindungen mit Akzeptorsubstituenten an R¹ gerichtet ist. Diese invertierte Grundzustandspolarisation veranschaulicht die veränderte Ladungsverteilung im Vergleich zur konsanguine Reihe **9b**, **9c**,

9e, **9f** und **9h** und erklärt erneut das abweichende experimentelle Verhalten von **9a**. Für **9b** mit einem Methoxysubstituenten an R¹ lässt sich bereits ein leicht verändertes Dipolmoment feststellen, welches jedoch noch keine signifikante Abweichung vom Verhalten der konsanguine Reihe bedingt.

In Abbildung 3-109 sind die vereinfachten *Jabłoński*-Diagramme der Verbindungen **9b**, **9c** und **9h** dargestellt. Diese illustrieren die sinkende Energie des schwingungsangeregten S₁^{*}-Zustands mit abnehmendem Donorcharakter von R¹. Demzufolge wird die Elektronendichte des angeregten Zustands durch elektronenziehende Substituenten an der Position R¹ stabilisiert, da, wie bereits oben erwähnt, das LUMO an der Styryleinheit lokalisiert ist. Die Emission verschiebt sich folglich bathochrom mit abnehmendem Donorcharakter, was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt (Tabelle 3-33).

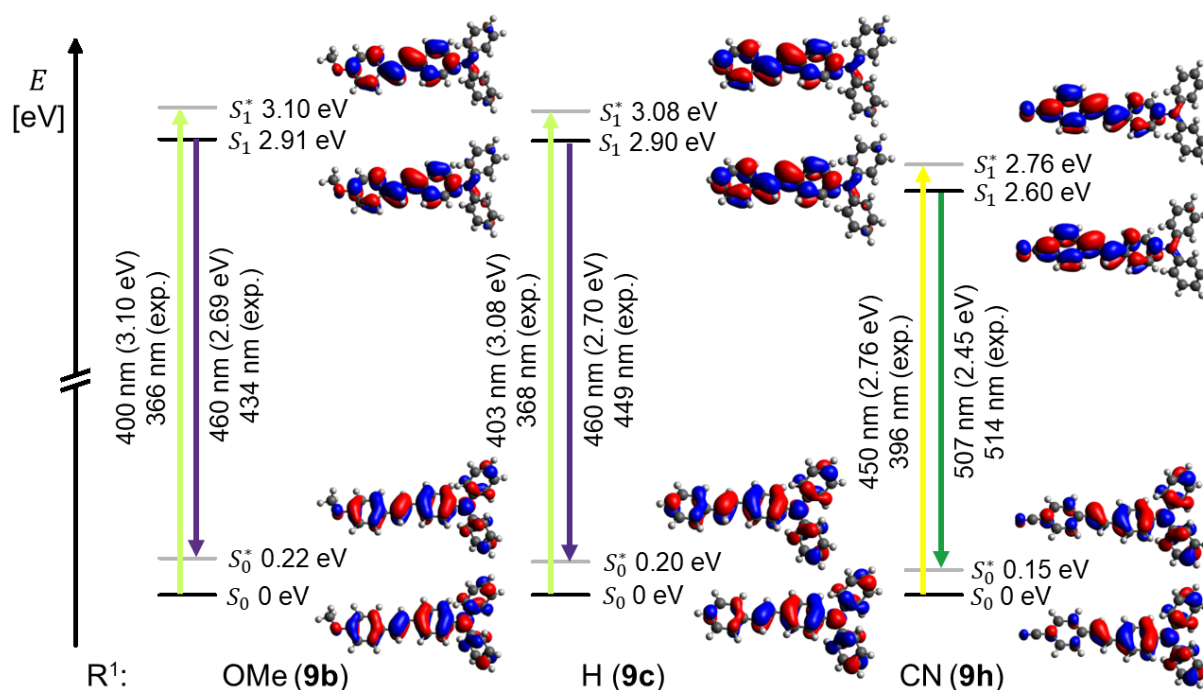


Abbildung 3-109: TD-DFT-berechnete *Jabłoński*-Diagramme und *Kohn-Sham*-FMO, die dem S₀-S₁^{*}-Übergang (Absorption bei der längsten Wellenlänge) und dem S₁-S₀^{*}-Übergang (Fluoreszenz) der Verbindungen **9b**, **9c** und **9h** entsprechen (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die experimentell bestimmten Emissionsmaxima korrelieren sehr gut mit den berechneten Emissionsmaxima, sofern Verbindung **9a** nicht in der Auswertung berücksichtigt wird (Abbildung 3-110, **A**). Für die berechneten Emissionsmaxima wird, genauso wie für die experimentellen Werte, die beste Korrelation mit dem Substituentenparameter σ_p^- erzielt (Abbildung 3-110, **B**).^[203] Es ergibt sich dabei eine negative Korrelation, da die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^- , sinkt und die Emission sich bathochrom verschiebt. Dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

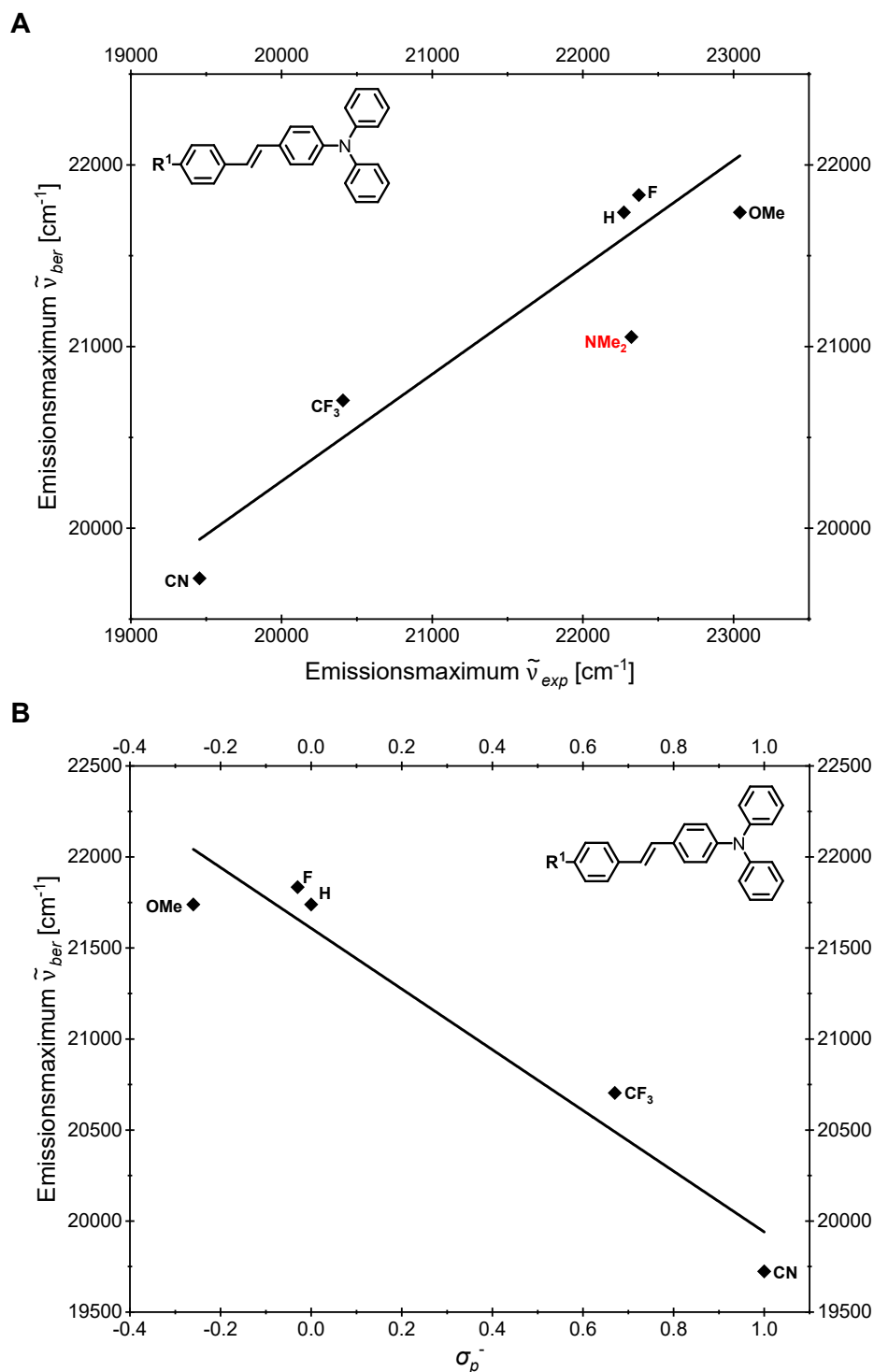


Abbildung 3-110: **(A)** Auftragung der berechneten Emissionsmaxima gegen die experimentellen Emissionsmaxima ($\tilde{\nu}_{Em,ber} = 0.589 \text{ cm}^{-1} \cdot \tilde{\nu}_{Em,exp} + 8479 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.930$) und **(B)** Korrelation der berechneten Emissionsmaxima mit den Substituentenparametern $\sigma_p^{-[203]}$ ($\tilde{\nu}_{Em,ber} = -1668 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 21608 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.932$) der *sym-p*-sTAA **9a**, **9b**, **9c**, **9e**, **9f** und **9h** mit Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom ($R^2 = H$) (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2).

Die quantenchemisch berechneten *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$ der konsanguinen Reihe **9a–c**, **9e–f** und **9h** sind analog zu denen der *sym-p*-bTAA **7** kleiner als die experimentell ermittelten *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_s$ ($\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}(\mathbf{9b}) = 3320 \text{ cm}^{-1}$ vs. $\Delta\tilde{\nu}_s(\mathbf{9b}) = 4300 \text{ cm}^{-1}$). Die Auftragung der experimentell ermittelten *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_s$ korreliert jedoch nicht

besonders gut mit den berechneten Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$, da neben Verbindung **9a** auch Verbindung **9h** deutlich abweichen (Abbildung 3-111, **A**).

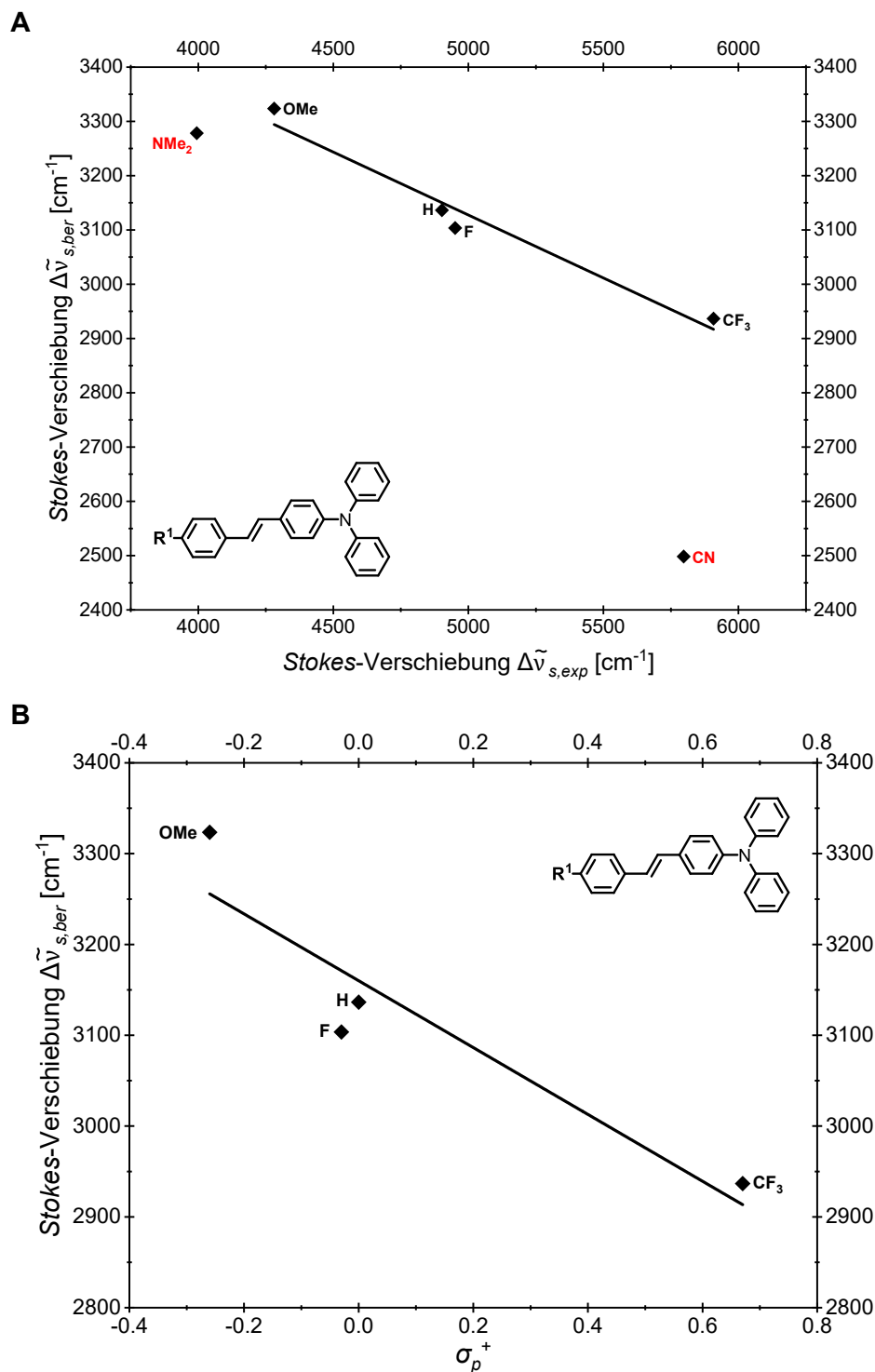


Abbildung 3-111: **(A)** Korrelation der berechneten und experimentellen Stokes-Verschiebungen ($\Delta\tilde{\nu}_{s,ber} = -0.232 \text{ cm}^{-1} \cdot \Delta\tilde{\nu}_{s,exp} + 4287 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.965$) und **(B)** Korrelation der berechneten Stokes-Verschiebungen mit dem Substituentenparameter $\sigma_p^{+[203]}$ ($\Delta\tilde{\nu}_{s,ber} = -276 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 3109 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.982$) der *sym-p*-sTAA **9a–c**, **9e–f** und **9h** mit einem Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom ($R^2 = \text{H}$) (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2).

Die Auftragung der quantenchemisch berechneten *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$ ohne **9a** und **9h** gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergibt, anders als die Auftragung der experimentell bestimmten *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$, die höchste Korrelation mit σ_p^+ (Abbildung 3-111, **B**).^[203] Die molekulare Relaxation und strukturelle Änderung im angeregten Zustand werden folglich durch elektronenschiebende Reste an R² begünstigt. Das widerspricht jedoch den experimentellen Ergebnissen, da diese die höchste Korrelation mit dem *Hammett*-Parameter σ_p zeigen und zudem die *Stokes*-Verschiebung mit abnehmendem Donorcharakter zunimmt. Die berechnete *Stokes*-Verschiebung sinkt dagegen mit abnehmendem Donorcharakter. Die TD-DFT-Berechnungen überschätzen offenbar den CT-Charakter bei Donoren und unterschätzen Relaxationseffekte bei starken Akzeptoren wie Cyano, was zu gegensätzlichen Trends in der berechneten und experimentellen *Stokes*-Verschiebung führt. Zukünftige quantenchemische Berechnungen der *sym-p*-sTAA **9** könnten möglicherweise von der Verwendung eines für CT optimierten Funktionals wie CAM-B3LYP^[390] oder ω b97XD^[391] profitieren, das elektronische Wechselwirkungen über größere Distanzen besser erfasst und damit eine realistischere Beschreibung der angeregten Zustände ermöglicht.^[81] Abbildung 3-111 (**B**) zeigt nur geringe Steigungen der Korrelationsgeraden, dies weist darauf hin, dass R¹ lediglich einen moderaten Einfluss auf die *Stokes*-Verschiebung ausübt. Infolgedessen wirken sich methodische Diskrepanzen zwischen experimentellen und theoretischen Ansätzen stärker aus, was den gegensätzlichen Trend erklären könnte.

Der schwache Einfluss von R¹ auf die *Stokes*-Verschiebung wird auch anhand der geringfügigen Änderung des Torsionswinkels α_1 der Triarylgruppen relativ zur Ebene der NC₃-Einheit beim S₀-S₁-Übergang deutlich (Abbildung 3-112). Des Weiteren liegt bereits im S₀-Zustand die Styryleinheit aufgrund der Doppelbindungen zwischen ihr mit Torsionswinkels α_2 und α_3 von lediglich 2 bis 4° nahezu coplanar zueinander vor. Die photonische Anregung führt somit nur noch zu einer geringfügigen zusätzlichen Planarisierung der Aryle zueinander, was ebenfalls den schwachen Einfluss von R¹ auf die *Stokes*-Verschiebung verdeutlicht.

Die LUMO der *sym-p*-sTAA **9** (Abbildung 3-105) zeigen aber im Vergleich zu denen der *sym-p*-bTAA **7** (Abbildung 3-64, Kapitel 3.3.2.5) eine etwas stärkere Ladungstrennung in Richtung des Substituenten R¹. Die zusätzliche Doppelbindung zwischen den Arylen der *sym-p*-sTAA **9** verstärkt vermutlich dennoch die elektronische Beteiligung von R¹ durch eine effektivere π -Konjugation und verändert damit die Lokalisierung der Elektronendichte. Daraus ergibt sich ein leicht erhöhter elektronischer Einfluss von R¹ auf den S₁-Zustand, wodurch auch die molekulare Relaxation und strukturelle Modifikation etwas beeinflusst werden. Dies könnte die im Gegensatz zu *sym-p*-bTAA **7** beobachtete Korrelation zwischen R¹ und der *Stokes*-Verschiebung erklären.

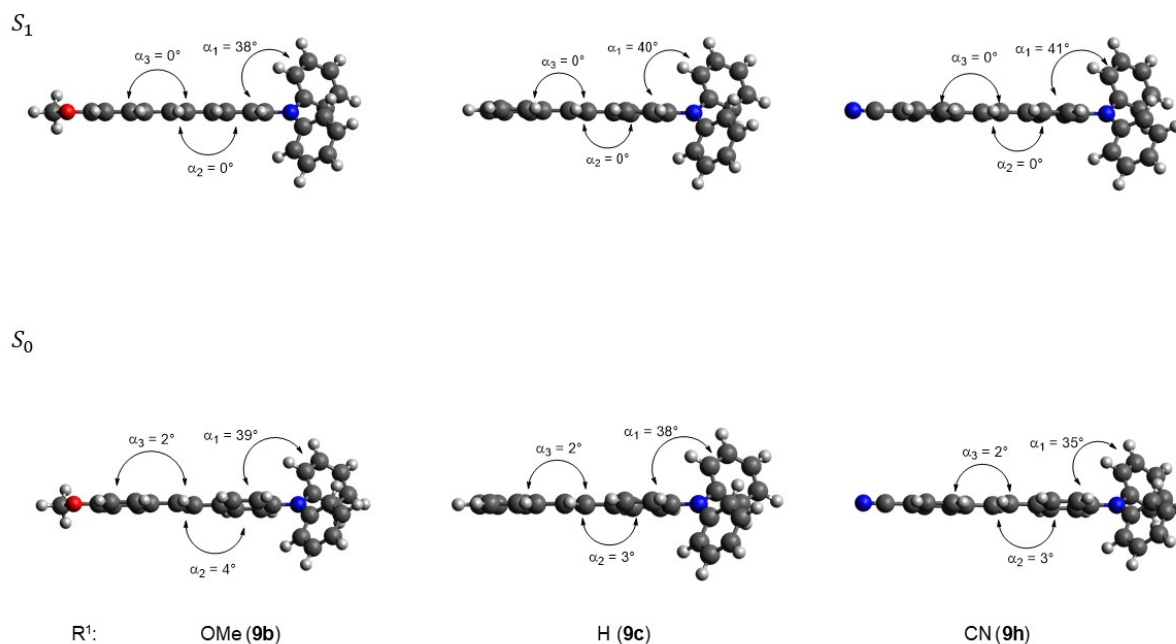


Abbildung 3-112: Graphische Darstellung der schwingungsrelaxierten Minimumgeometrien des S_0 - und S_1 -Zustands der *sym-p*-sTAA **9b**, **9c** und **9h** in der Seitenperspektive auf die Biaryleneinheit (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Der signifikantere Einfluss von R¹ auf die Stokes-Verschiebung ist auch an den Dipolmomenten des angeregten Zustands $\vec{\mu}_E$ erkennbar (Abbildung 3-113). Das Dipolmoment im angeregten Zustand $\vec{\mu}_E$ der *sym-p*-sTAA **9** ist verglichen mit dem der *sym-p*-bTAA **7** (vgl. Abbildung 3-71, Kapitel 3.3.2.5) besonders für die Verbindungen mit Akzeptoren an R¹ deutlich größer. Dies erklärt auch die beste Korrelation mit dem Hammett-Parameter σ_p^- (Abbildung 3-114) sofern Verbindung **9a** nicht berücksichtigt wird.

R²: H (konstant)

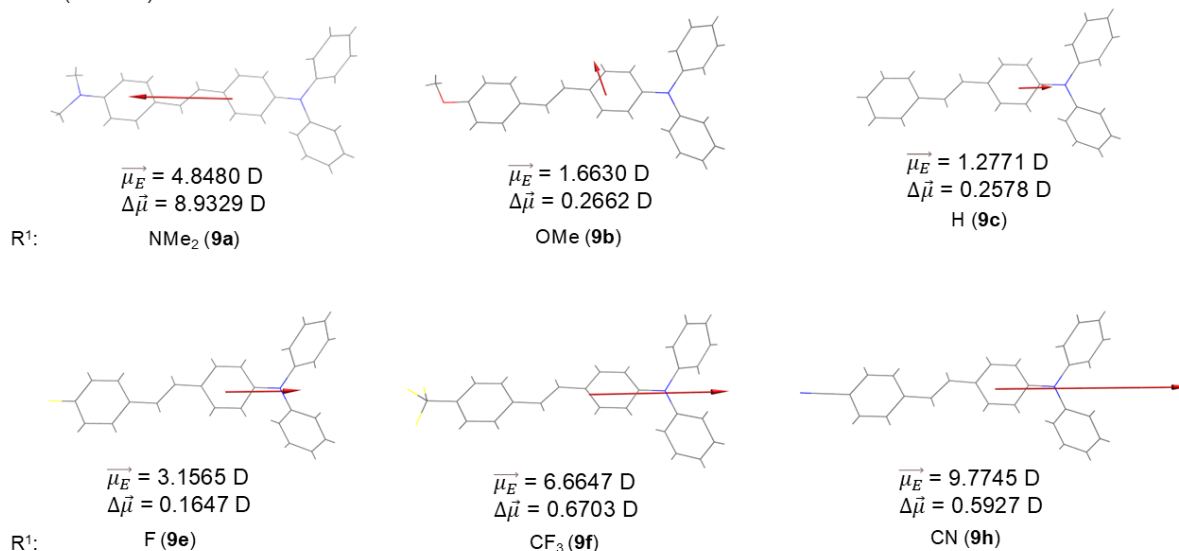


Abbildung 3-113: Dipolmomente der angeregten Zustände $\vec{\mu}_E$ und die berechneten Änderungen der Dipolmomente bei den S_0 - S_1 -Übergängen $\Delta\vec{\mu}$ der *sym-p*-sTAA **9a–c**, **9e–f** und **9h** mit einem Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom (R² = H) (Pfeil von positiver zu negativer Ladung, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Ein größeres Dipolmoment im angeregten Zustand $\vec{\mu}_E$ führt zu einer signifikanteren Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel und nimmt dadurch einen entsprechend stärkeren Einfluss auf die Stokes-Verschiebung. Des Weiteren lässt sich für die *sym-p*-sTAA **9** im Vergleich zu den *sym-p*-bTAA **7** eine stärkere Änderung des Dipolmoments beim S_0 - S_1 -Übergang $\Delta\vec{\mu}$ beobachten. Die effektivere π -Konjugation durch die zusätzliche Doppelbindung in den *sym-p*-sTAA **9** verstärkt den Einfluss von R^1 auf die Ladungsverteilung und führt dadurch möglicherweise zu einer größeren Änderung des Dipolmoments zwischen Grund- und angeregtem Zustand. Insgesamt ändert sich das Dipolmoment vom Grundzustand zum angeregten Zustand der *sym-p*-sTAA **9b-c**, **9e-f** und **9h** nur leicht, obwohl die photonische Anregung einen CT von der TAA-Einheit zur Styryleinheit bei den HOMO \rightarrow LUMO-Übergängen bewirkt. Dies lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass die *sym-p*-sTAA **9**, genauso wie die *sym-p*-bTAA **7**, annähernd symmetrisch aufgebaut sind und sich der CT-Charakter sowie die Dipolmomentänderung innerhalb des Moleküls selbst kompensieren. Der CT erfolgt darüber hinaus nicht vollständig zwischen zwei isolierten Zentren, sondern über eine stärker delokalisierte Elektronenstruktur, wodurch die Ladung im Molekül weiterhin verteilt bleibt. Infolgedessen variieren die Dipolmomente von Grund- und angeregtem Zustand nur gering.

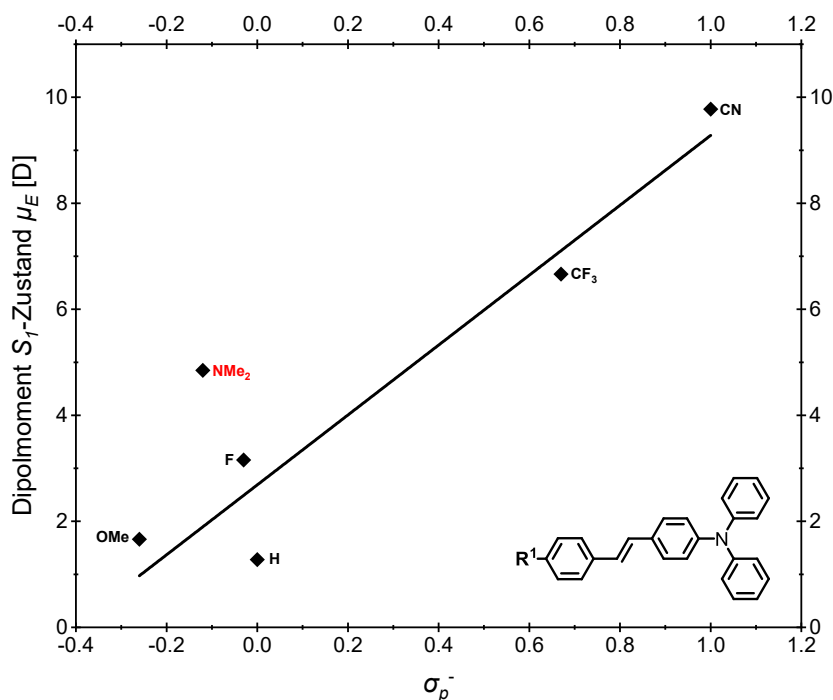


Abbildung 3-114: Auftragung der Dipolmomente des angeregten Zustands $\vec{\mu}_E$ der *sym-p*-sTAA **9a-c**, **9e-f** und **9h** mit einem Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom ($R^2 = H$) gegen den Hammett-Parameter σ_p^- ^[203] (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, $\vec{\mu}_E = 6.593 \text{ D} \cdot \sigma_p^- - 2.688 \text{ D}$, $r^2 = 0.937$).

Gemäß Abbildung 3-114 weicht Verbindung **9a** von diesem Zusammenhang ab. Im angeregten Zustand zeigt sich ein dem Grundzustand vergleichbares Verhalten von **9a**, da sich auch hier die Polarisierung von den Verbindungen mit Akzeptorsubstituenten an R^1

unterscheidet. Die Änderung des Dipolmoments $\Delta\vec{\mu}$ zwischen S_0 und S_1 -Zustand liegt für **9b**, **9c**, **9e**, **9f** und **9h** in einem ähnlichen Bereich, wohingegen $\Delta\vec{\mu}$ für das *N,N*-dimethylaminosubstituierte **9a** deutlich größer ausfällt. Dieses Ergebnis weist auf einen stärker ausgeprägten und anders gerichteten CT hin, in dem die durch den *N,N*-Dimethylaminodonor induzierte Ladungsverlagerung deutlich zunimmt. Die Kombination aus invertierter Polarisierung sowie der größeren Dipoländerung im angeregten Zustand erklärt möglicherweise das abweichende Verhalten von **9a** sowohl vom Zusammenhang in Abbildung 3-114 als auch in den experimentell bestimmten Absorptions- und Emissionskorrelationen von der konsanguinen Reihe **9b**, **9c**, **9e**, **9f** und **9h**.

Bei polaren Luminophoren beeinflussen sowohl Geometrieänderungen als auch Lösungsmittelleffekte die Stokes-Verschiebung. Besonders die Lösungsmittelpolarität kann neben der natürlichen Linienverbreiterung in Lösung eine signifikante Rolle spielen.^[70] Aus diesem Grund soll sich genauso wie für *sym-p*-bTAA **7** in den folgenden beiden Kapiteln auf weitere photophysikalische Phänomene der *sym-p*-sTAA **9** fokussiert werden.

Insgesamt akzentuieren die in diesem Kapitel ausgearbeiteten theoretischen Vorhersagemodelle mit hervorragenden Korrelationskoeffizienten ($r^2 = 0.930 - 0.999$), dass ein rationales Design passgenauer *sym-p*-sTAA **9** mit gezielt variierbaren photophysikalischen Eigenschaften auch auf Basis quantenchemischer Rechnungen erreichbar ist.

3.3.3.6 Solvatochromie Eigenschaften der *sym-p*-sTAA **9**

Im Folgenden sollte die Solvatochromie von *sym-p*-sTAA **9g** zunächst in einer qualitativen Reagenzglasstudie analysiert werden, da das Push-Pull-System **9g** innerhalb der *sym-p*-sTAA **9** eine besonders ausgeprägte berechnete Dipolmomentänderung beim S_0 - S_1 -Übergang ($\Delta\vec{\mu} = -2.3000$ D) aufweist (vgl. Kapitel 3.3.3.5). Speziell Chromophore, die bei der Anregung eine große Änderung ihres Dipolmoments erfahren, zeigen eine deutliche Solvatochromie.^[70] Im Rahmen der Reagenzglasstudie trat für **9g** eine signifikante lösungsmittelabhängige Emission von Blau (Cyclohexan) nach Rot (Acetonitril) auf (Abbildung 3-115). Die steigende Lösungsmittelpolarität bewirkt demnach eine Rotverschiebung, weshalb es sich um eine positive Emissionssolvatochromie handelt.

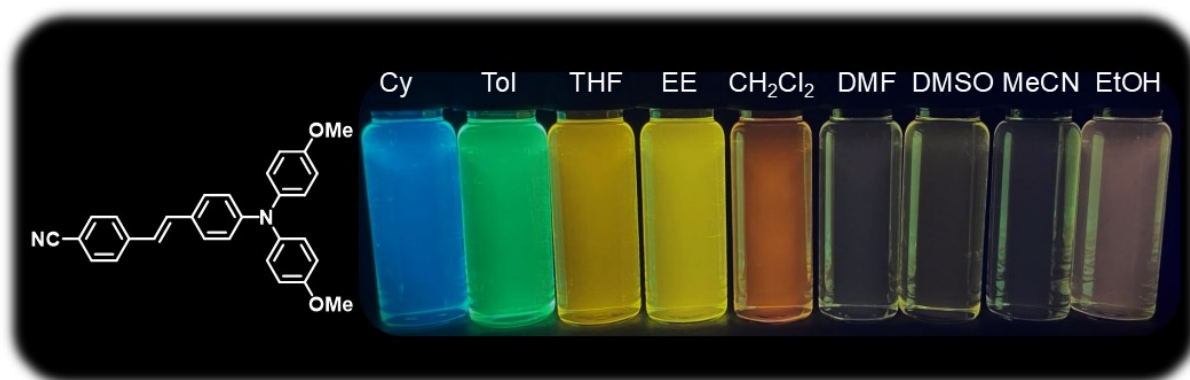


Abbildung 3-115: Emissionsverhalten von *sym-p*-sTAA **9g** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität (von links nach rechts: Cyclohexan, Toluol, THF, Ethylacetat, Dichlormethan, DMF, DMSO, Acetonitril und Ethanol; $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$).

Die Aufnahme von Absorptions- und Emissionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln sollte den Effekt der Emissionssolvatochromie quantifizieren (Abbildung 3-116). Die Auswahl der geeigneten Lösungsmittel erfolgte hierbei auf Basis der $E_T(30)$ -Werte nach *C. Reichardt's* Polaritätsskala.^[362]

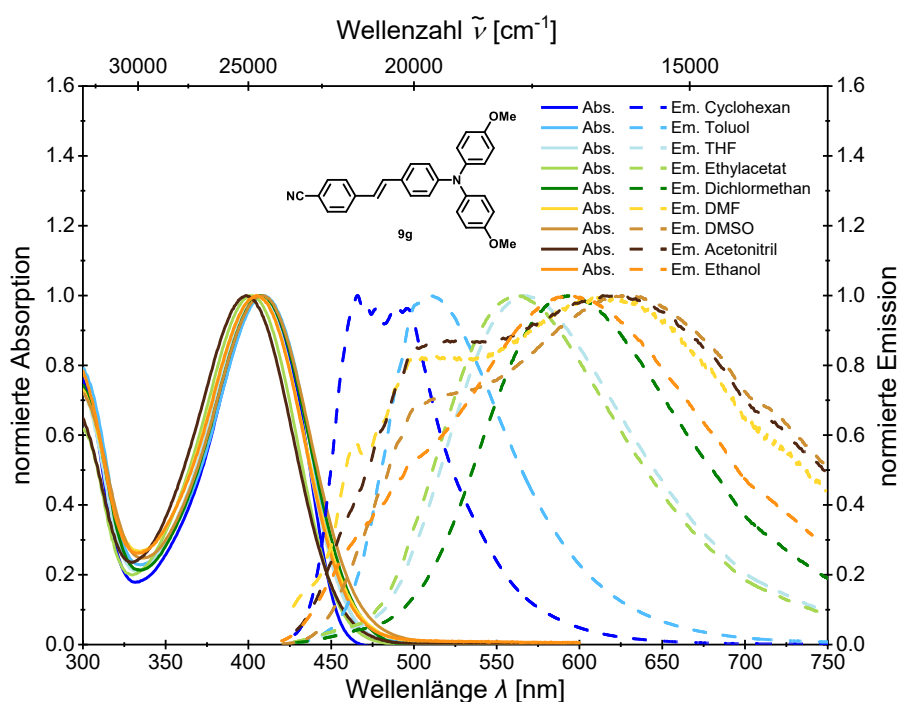


Abbildung 3-116: Vergleich der normierten Absorptions- (aufgenommen bei $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$ (gestrichelte Linien)) von *sym-p*-sTAA **9g** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Während die Polarität des jeweiligen Lösungsmittels die Lage der Absorptionsmaxima nur leicht in einem engen Bereich von 399 bis 409 nm beeinflusst, weisen die Emissionsspektren eine signifikante positive Solvatochromie auf. Die Absorptions- und Emissionseigenschaften von Verbindung **9g** in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 3-34 aufgelistet. Im unpolaren Cyclohexan liegt das Emissionsmaximum bei 490 nm, während es im polaren DMSO bei 630 nm beobachtet wird. Es ergibt sich daraus eine solvatochrome Verschiebung

von 4500 cm^{-1} . In Acetonitril und Ethanol ist die Emission gegenüber DMSO wieder leicht hypsochrom verschoben. Dieses Verhalten lässt sich möglicherweise auf spezifische Lösungsmittelwechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen mit Verbindung **9g**, zurückführen, die bereits das Dipolmoment im Grundzustand stärker beeinflussen.^[364]

Tabelle 3-34: $E_T(30)$ -Werte^[362], ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ mit absoluter Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) und Onsager-Radien a von *sym-p*-sTAA **9g** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Lösungsmittel	$E_T(30)$ [kcal mol ⁻¹]	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (ϕ_F) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]	a [Å] ^[e]
Cyclohexan	30.9	294 (6600), 408 (82100)	490 (0.75)	4100	6.1
Toluol	33.9	274 (39000), 409 (49000)	510 (0.71)	4800	6.1
THF	37.4	297 (2500), 406 (32800)	566 (0.42)	7000	6.2
Ethylacetat	38.1	303 (1300), 403 (21700)	563 (0.28)	7100	6.2
Dichlormethan	40.7	256 (37000), 408 (49300)	594 (0.25)	7700	6.3
DMF	43.2	297 (16100), 405 (22000)	610 (0.03)	8300	6.3
DMSO	45.1	299 (25000), 408 (35000)	630 (0.03)	8600	6.5
Acetonitril	45.6	293 (22400), 399 (32000)	623 (0.01)	9000	5.9
Ethanol	51.9	295 (17800), 405 (23000)	596 (0.04)	7900	6.1

^[a] Aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$. ^[b] Aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$.

^[e] DFT-Berechnungen des Onsager-Radius a (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G** dipole, volume, $a_0 = 6.08 \text{ Å}$ ^[f]) mit verschiedenen Lösungsmitteln. ^[f] Onsager-Radius a_0 der Gasphasengeometrie (in Å).

Der Effekt der positiven Emissionssolvatochromie von **9g** lässt sich durch die Auftragung der Stokes-Verschiebung gegen die $E_T(30)$ -Werte nach C. Reichardt^[362] visualisieren. In Abbildung 3-117 (A) ist erkennbar, dass mit steigendem $E_T(30)$ -Wert die Stokes-Verschiebung von **9g** zunimmt. Die Werte von Ethanol weichen deutlich von diesem Zusammenhang ab, weshalb sie bei der Korrelation sowie bei allen weiteren Untersuchungen nicht berücksichtigt werden. Die Auftragung führt zu einer guten Korrelation ($r^2 = 0.956$).

Die experimentell bestimmten solvensabhängigen Stokes-Verschiebungen von **9g** wurden anschließend gegen die berechneten Orientierungspolarisierbarkeit Δf (Gleichung 3-29, Kapitel 3.3.2.6) aufgetragen (Abbildung 3-117, B), um die Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ zu bestimmen. Es ergab sich dabei ebenfalls eine gute Korrelation ($r^2 = 0.926$), was den Lösungsmittelleffekt erneut verdeutlicht. Die Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ vom elektronischen Grundzustand zum angeregten Zustand von **9g** ließ sich schließlich über die Lippert-Mataga-Gleichung 3-30 (Kapitel 3.3.2.6) ermitteln und beträgt 18.1 D ($6.04 \cdot 10^{-29} \text{ Cm}$). Die Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ von **9g** ist damit ähnlich groß wie die vom *sym-p*-bTAA **7aa** ($\Delta\mu = 18.4 \text{ D}$) mit identischem Substitutionsmuster. Eine größere Dipolmomentänderung beim S_0 - S_1 -Übergang geht mit einer stärkeren Emissionssolvatochromie einher.^[225] Dies impliziert

auch, dass der Lösungsmittelleffekt einen wesentlichen Einfluss auf die Stokes-Verschiebung ausübt, was analog zu **7aa** auf die Push-Pull-Charakteristik von **9g** zurückzuführen ist.^[372]

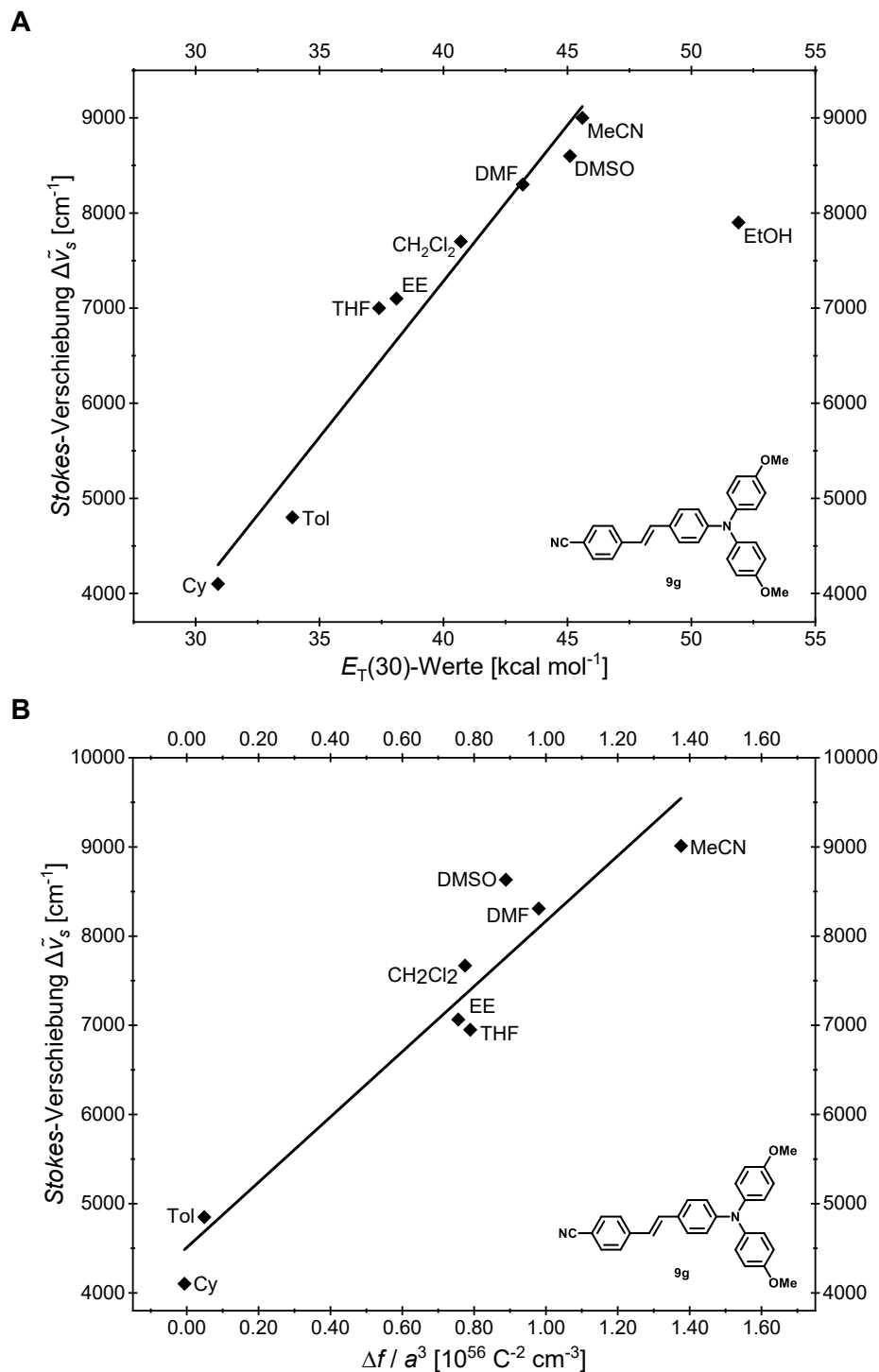


Abbildung 3-117: Auftragung der lösungsmittelabhängigen Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ von *sym-p-sTAA* **9g** (**A**) gegen die $E_T(30)$ -Werte nach C. Reichardt^[362] ($\Delta\tilde{\nu}_s = 328 \text{ cm}^{-1} \cdot E_T(30) - 5831 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.956$) und (**B**) gegen die Orientierungspolarisierbarkeit Δf und den Onsager-Radius a ($\Delta\tilde{\nu}_s = 3.66 \cdot 10^{-53} \text{ C}^2 \text{ cm}^2 \cdot \frac{\Delta f}{a^3} + 4508 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.926$).

3.3.3.7 Aggregationsinduzierte Emission der *sym-p*-sTAA **9**

Es galt ebenfalls die AIE-Eigenschaften von *sym-p*-sTAA **9g** in DMSO-Wasser-Mischungen mit unterschiedlichen Wasseranteilen von 0 bis 95 % zu untersuchen. In reinem DMSO fluoresziert **9g** schwach orange und bei steigendem Wasseranteil schwächt sich diese Emission zunächst ab (Abbildung 3-118). Bei einem Wasseranteil von etwa 60 % wird schließlich eine gelbe Emission induziert, was auf die Bildung von Aggregaten zurückzuführen ist.

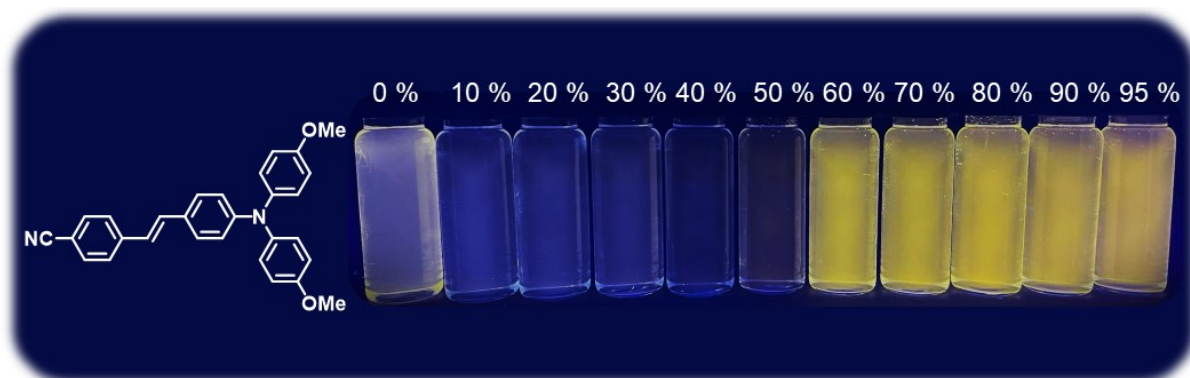


Abbildung 3-118: Emissionsverhalten von *sym-p*-sTAA **9g** in binären Lösungsmittelgemischen bestehend aus DMSO und Wasser mit verschiedenen Wasseranteilen in Prozent ($T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Die Emissionsspektren (**A**) und die Funktion des Wasseranteils gegenüber der relativen Intensität der Emission (**B**) von Verbindung **9g** sind in Abbildung 3-119 abgebildet. In reinem DMSO erscheint für **9g** ein Maximum bei einer Wellenlänge von 630 nm mit einer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von 0.03. Die Fluoreszenz nimmt bei einem Wasseranteil von 10 bis 40 % ab. Ab einem Wasseranteil von 50 % tritt ein hypsochrom verschobenes, aggregationsinduziertes Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 563 nm auf. Die Emissionsintensität steigt danach bis zu einem Wasseranteil von 70 % weiter an, mit einem Emissionsmaximum bei 566 nm, und erreicht die neunfache Intensität der in reinem DMSO. Anschließend nimmt die Intensität wieder ab und die Emissionsbande befindet sich beim Wasseranteil von 80 % bei 565 nm mit einer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von 0.16.

Des Weiteren sollte die zeitliche Veränderung der Emissionsintensität untersucht werden (Abbildung 3-120). Die Aggregate vom *sym-p*-sTAA **9g** sind im Vergleich zum *sym-p*-bTAA **7aa** weniger stabil (vgl. Abbildung 3-90, Kapitel 3.3.2.7). Die Emissionsintensität der Aggregate von **9g** sinkt nach zwei Tagen bereits auf etwa 60 % der Ausgangsintensität herab, wohingegen die Emissionsintensität von **7aa** noch bei etwa 90 % lag. Nach zehn Tagen reduzierte sich die Intensität von Verbindung **9g** auf etwa 25 %, die von **7aa** wies dagegen noch etwa 60 % der ursprünglichen Emissionsintensität auf. Eine Regeneration der Aggregate durch Ultraschallwellenbehandlung war nicht möglich.

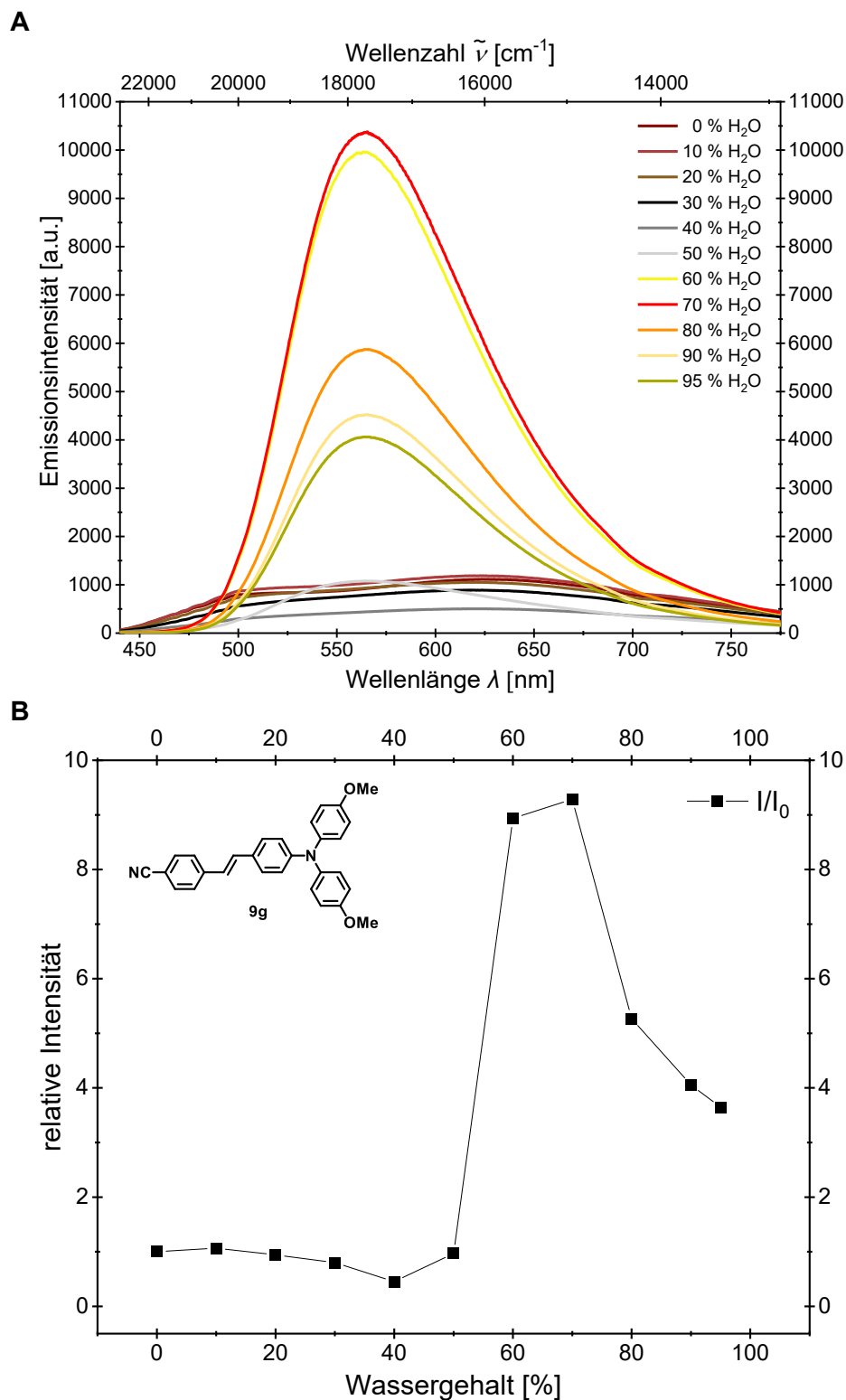


Abbildung 3-119: **(A)** Emissionsspektren von *sym-p*-sTAA **9g** in DMSO/Wasser-Gemischen bei unterschiedlichen Wasseranteilen und **(B)** Auftragung des Emissionsintensitätsverhältnisses I/I_0 gegen den Wasseranteil ($T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M, $\lambda_{exc} = 408$ nm).

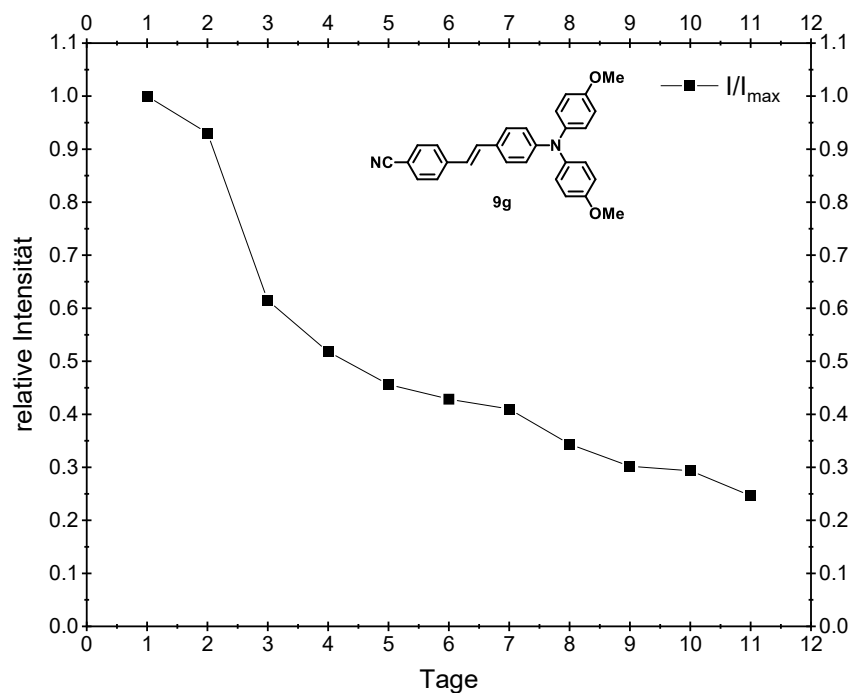
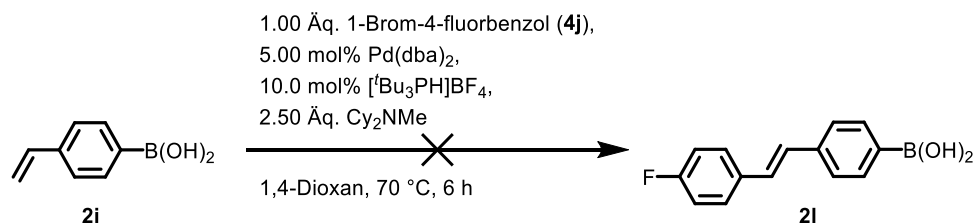


Abbildung 3-120: Zeitabhängige Emissionsintensität von *sym-p-sTAA* **9g** bei einem Wasseranteil von 80 % ($T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 408 \text{ nm}$).

3.3.4 Symmetrisch-*N,N*-*para*-styryl-biaryl-substituierte Triarylamine (*sym-p-sbTAA*) **11**

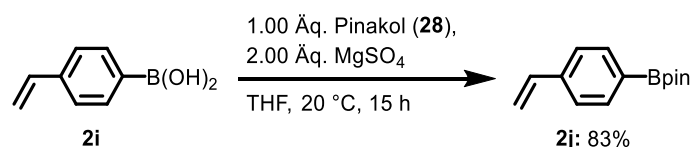
3.3.4.1 *Pseudo*-Fünfkomponentensynthese von *sym-p-sbTAA* **11**

Ein weiteres Ziel bestand darin, eine Vinylphenylboronsäure in der *Heck*-Reaktion einzusetzen, um über die HSBH-Sequenz auch Zugang zu symmetrisch-*N,N*-*para*-styryl-biaryl-substituierten Triarylaminen (*sym-p-sbTAA*) **11** zu erhalten. Der Einsatz der Boronsäure **2i** führte jedoch nicht zum gewünschten *Heck*-intermediat **2l** (Schema 3-34).



Schema 3-34: *Heck*-Reaktion von Vinylphenylboronsäure **2i**.

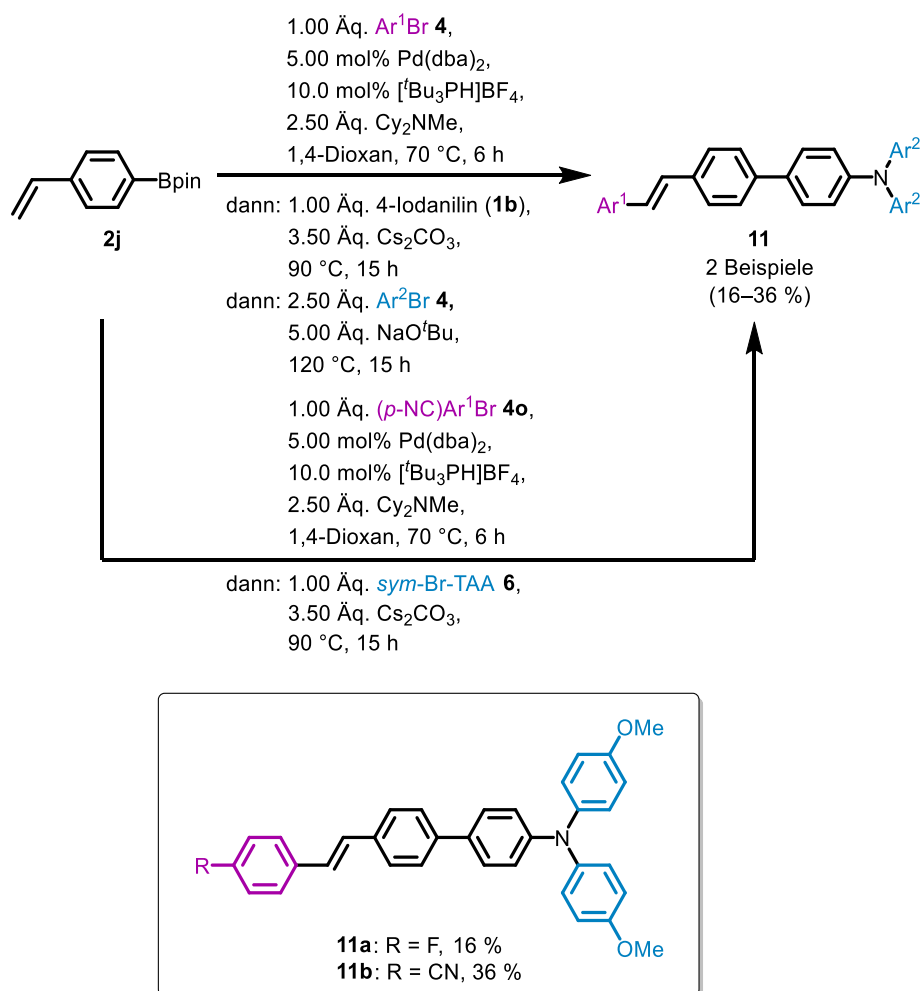
Die Boronsäure **2i** wurde daher vor dem Einsatz in der *Heck*-Kupplung in einen stabilen, etwas weniger reaktiven Boronsäurepinakolester **2j** umgewandelt, um mögliche Nebenreaktionen am Boronsäurerest zu verhindern. Die Boronsäure **2i** wurde hierfür mit Pinakol (**28**) umgesetzt, um den Boronsäurepinakolester **2j** zu erhalten, der sich mit einer Ausbeute von 83 % isolieren ließ (Schema 3-35).


 Schema 3-35: Umwandlung der Vinylphenylboronsäure **2i** zum Vinylphenylboronsäurepinakolester **2j**.

Der Boronsäurepinakolester **2j** konnte anschließend in der HBSH-Sequenz eingesetzt werden, wodurch sich *sym-p*-sbTAA **11** darstellen ließen. Bei dieser Reaktion kamen die bereits etablierten Bedingungen der *Pseudo*-FünfkompONENTENSYNTHESE für *sym-p*-sTAA **9** zum Einsatz. Die Zielverbindung **11a** konnte schließlich mit einer Ausbeute von 16 % isoliert werden (Schema 3-36).

Der Einsatz des stark elektronenziehenden Cyanosubstituenten ließ sich in der *Pseudo*-FünfkompONENTENREAKTION nicht realisieren. Die Zielverbindung **11b** war jedoch über eine Dreikomponentenreaktion zugänglich. Im letzten Schritt dieser *Heck-Suzuki*-Kupplungs-Sequenz wurde das zuvor hergestellte *sym*-Br-TAA **6b** eingesetzt (vgl. Kapitel 3.3.2.1).

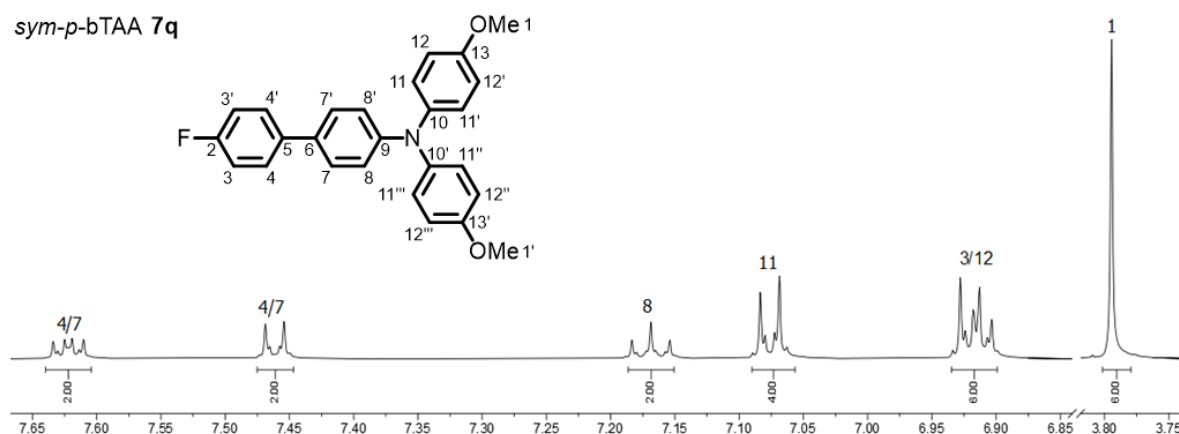
Im Folgenden sollen die Strukturen aufgeklärt sowie die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften der *sym-p*-sbTAA **11** untersucht werden.


 Schema 3-36: MCR zur Darstellung von *sym-p*-sbTAA **11**.

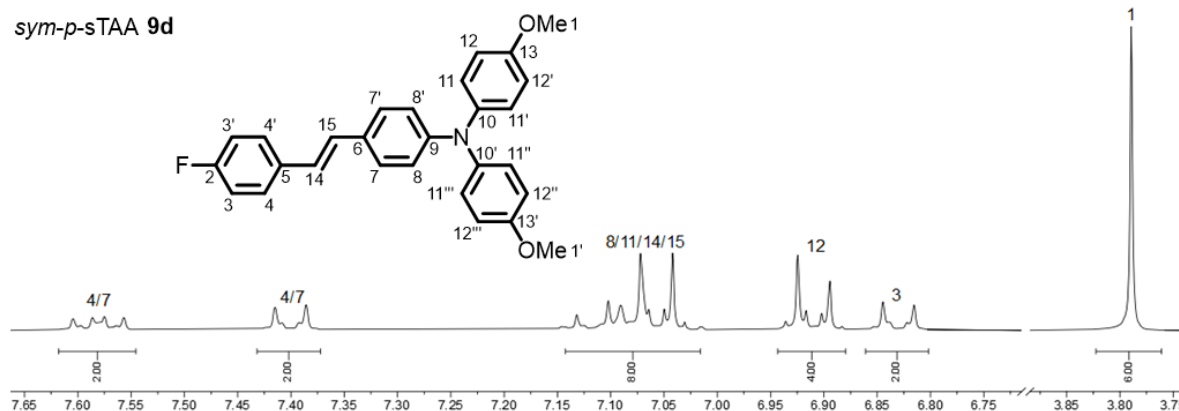
3.3.4.2 Strukturaufklärung der *sym-p*-sbTAA **11**

Die Strukturen der dargestellten *sym-p*-sbTAA **11** ließen sich mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. HPLC mit nachgeschalteter hochaufgelöster Massenspektrometrie eindeutig charakterisieren. Zur Visualisierung der charakteristischen Signale ist das ^1H -NMR-Spektrum von **11a** in deuteriertem Aceton in Abbildung 3-121 (C) gezeigt. Die Verbindungen **11a** und **11b** verfügen aufgrund des gemeinsamen styryl-biaryl-substituierten TAA-Gerüsts über ähnliche Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum.

A *sym-p*-bTAA **7q**



B *sym-p*-sTAA **9d**



C *sym-p*-sbTAA **11a**

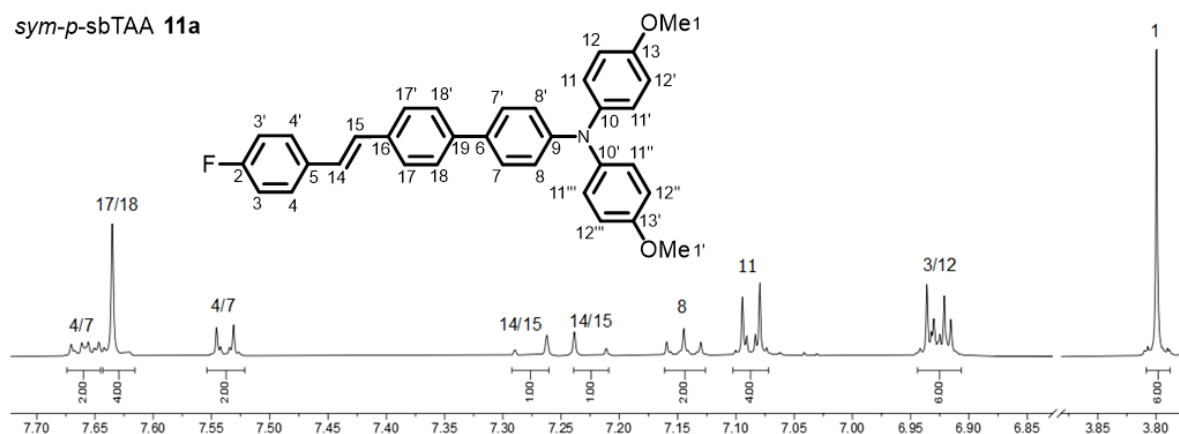
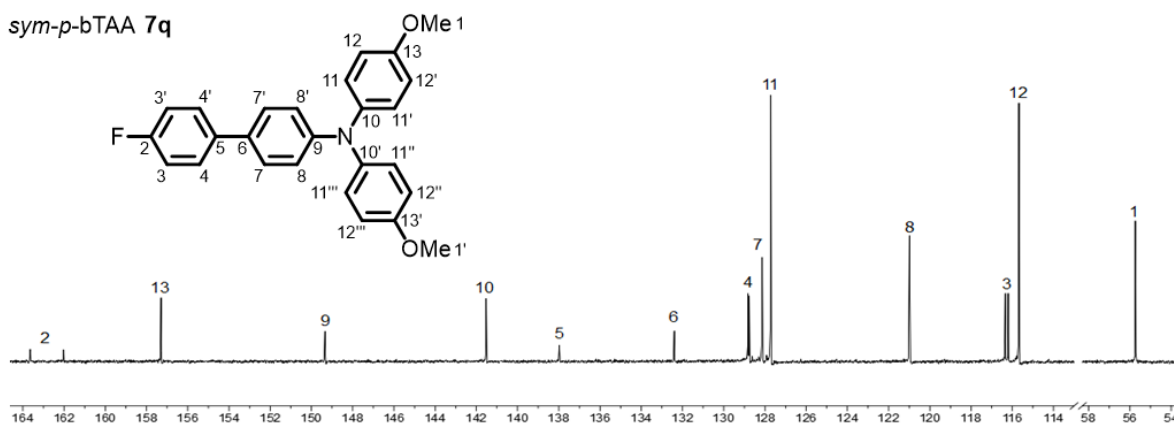
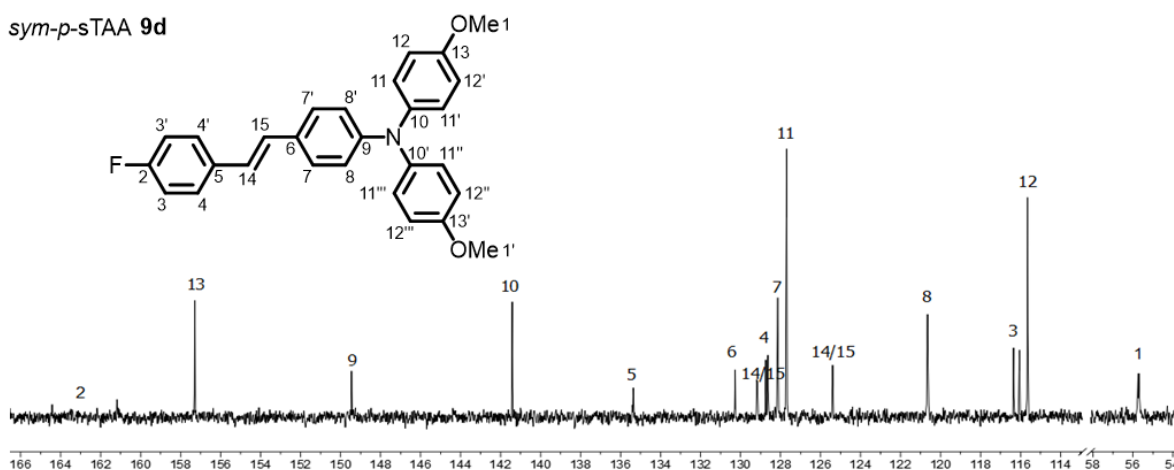
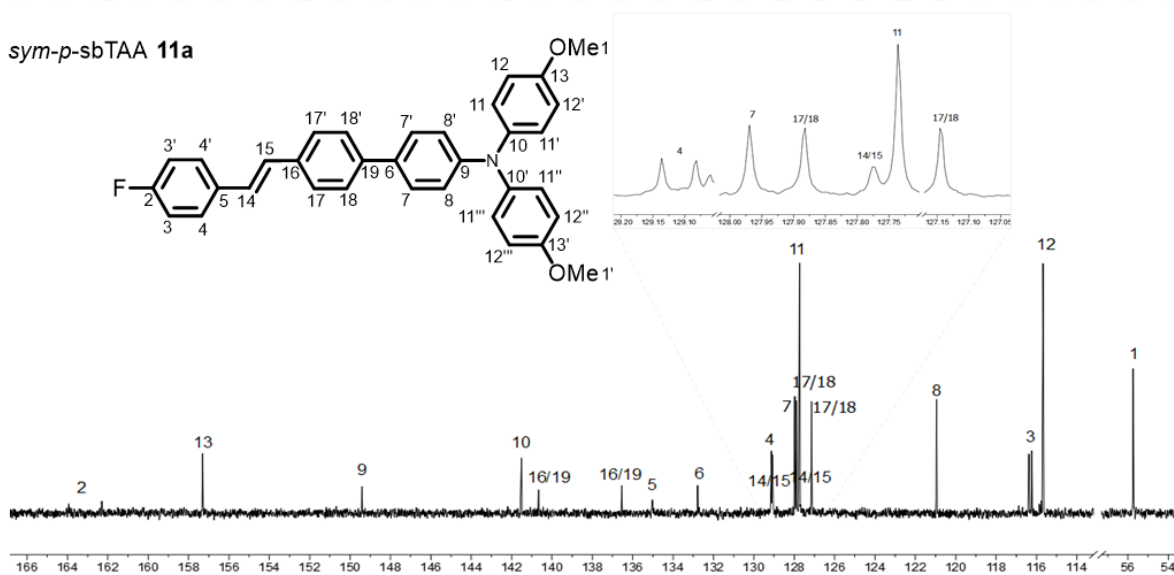


Abbildung 3-121: ^1H -NMR-Spektren von Verbindung (A) **7q**, (B) **9d** und (C) **11a** (Aceton- d_6 , 600 MHz, 298 K).

Beide Verbindungen weisen außerdem durch die Bindung von zwei gleichen Arylresten am zentralen Stickstoffatom eine Spiegelebene auf, wodurch sich die erwartete Anzahl an Signalen reduziert. Die Spiegelebene verläuft senkrecht zur Papierebene durch das zentrale Stickstoffatom und das daran gebundene Biaryl sowie Styryl. In Abbildung 3-121 ist zusätzlich das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom *sym-p*-bTAA **7q** (A) sowie vom *sym-p*-sTAA **9d** (B) veranschaulicht, um einen unmittelbaren Vergleich zu ermöglichen. Die Atomnummerierung von **9d** und **11a** ist zur besseren Vergleichbarkeit nicht chronologisch. Die Signale sowohl im aliphatischen als auch im aromatischen Bereich zeigen eine Analogie zu denen von **7q** und **9d**, weshalb im Folgenden ausschließlich die neuen Signale durch die Styryl-Biaryl-Substitution betrachtet werden. Im Gegensatz zur Verbindung **9d** fallen die beiden Dubletts bei δ 7.22 und δ 7.28 der Protonen H^{14} und H^{15} nicht mit den Protonen H^8 und H^{11} zusammen, sodass sich zwei getrennte Signale mit jeweils einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 16.4$ Hz ergeben. Zudem lässt sich im Vergleich zu **7q** und **9d** ein neues Multiplett bei δ 7.62-7.65 beobachten, welches sich daher den Protonen H^{17} und H^{18} zuordnen lässt. Die Signale dieser beiden Protonen überlagern sich zu einem nahezu singulettartigen Signal mit einem Integral von vier.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **11a** ist in Abbildung 3-122 (C) gezeigt und weist auch die charakteristischen Signale des styryl-biaryl-substituierten TAA-Gerüsts auf. In Abbildung 3-122 ist zusätzlich das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum vom *sym-p*-bTAA **7q** (A) sowie vom *sym-p*-sTAA **9d** (B) dargestellt, um einen direkten Vergleich zuzulassen. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden Dubletts für die Kohlenstoffkerne C^2 , C^3 , C^4 sowie C^5 analog zu **7q** und **9d** erwartet, da sie in Nachbarschaft zum Fluorkern stehen, denn Fluor besitzt einen Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ und ist somit NMR aktiv. Es werden im Folgenden ebenfalls ausschließlich die neuen oder abweichenden Signale diskutiert, die durch die Styryl-Biaryl-Substitution entstehen, da sich die übrigen Signale entsprechend zu denen von **7q** und **9d** zuordnen lassen. Die quartären Kohlenstoffkerne C^{16} und C^{19} lassen sich den im Vergleich zu **7q** und **9d** neuen Signalen bei δ 136.5 und δ 140.7 zuweisen. Die ebenfalls neuen Signale bei δ 127.9 und δ 127.1 mit mittlerer Intensität sind den tertiären Kohlenstoffkernen C^{17} und C^{18} zuzusprechen. Im Gegensatz zu **9d** befinden sich die Signale mit geringerer Intensität der Kohlenstoffkerne C^{14} und C^{15} bei δ 127.8 und δ 129.1.

Darüber hinaus belegen EI-Spektren die zugehörige Struktur, da sich in den Spektren die entsprechenden Molpeaks sowie charakteristische Fragmente identifizieren lassen.

A *sym-p*-bTAA **7q**

B *sym-p*-sTAA **9d**

C *sym-p*-sbTAA **11a**

 Abbildung 3-122: ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung (A) **7q**, (B) **9d** und (C) **11a** (Aceton- d_6 , 600 MHz, 293 K).

3.3.4.3 Elektrochemische Eigenschaften der *sym-p*-sbTAA 11

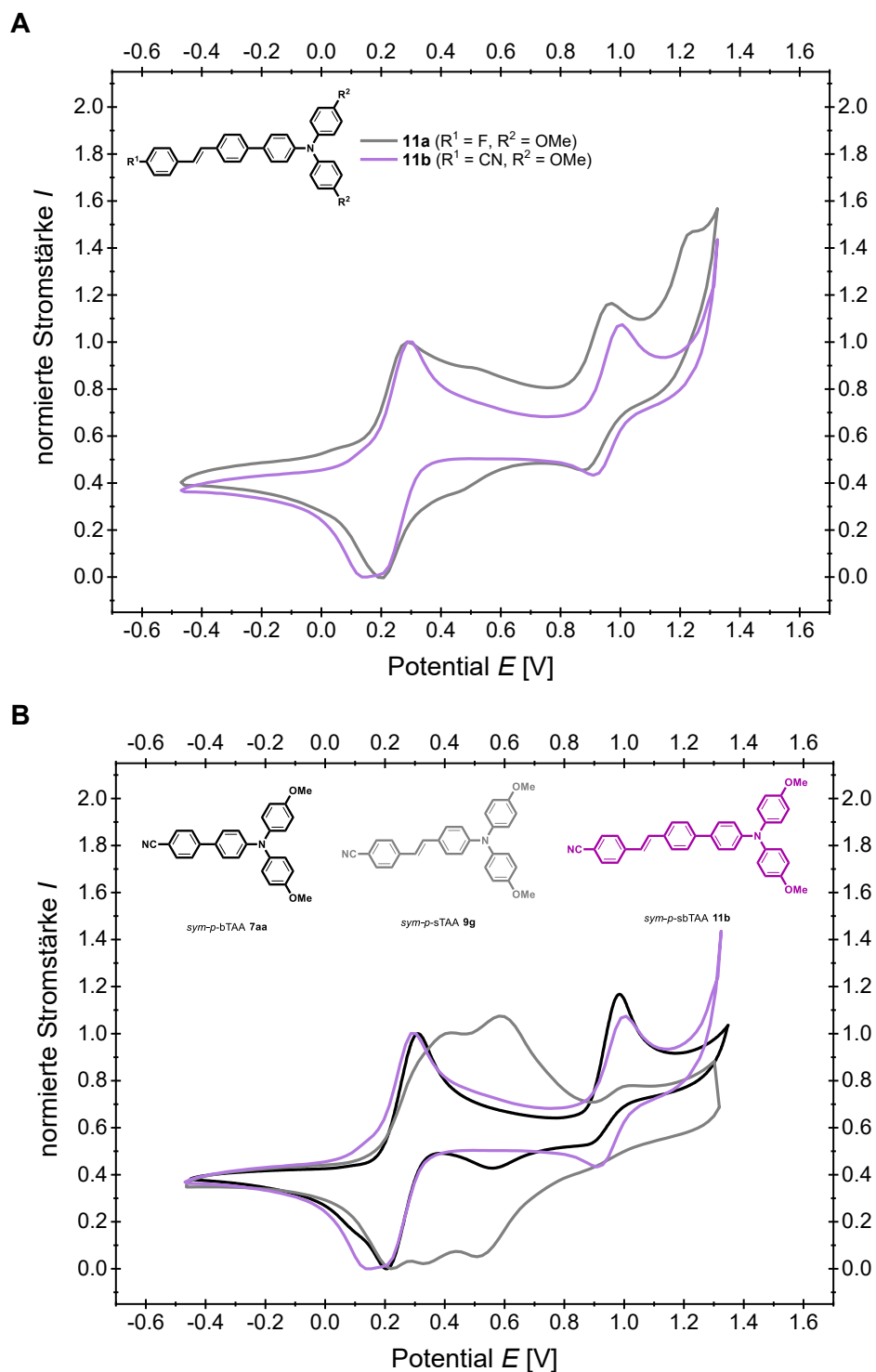
Die elektronischen Eigenschaften der zwei neu synthetisierten *sym-p*-sbTAA 11 wurden ebenfalls experimentell durch cyclovoltammetrische Messungen untersucht. Die erhaltenen Messgrößen sowie die daraus abgeleitete Semichinonbildungskonstante K_{SEM} der *sym-p*-sbTAA 11 sind in Tabelle 3-35 aufgeführt.

Tabelle 3-35: Ausgewählte elektrochemische Eigenschaften (erstes und zweites Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ bzw. $E_0^{+1/+2}$ sowie Semichinonbildungskonstante K_{SEM}) der *sym-p*-sbTAA 11.

Verbindung	R ¹	R ²	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]	K_{SEM} ^[b]
11a	F	OMe	0.25	0.92	$2.28 \cdot 10^{11}$
11b	CN	OMe	0.23	0.96	$1.99 \cdot 10^{12}$

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆], Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz-, Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp*)₂Fe]/[(Cp*)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V), Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei $\nu = 0.10$ V/s, 0.25 V/s, 0.50 V/s und 1.0 V/s mit $E_0 = \frac{(E_{pa} - E_{pc})}{2}$. ^[b] Semichinonbildungskonstante K_{SEM} . ^[c] Außerhalb des Messbereichs von CH₂Cl₂.

Die Cyclovoltammogramme zeigen innerhalb des lösungsmittelbedingten Messfensters bis zu zwei Redoxprozesse mit jeweils einem Ein-Elektronenübergang (Abbildung 3-123, **A**), welche die Bedingung der chemischen Reversibilität ($I_{pa}/I_{pk} = 1$) erfüllen. Alle gemessenen Redoxpotentiale wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Reversibilität untersucht (vgl. Kapitel 3.2.2). Demzufolge kann bei den untersuchten Redoxpotentialen neben einer chemischen auch von einer elektrochemischen Reversibilität (*Nernst*-Verhalten) ausgegangen werden. Die Verbindungen lassen sich dem mehrstufigen Redoxsystem nach *Wurster*-Typ zuordnen. Das erste Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ tritt hierbei zwischen 0.23 und 0.25 V auf und das zweite Halbstufenpotential $E_0^{+1/+2}$ zwischen 0.92 und 0.96 V. Die Werte des ersten und zweiten Redoxprozesses entsprechen in beiden Fällen weitgehend denen der *sym-p*-bTAA **7q** und **7aa** mit analogem Substitutionsmuster (vgl. Tabelle 3-2, Kapitel 3.3.2.3). Es ist daher davon auszugehen, dass der erste Redoxprozess der Oxidation zum Radikalkation und der zweite der Oxidation zum Dikation entspricht. Im Gegensatz zu den *sym-p*-sTAA **9** ist die Potentialdifferenz der beiden Redoxprozesse der *sym-p*-sbTAA **11** in einer ähnlichen Größenordnung wie die der *sym-p*-bTAA **7** (Abbildung 3-123, **B**). Das führt zu höheren K_{SEM} -Werten im Vergleich zu den *sym-p*-sTAA **9** und somit zu ähnlich stabilen Radikalkationen wie die der *sym-p*-bTAA **7**.



3.3.4.4 Photophysikalische Eigenschaften der *sym-p*-sbTAA **11**

Neben dem Grundzustand der neuartigen *sym-p*-sTAA **11** sollten auch die angeregten Zustände mittels UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie betrachtet werden. Es ließen sich die jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die damit verbundenen molaren Absorptionskoeffizienten ε , die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ sowie die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F ermitteln (Tabelle 3-36).

Tabelle 3-36: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ε , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ und im Festkörper $\lambda_{max,Em(s)}$ mit absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) der *sym-p*-sbTAA **11**.

Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ε [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c] / $\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]	$\lambda_{max,Em(s)}$ [nm] ^[e] (Φ_F) ^[f]
11a	F	OMe	299 (54800), 370 (65500)	523 (0.58)/7900	534 (0.35)
11b	CN	OMe	309 (42000), 392 (43800)	634 (0.11)/9700	568 (0.14)

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$. ^[e] Aufgenommen bei $T = 293$ K. ^[f] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen bei $T = 293$ K.

Die Absorptionsspektren der *sym-p*-sbTAA **11** in Dichlormethan weisen zwei Absorptionsbanden im UV-Bereich zwischen 299 und 309 nm sowie zwischen 370 und 392 nm auf. Die längstwelligen Absorptionsmaxima sind im Gegensatz zu denen der *sym-p*-bTAA **7** bathochrom und verglichen mit denen der *sym-p*-sTAA **9** mit analogem Substitutionsmuster leicht hypsochrom verschoben (Abbildung 3-124). In Dichlormethan gelöst erscheinen beide *sym-p*-sbTAA **11** farblos. Die molaren Absorptionskoeffizienten ε befinden sich im Bereich von 42000 bis 65500 M⁻¹ cm⁻¹ und liegen höher als die der *sym-p*-bTAA **7** und *sym-p*-sTAA **9**.

Verbindung **11a** emittiert bei photonischer Anregung blau und Verbindung **11b** orange mit Maxima in ihren Fluoreszenzspektren bei 523 (**11a**) und 634 nm (**11b**). Sie emittieren darüber hinaus im festen Zustand mit Emissionsmaxima bei 534 (**11a**) und 568 nm (**11b**). Die Emissionsmaxima in Lösung sind im Gegensatz zu denen der *sym-p*-bTAA **7** und *sym-p*-sTAA **9** mit analogem Substitutionsmuster bathochrom verschoben (Abbildung 3-124). Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F erreicht Werte bis zu 58 % in Dichlormethan und 35 % im Festkörper und liegt damit in einer ähnlichen Größenordnung wie die der *sym-p*-bTAA **7** und *sym-p*-sTAA **9** mit gleichem Substitutionsmuster (Tabelle 3-36).

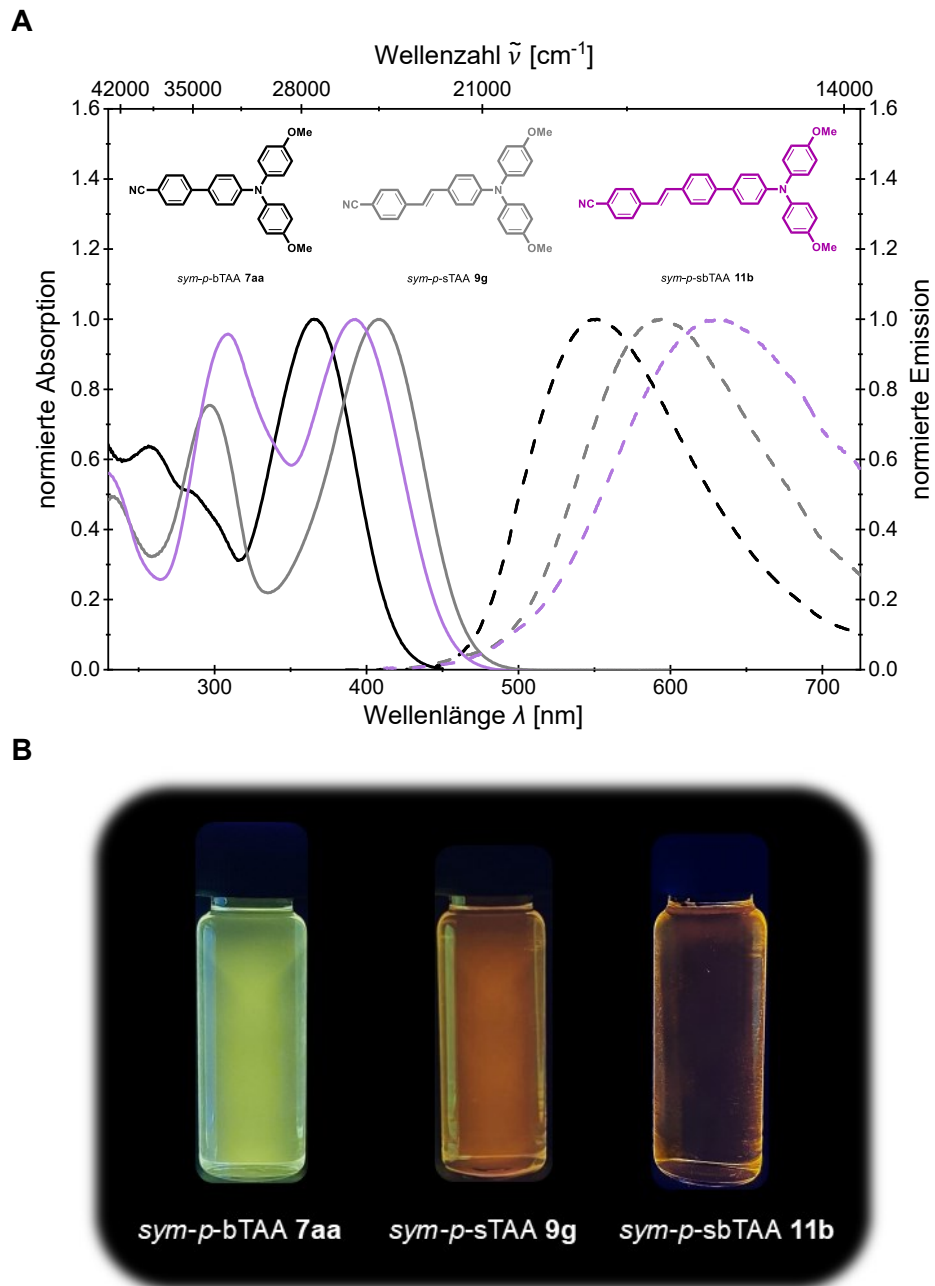


Abbildung 3-124: Vergleich (**A**) der normierten Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) und (**B**) des optischen Farbeindrucks (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) von *sym-p-bTAA 7aa*, *sym-p-sTAA 9g* und *sym-p-sbTAA 11b*.

3.3.4.5 Quantenchemische Betrachtung der *sym-p*-sbTAA 11

Für den Vergleich mit den *sym-p*-bTAA **7** und *sym-p*-sTAA **9** wurden exemplarisch für das *sym-p*-sbTAA **11b** ebenfalls TD-DFT-Rechnungen mit Gaussian 16^[355] durchgeführt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde das PBE1PBE-Funktional^[356-357] und der *Pople*-Basissatz 6-31+G**^[358] verwendet. Die Minimalstruktur von **11b** konnte eindeutig durch die analytische Frequenzanalyse (NImag=0) bestätigt werden. In Übereinstimmung mit den Absorptions- und Emissionseigenschaften in Lösung wurden die quantenchemischen Rechnungen unter Anwendung des PCM mit Dichlormethan als Dielektrikum realisiert.^[359] Die berechnete Anregungsenergie von **11b** wird jedoch im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen unterschätzt und die berechnete Emissionsenergie überschätzt (Tabelle 3-37). Die Abweichung ist, analog zu den *sym-p*-sTAA **9**, vermutlich auf die begrenzte Größe des verwendeten Basissatzes zurückzuführen. Da die *sym-p*-sbTAA **11**, verglichen mit den *sym-p*-bTAA **7**, über ein noch ausgedehnteres π -Systeme verfügen, wären für eine genauere Beschreibung ihrer elektronischen Struktur umfangreichere Basissätze erforderlich.^[388]

Tabelle 3-37: TD-DFT-Berechnungen zum UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmaximum von *sym-p*-sbTAA **11b** (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,Abs(exp)}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Abs(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag	$\lambda_{max,Em(exp)}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{max,Em(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag
11b	CN	OMe	309 (42000)	304 (0.1874) HOMO → LUMO+5 (82 %)	634	589 (0.9326) HOMO → LUMO (96 %)
				361 (1.3167) HOMO-1 → LUMO (90 %)		
				489 (0.9104) HOMO → LUMO (97 %)		
			392 (43800)			

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁷ M.

In Abbildung 3-125 (A) ist das berechnete und das experimentelle Absorptionsspektrum vom *sym-p*-sbTAA **11b** vergleichend dargestellt. Die Balken repräsentieren die berechneten Oszillatorstärken der Übergänge und veranschaulichen, dass die längstwellige Absorptionsbande, genauso wie die der *sym-p*-sTAA **9**, überwiegend aus dem HOMO→LUMO-Übergang (*S*₁^{*}-Zustand) resultiert. Bei der kurzwelligen Absorptionsbande verschmelzen mehrere Übergänge zu einer breiteren Bande. Die dominantesten Übergänge sind dabei der HOMO-1→LUMO (*S*₂^{*}-Zustand) und der HOMO→LUMO+5 (*S*₆^{*}-Zustand) (Tabelle 3-37). Abbildung 3-125 (B) veranschaulicht die besetzten und unbesetzten Molekülorbitale der dominanten Energieübergänge.

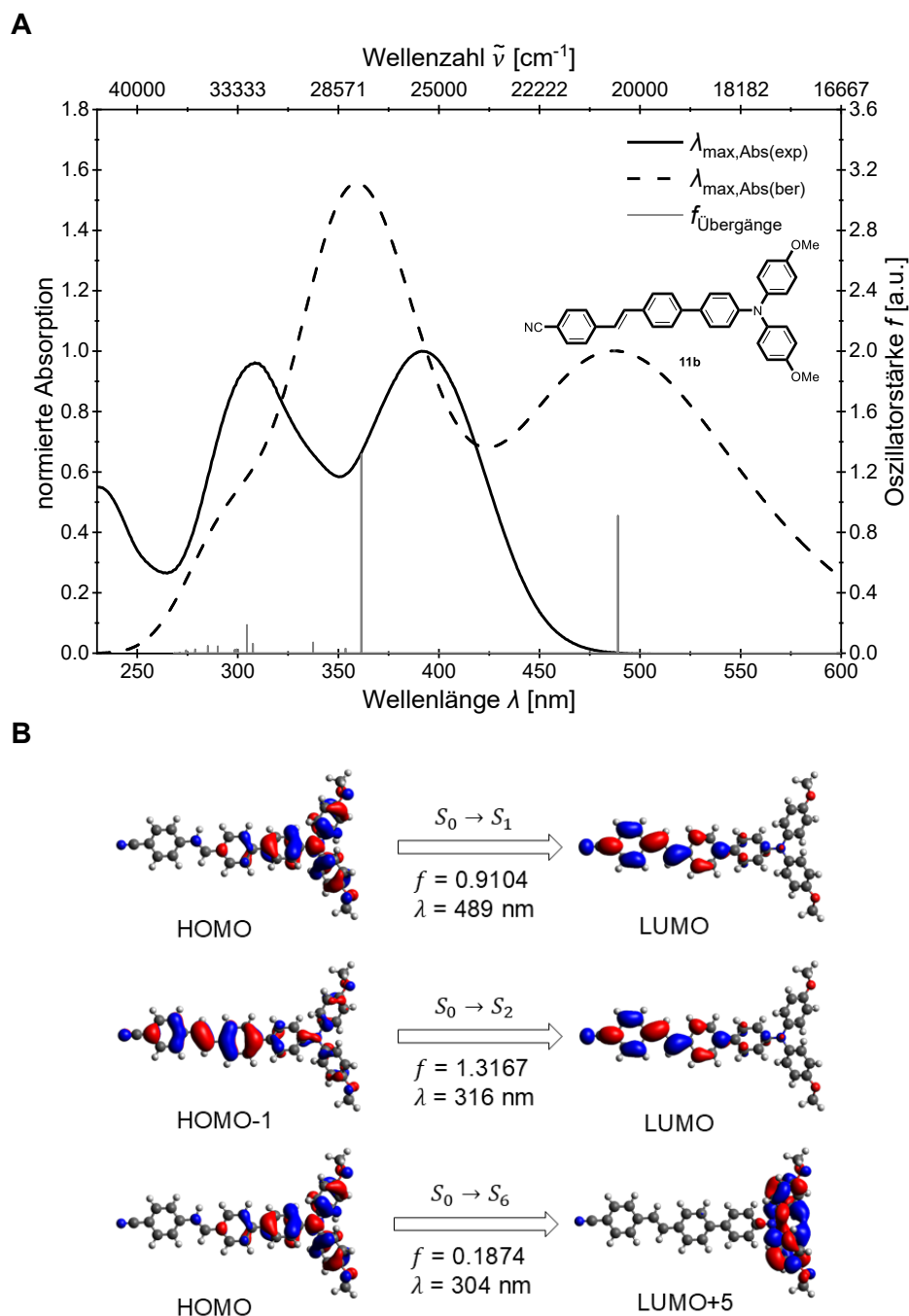


Abbildung 3-125: **(A)** Vergleich des berechneten (Gaussian 16, PBE1PBE/6 31+G**, PCM CH₂Cl₂) und experimentell bestimmten (aufgenommen in CH₂Cl₂ $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M) UV/Vis-Spektrums von *sym-p*-sbTAA **11b** mit den berechneten Oszillatorstärken als Balken. **(B)** Berechnete Molekülorbitale (Gaussian 16 PBE1PBE/6 31+G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.) von **11b** für die dominanten Energieübergänge.

Die Energie der FMO sind vergleichend für *sym-p*-bTAA **7aa**, *sym-p*-sTAA **9g** und *sym-p*-sbTAA **11b** in Abbildung 3-126 abgebildet. Die HOMO-Energien steigen mit Vergrößerung des π -Systems von -5.323 eV (**7aa**) über -5.250 eV (**9c**) auf -5.218 eV (**9h**) geringfügig an. Die Verlängerung des π -Systems beeinflusst die LUMO-Energien deutlicher, da diese von -1.782 eV (**7aa**) über -2.133 eV (**9g**) auf -2.277 eV (**11b**) sinkt. Die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO} - E_{LUMO})$ von **11b** ist entsprechend am geringsten, was mit der bathochrom verschobenen experimentell bestimmten längstwelligen Absorptionsbande übereinstimmt.

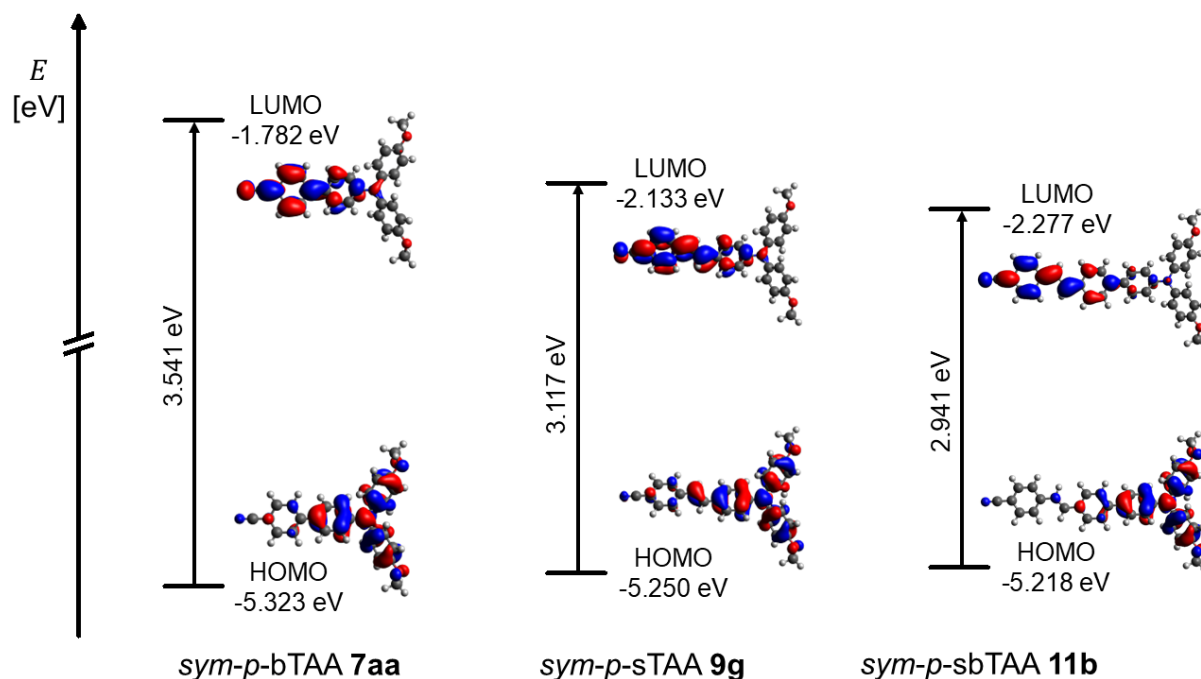


Abbildung 3-126: Kohn-Sham-FMO von *sym-p*-bTAA **7aa**, *sym-p*-sTAA **9g** und *sym-p*-sbTAA **11b** im Vergleich unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die Emission sollte sich von *sym-p*-bTAA **7aa** über *sym-p*-sTAA **9g** bis hin zu *sym-p*-sbTAA **11b** kontinuierlich bathochrom verschieben, da die LUMO-Energie mit zunehmender π -Konjugation sinkt. Dies steht im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen. Für **11b** ist darüber hinaus eine deutlich ausgeprägtere Ladungstrennung sowohl im HOMO als auch im LUMO zu erkennen. Die Koeffizientendichte des HOMOs ist dabei auf der TAA-Einheit lokalisiert (Abbildung 3-126). Die photonische Anregung bewirkt schließlich einen CT von der TAA-Einheit zur Styryleinheit beim HOMO \rightarrow LUMO-Übergang (Abbildung 3-127).

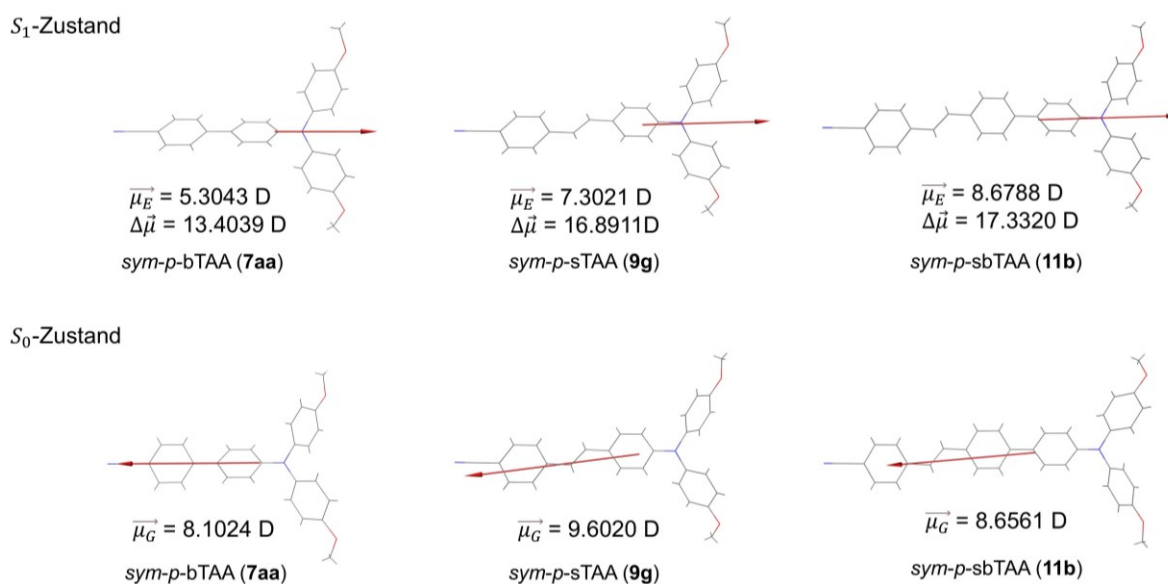


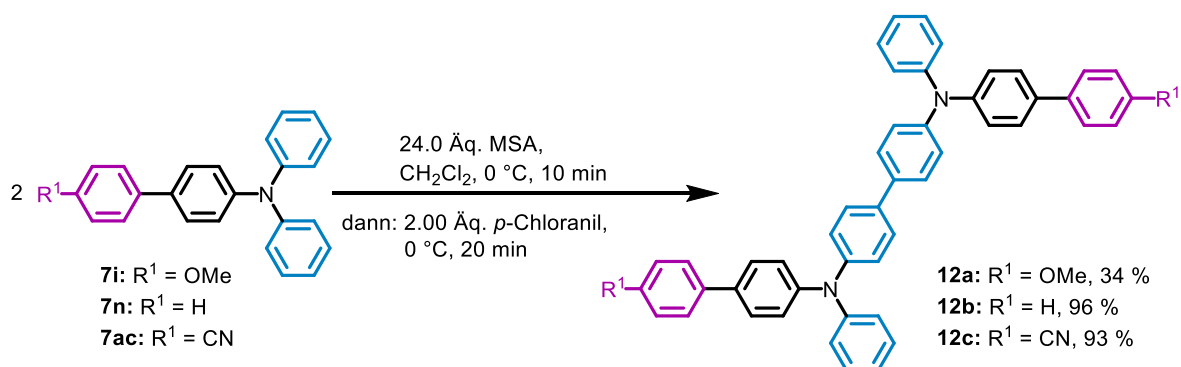
Abbildung 3-127: Grundzustandsdipolmomente $\vec{\mu}_G$, der Dipolmomente der angeregten Zustände $\vec{\mu}_E$ und der berechneten Änderungen der Dipolmomente bei den S_0 - S_1 -Übergängen $\Delta\vec{\mu}$ von *sym-p*-bTAA **7aa**, *sym-p*-sTAA **9g** und *sym-p*-sbTAA **11b** (Pfeil von negativer zu positiver Ladung, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Die stärkere Ladungstrennung im S_1 -Zustand spiegelt sich im höheren Dipolmoment des angeregten Zustands $\overline{\mu}_E$ von **11b** im Vergleich zu **7aa** und **9g** wider (Abbildung 3-127). Aus diesem Grund wäre es für zukünftige Arbeiten interessant, auch für die *sym-p*-sbTAA **11** Solvatochromiestudien durchzuführen.

3.3.5 Symmetrisch-*N,N*-*para*-biaryl-substituierte Triarylamindimere (*sym-p*-(bTAA)₂) **12**

3.3.5.1 Dimerisierungsreaktion der *sym-p*-(bTAA)₂ **12**

Das einfache TPA lässt sich unter geeigneten Bedingungen leicht dimerisieren. Dieser Prozess kann beispielsweise auch während cyclovoltammetrischer Messungen beobachtet werden (vgl. Kapitel 3.3.1.1).^[75-76] Vor diesem Hintergrund war es das Ziel, ausgewählte *sym-p*-bTAA **7** zu dimerisieren, um deren elektronische Eigenschaften mit denen der jeweiligen Monomere zu vergleichen. Tetraarylaminiaryle zählen zudem zu einer wichtigen Klasse organischer Verbindungen, die aufgrund ihres geringen Redoxpotentials als hervorragende Lochtransportmaterialien in OLEDs^[392], OSCs^[48], PSCs^[393] und verschiedenen Sensoren^[394-395] dienen. Dimerisierungsprozesse während cyclovoltammetrischer Messungen der *sym-p*-bTAA **7** ließen sich im Gegensatz zum TPA jedoch nicht beobachten, was ein Indiz für die Stabilität des *in situ* gebildeten Radikalkations ist. Es war dennoch möglich sie unter den von *S. Maddala et al.* beschriebenen Reaktionsbedingungen zu dimerisieren (Schema 3-37).^[74] Bei dieser metallfreien oxidativen Kupplungsmethode wirkt das zuvor durch MSA protonierte *p*-Chloranil als Oxidationsmittel. Die dabei gebildeten TAA-Radikalkationen dimerisieren zu einem Dikation, welches anschließend unter Protonenabgabe rearomatisiert. Das entstandene Tetrachlorhydrochinon kann danach wieder zu *p*-Chloranil zurückoxidiert werden (vgl. Kapitel 3.1.6).^[74]



Schema 3-37: Metallfreie oxidative Dimerisierung der *sym-p*-bTAA **7** nach *S. Maddala et al.* zur Darstellung von *sym-p*-(bTAA)₂ **12**.

Ein Vergleich der Ausbeuten zeigt, dass die Dimerisierung der neutralen und elektronenarmen *sym-p*-bTAA **7n** und **7ac** sehr effizient verläuft. Die Dimerisierung des elektronenreicheren *sym-p*-bTAA **7i** findet hingegen weniger effizient statt. Dies lässt sich vermutlich auf die erhöhte Stabilisierung des gebildeten Radikalkations durch die elektronenschiebenden Methoxygruppen zurückführen, wodurch dessen Reaktivität gegenüber der oxidativen Kupplung herabgesetzt wird. Dies wird durch den Vergleich der quantenchemisch berechneten Spindichteverteilung (uPBE1PBE/6-31+G**) verdeutlicht, welche die Delokalisierung des ungepaarten Elektronenspins visualisiert (Abbildung 3-128). Die Größe der Koeffizienten entspricht hierbei der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektronenspins. Bei **7i**⁺ führt die elektronenschiebende Methoxygruppe zu einer ausgeprägten Delokalisierung der Spindichte über das gesamte bTAA-Gerüst. Bei **7n**⁺ hingegen befindet sich am Phenylrest der Biaryleinheit kaum Spindichte, während bei **7ac**⁺ aufgrund der stark elektronenziehenden Cyanogruppe praktisch keine Spindichte auf der Benzonitrileinheit verbleibt. Folglich ist die Spindichte bei **7n**⁺ und **7ac**⁺ stärker auf die beiden Phenylringe am Stickstoffatom konzentriert, als bei **7i**⁺, was die höhere Reaktivität und somit effizientere Dimerisierung dieser Verbindungen erklärt.

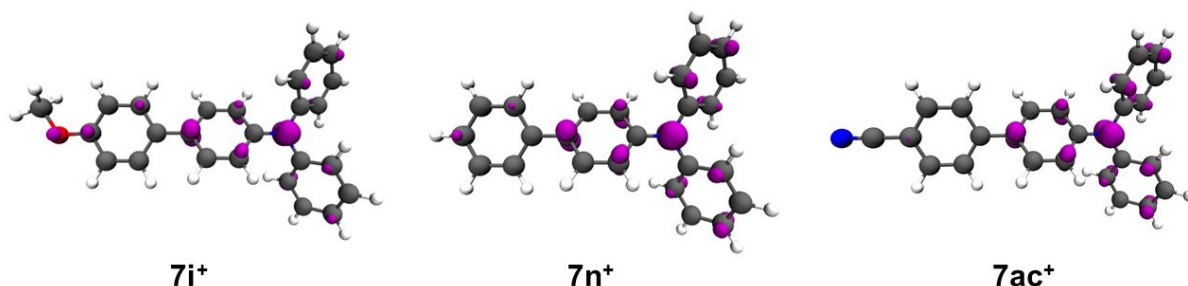
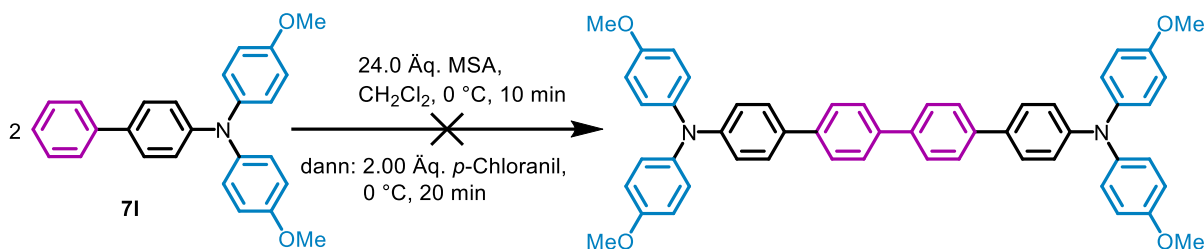


Abbildung 3-128: Spindichteverteilung der Radikalkationen **7i**⁺ (R¹ = OMe, R² = H), **7n**⁺ (R¹ = H, R² = H) und **7ac**⁺ (R¹ = CN, R² = H) (uPBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.008 a.u.).

Es lässt sich zudem beobachten, dass die Dimerisierung ausschließlich in der *para*-Position R² der am Stickstoffatom gebundenen Phenylringe erfolgt, wohingegen keine Dimerisierung in den *meta*- oder *ortho*-Positionen stattfindet, was möglicherweise auf sterische Hinderung zurückzuführen ist. Zudem zeigt die quantenchemisch berechnete Spindichteverteilung (Abbildung 3-128), dass die *para*-Position eine geringfügig höhere Spindichte aufweist als die *ortho*-Position, während in der *meta*-Position praktisch keine Spindichte vorliegt. Die *para*-Position ist daher als bevorzugtes Reaktionszentrum anzusehen. Auffällig ist, dass im Verlauf der Dimerisierung keine weiteren oligomeren Nebenprodukte gebildet werden, obwohl die verbleibende *para*-Position R² der erhaltenen *sym-p*-(bTAA)₂ **12** weiterhin unsubstituiert vorliegt und die Produkte gemäß cyclovoltammetrischen Messungen (vgl. Kapitel 3.3.5.3) sogar niedrigere Redoxpotentiale als ihre Ausgangsverbindungen **7** aufweisen. Ein

Dimerisierungsprozess an der *para*-Position R¹ fand ebenfalls nicht statt, sofern die *para*-Position R² durch eine Methoxygruppe blockiert war (Schema 3-38).



Schema 3-38: Metallfreie oxidative Dimerisierung von *sym-p*-bTAA **71** nach S. Maddala et al.

Die quantenchemisch berechnete Spindichteverteilung belegt, dass Verbindung **71**⁺ an Position R¹ keine Spindichte aufweist, was den ausgebliebenen Dimerisierungsprozess erklären könnte (Abbildung 3-129). In Abbildung 3-128 zeigt bereits das unsubstituierte Beispiel **7n**⁺ eine geringe Spindichte an R¹. Für **7o**⁺ mit einer schwach elektronenziehenden Fluorgruppe an R² lässt sich ebenfalls eine geringe Spindichte an R¹ beobachten (Abbildung 3-129). Mit abnehmendem Donorcharakter der Substituenten R² nimmt die Spindichte an R¹ entsprechend zu. In zukünftigen Arbeiten könnte daher untersucht werden, ob die Dimerisierung von *sym-p*-TAA **7o**, das an Position R² schwach elektronenziehend substituiert ist, aufgrund der erhöhten Spindichte an R¹ stattfindet. Bei **7α**⁺ handelt es sich um eine hypothetisch berechnete Verbindung, die über die etablierte MCR bislang nicht zugänglich war. Die quantenchemischen Berechnungen veranschaulichen, dass die Substitution mit der stark elektronenziehenden Cyanogruppe an R² die Spindichte an R¹ noch stärker erhöht, was möglicherweise eine Dimerisierung an dieser Position weiter begünstigen würde (Abbildung 3-129). In zukünftigen Arbeiten könnte daher eine Syntheseroute entwickelt werden, die Zugang zu **7α**⁺ eröffnet, welches sich anschließend in der Dimerisierungsreaktion einsetzen ließe.

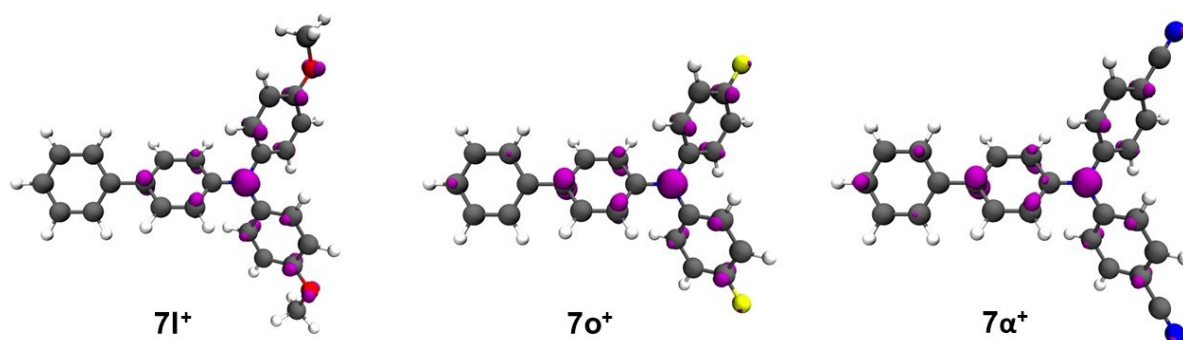


Abbildung 3-129: Spindichteverteilung der Radikalkationen **71**⁺ (R¹ = H, R² = OMe), **7o**⁺ (R¹ = H, R² = F) und **7α**⁺ (R¹ = H, R² = CN; entspricht einer hypothetisch berechneten nicht synthetisierten Verbindung) (uPBE1PBE/6-31+G^{**}, Isoflächenwert bei 0.008 a.u.).

Im Folgenden sollen die Strukturen der *sym-p*-(bTAA)₂ **12** aufgeklärt sowie deren elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden.

3.3.5.2 Strukturaufklärung der *sym-p*-(bTAA)₂ **12**

Die Strukturen der dargestellten *sym-p*-(bTAA)₂ **12** ließen sich mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. HPLC mit nachgeschalteter hochaufgelöster Massenspektrometrie eindeutig charakterisieren. Die Verbindungen verfügen aufgrund des gemeinsamen biarylsubstituierten TAA-Gerüsts über ähnliche Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum. Alle Verbindungen **12** weisen außerdem durch die Homodimersierung sowie die gleiche Arylsubstitution an den Stickstoffatomen eine Spiegelebene auf, wodurch sich die erwartete Anzahl an Signalen reduziert. Die Spiegelebene verläuft senkrecht zur Papierebene durch die Bindung zwischen den beiden Monomeren. Eine exemplarische Auswertung der NMR-Spektren erfolgt anhand der Verbindung **12c**. Zur Visualisierung der charakteristischen Signale ist das ¹H-NMR-Spektrum von **12c** in deuteriertem Aceton in Abbildung 3-130 gezeigt. In Abbildung 3-130 ist zusätzlich oben rechts das ¹H-NMR-Spektrum vom *sym-p*-bTAA **7ac** dargestellt, um einen unmittelbaren Vergleich zu ermöglichen. Die Signale von Verbindung **7ac** ließen sich mithilfe von Verbindung **7j** zuordnen (vgl. Kapitel 3.3.2.2).

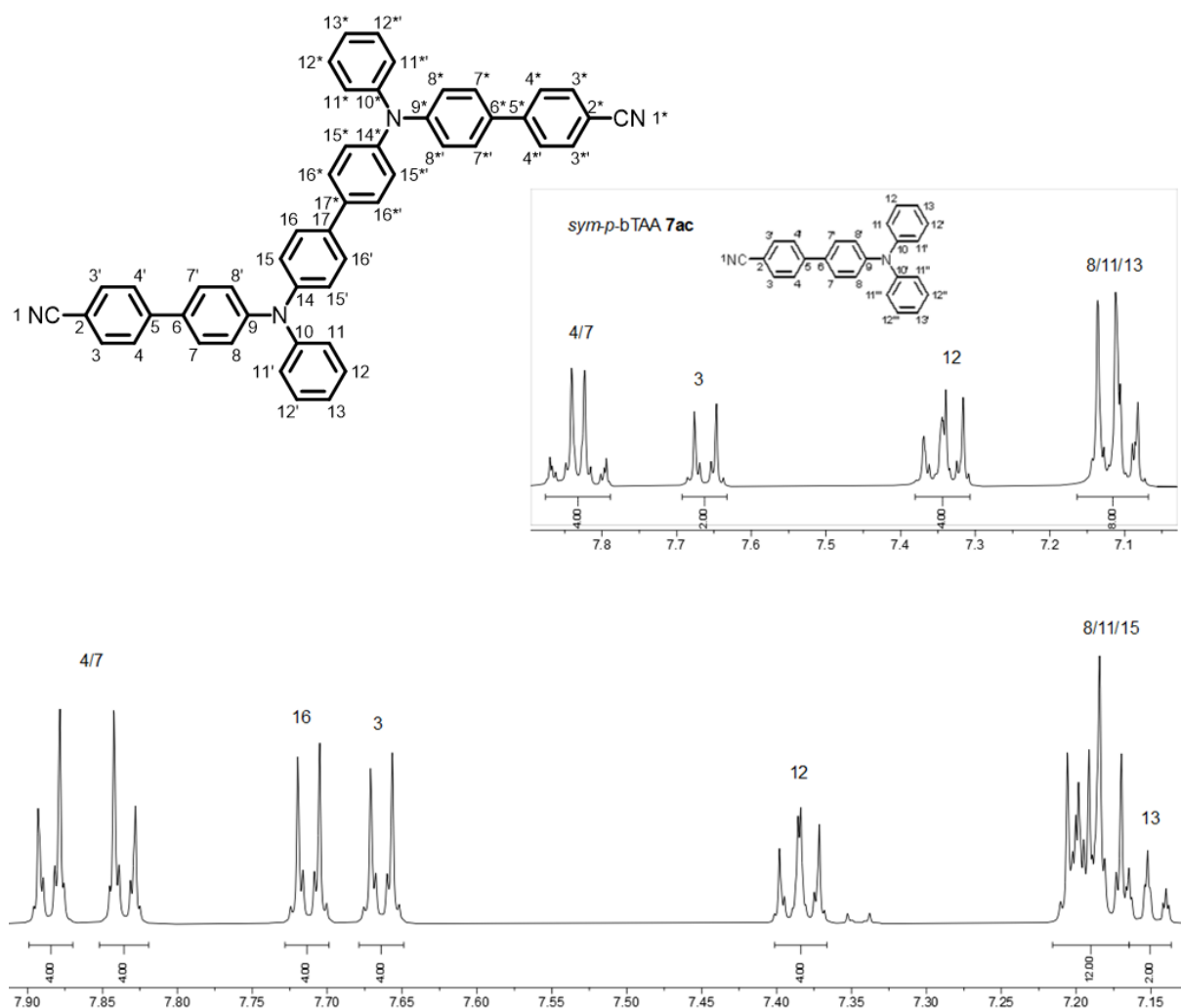


Abbildung 3-130: ¹H-NMR-Spektren von Verbindung **12c** und **7ac** (oben rechts) (Aceton-d₆, 600 MHz, 293 K).

Die zwei tieffeldverschobenen Multipletts bei δ 7.81-7.87 und δ 7.87-7.90 lassen sich den beiden Protonen H^4 und H^7 zuordnen und fallen im Vergleich zum Spektrum des Monomers **7ac** nicht zusammen. Analog zu **7ac** lassen sich auch die Multipletts für die Protonen H^3 (δ 7.63-7.69), H^8 (δ 7.17-7.21), H^{11} (δ 7.17-7.21) und H^{12} (δ 7.36-7.41) zuweisen. Das zu erwartende Signal der Protonen H^{15} , das aufgrund der Nähe zum Stickstoffatom hochfeldverschoben sein sollte, fällt bei δ 7.17-7.21 mit den Signalen der Protonen H^8 und H^{11} zusammen. Im Gegensatz zu **7ac** fällt das Signal der Protonen H^{13} nicht mit den Protonen H^8 und H^{11} zusammen, sodass sich durch die $^3J_{HH}$ -Kopplung ($^3J_{HH} = 7.3$ Hz) mit den Wasserstoffkernen H^{12} und die $^4J_{HH}$ -Kopplungen ($^4J_{HH} = 1.1$ Hz) mit den Wasserstoffkernen H^{11} ein Triplett bei δ 7.15 ergibt. Das übrige neue Multiplett bei δ 7.69-7.73 lässt sich den Protonen H^{16} zusprechen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **12c** ist in Abbildung 3-131 gezeigt und weist ebenfalls die charakteristischen Signale des biarylsubstituierten TAA-Gerüsts auf. In Abbildung 3-131 ist zusätzlich oben rechts das ^{13}C -NMR-Spektrum vom *sym-p*-bTAA **7ac** dargestellt, um einen unmittelbaren Vergleich zu ermöglichen.

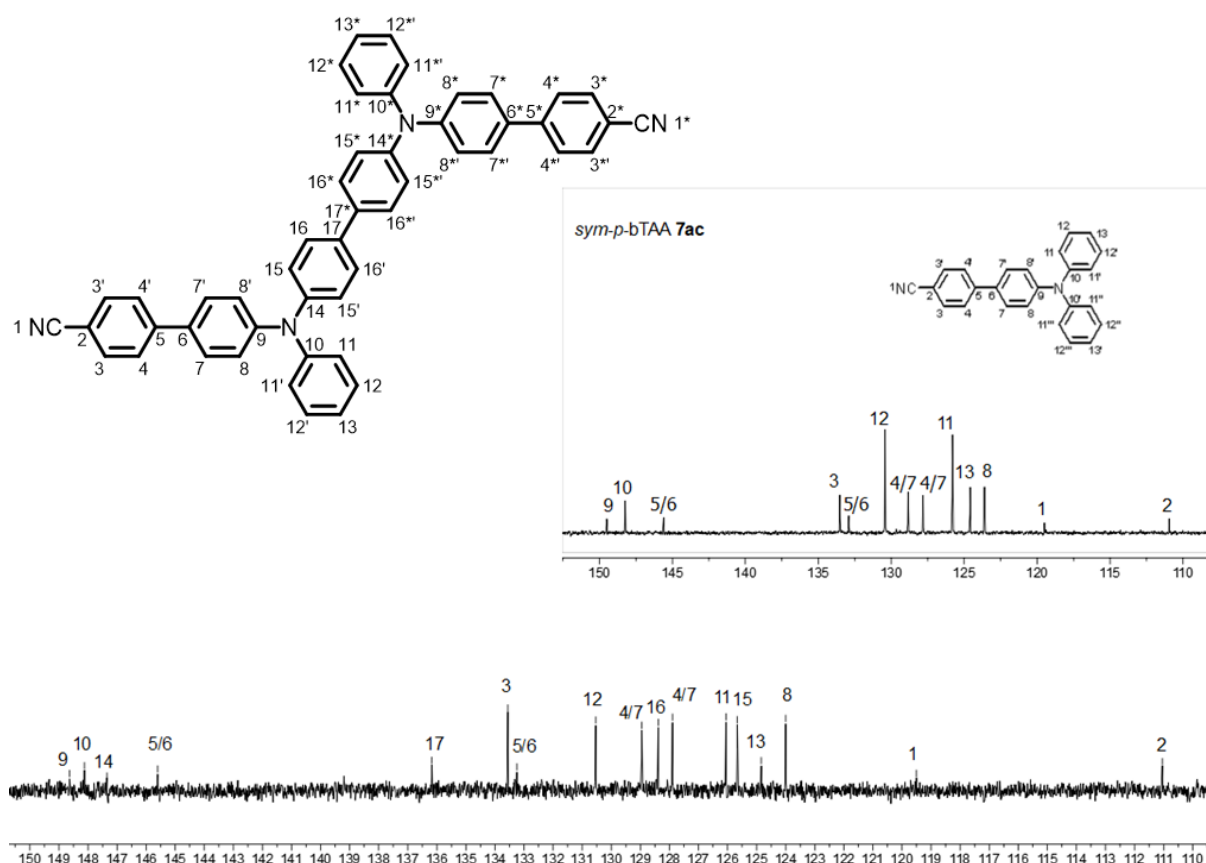


Abbildung 3-131: ^{13}C -NMR- Spektren von Verbindung **12c** und **7ac** (oben rechts) (Aceton- d_6 , 150 MHz, 293 K).

Der aromatische Bereich des ^{13}C -Spektrums zwischen δ 111.1 und δ 148.6 weist achtzehn verschiedene Signale auf, die sich mithilfe des ^{13}C -DEPT-Spektrums als acht quartäre und neun tertiäre Kohlenstoffsignale identifizieren lassen. Das hochfeldverschobene quartäre

Kohlenstoffsignal bei δ 111.1 lässt sich analog zu Verbindung **7ac** dem Kohlenstoffkern C² zuordnen, dessen Hochfeldverschiebung die direkte Nachbarschaft zur Cyanogruppe bedingt. Das ebenfalls hochfeldverschobene Signal bei δ 119.5 lässt sich genauso wie bei **7ac** dem Kohlenstoffkern der Cyanogruppe zuweisen. Die restlichen Signale der quartären Kohlenstoffkerne sind tieffeldverschoben. Hierbei lassen sich mithilfe von **7ac** die Kohlenstoffkerne C⁵ (δ 133.3/ δ 145.6), C⁶ (δ 133.3/ δ 145.6), C⁹ (δ 148.6) und C¹⁰ (δ 148.1) zuordnen. Im Vergleich zu **7ac** treten zwei neue quartäre Kohlenstoffsignale auf, von denen das tieffeldverschobene Signal bei δ 147.4 aufgrund der Nähe (*ipso*) zum Stickstoffatom den Kohlenstoffkernen C¹⁴ zugesprochen werden kann. Das übrige quartäre Kohlenstoffsignal bei δ 136.2 lässt sich folglich den Kohlenstoffkernen C¹⁷ zuordnen.

Die tertiären Kohlenstoffkerne C³ (δ 133.6), C⁴ (δ 127.9/ δ 129.0), C⁷ (δ 127.9/ δ 129.0), C⁸ (δ 124.0), C¹¹ (δ 126.1), C¹² (δ 130.5) und C¹³ (δ 124.8) können analog zu **7ac** zugeordnet werden. Auffällig bei den Signalen der Kohlenstoffkerne C¹², C¹¹ und C¹³ ist die abnehmende Intensität im Vergleich zu den Signalen bei **7ac**, was durch die Dimerisierung und die damit abnehmende chemische Äquivalenz von Kohlenstoffen bedingt ist. Das neue Signal im Vergleich zum ¹³C-NMR-Spektrum von **7ac** bei δ 125.7 lässt sich aufgrund der Nähe zum Stickstoffatom den Kohlenstoffkernen C¹⁵ zuordnen, da es hochfeldverschoben ist. Das ebenfalls neue Signal bei δ 128.4 kann schließlich dem Kohlenstoffkern C¹⁶ zugewiesen werden.

3.3.5.3 Elektrochemische Eigenschaften der *sym-p*-(bTAA)₂ **12**

Die elektrochemischen Eigenschaften der *sym-p*-(bTAA)₂ **12** galt es ebenfalls experimentell durch cyclovoltammetrische Messungen zu untersuchen. Die erhaltenen Messgrößen sowie die daraus abgeleitete Semichinonbildungskonstante K_{SEM} der *sym-p*-(bTAA)₂ **12** sind in Tabelle 3-38 zusammengefasst. Die Cyclovoltammogramme zeigen innerhalb des lösungsmittelbedingten Messfensters bis zu zwei Redoxprozesse mit jeweils einem Ein-Elektronenübergang (Abbildung 3-132, **A**), welche die Bedingung der chemischen Reversibilität ($I_{pa}/I_{pk} = 1$) erfüllen. Alle gemessenen Redoxpotentiale wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Reversibilität untersucht (vgl. Kapitel 3.2.2). Demzufolge kann bei den untersuchten Redoxpotentialen neben einer chemischen auch von einer elektrochemischen Reversibilität (*Nernst*-Verhalten) ausgegangen werden. Die Verbindungen lassen sich, analog zu ihren Monomeren *sym-p*-bTAA **7i**, **7n** und **7ac**, als mehrstufige Redoxsysteme nach *Wurster*-Typ klassifizieren.

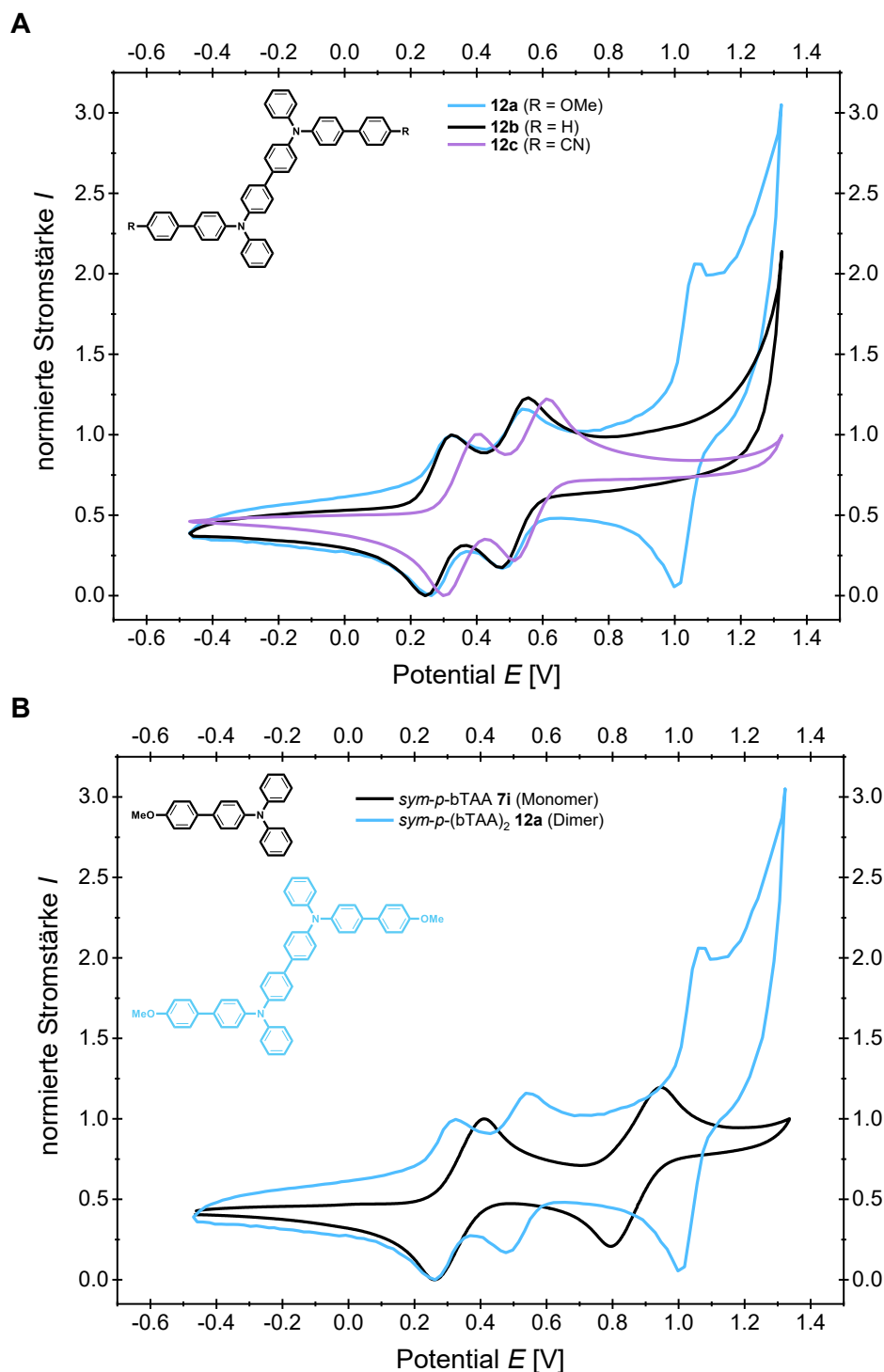


Abbildung 3-132: **(A)** Normierte Cyclovoltammogramme der *sym-p*-(bTAA)₂ **12a**, **12b** und **12c** mit einer unterschiedlich substituierten Biaryleinheit und **(B)** normierte Cyclovoltammogramme des *sym-p*-(bTAA)₂ **12a** im Vergleich zum Monomer *sym-p*-bTAA **7i** (aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆], ν = 0.1 V/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp*)₂Fe]/[(Cp*)₂Fe]⁺: E₀^{0/+1} = -0.54 V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: E₀^{0/+1} = 0.00 V)).

Das erste Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ der *sym-p*-(bTAA)₂ **12** erscheint zwischen 0.28 und 0.36 V, das zweite Halbstufenpotential $E_0^{+1/+2}$ zwischen 0.51 und 0.56 V (Tabelle 3-38). Das erste Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ der *sym-p*-bTAA **7i**, **7n** und **7ac** mit analogem Substitutionsmuster liegt zwischen diesen beiden Redoxprozessen (vgl. Tabelle 3-2, Kapitel

3.3.2.3 und Abbildung 3-132, **B**). Dies deutet darauf hin, dass die Redoxreaktionen an den beiden Stickstoffatomen nicht simultan, sondern sequenziell ablaufen. Das durch die Dimerisierung vergrößerte π -System der *sym-p*-(bTAA)₂ **12** ermöglicht eine effektivere Delokalisierung der positiven Ladung im entstehenden Radikalkation. Dies erleichtert vermutlich die erste Oxidation an einem der Stickstoffatome und führt im Vergleich zu den *sym-p*-bTAA **7** zu einem niedrigeren ersten Redoxpotential. Die anschließende Oxidation am zweiten Stickstoffatom erfolgt bei einem etwas höheren Redoxpotential, da die bereits vorhandene positive Ladung eine erhöhte Coulomb-Abstoßung bewirkt und die bereits verringerte Elektronendichte das Entfernen eines weiteren Elektrons energetisch erschwert.^[396]

Tabelle 3-38: Ausgewählte elektrochemische Eigenschaften (erstes und zweites Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ bzw. $E_0^{+1/+2}$ sowie Semichinonbildungskonstante K_{SEM}) der *sym-p*-(bTAA)₂ **12**.

Verbindung	R	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]	$E_0^{+3/+4}$ [V] ^[a]	K_{SEM} ^[b]
12a	OMe	0.29	0.51	1.03	$6.84 \cdot 10^3$
12b	H	0.28	0.51	-	$8.47 \cdot 10^3$
12c	CN	0.36	0.56	-	$2.54 \cdot 10^3$

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆], Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz-, Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp*)₂Fe]/[(Cp*)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V), Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei $\nu = 0.10$ V/s, 0.25 V/s, 0.50 V/s und 1.0 V/s mit $E_0 = \frac{(E_{pa} - E_{pc})}{2}$. ^[b] Semichinonbildungskonstante K_{SEM} . ^[c] Außerhalb des Messbereichs von CH₂Cl₂.

Für die Verbindung **12a** tritt zudem ein drittes Halbstufenpotential $E_0^{+3/+4}$ bei 1.03 V auf, das vermutlich mit einem zweiten Redoxprozess an einem der Stickstoffatome verbunden ist. Dieses Potential liegt etwas höher als das zweite Redoxpotential des Monomers **7i** (Abbildung 3-132), da hier kein Dikation, sondern das energetisch ungünstigere Tetrakation entsteht. Aus Tabelle 3-38 geht außerdem hervor, dass die ersten Redoxpotentiale von **12a** und **12b** vergleichbar sind. Die Redoxpotentiale des Dimers **12c** sind dagegen anodisch verschoben, was darauf hindeutet, dass die stark elektronenziehenden Cyanogruppen die Bildung des Radikalkations destabilisieren, die Elektronendichte verringern und den Oxidationsprozess erschweren.^[334]

3.3.5.4 Photophysikalische Eigenschaften der *sym-p*-(bTAA)₂ **12**

Neben dem Grundzustand der neuartigen *sym-p*-(bTAA)₂ **12** galt es auch die angeregten Zustände mittels stationärer UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie zu betrachten. Es ließen sich die jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die damit verbundenen molaren Absorptionskoeffizienten ϵ , die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ sowie die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F bestimmen (Tabelle 3-39).

Tabelle 3-39: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ und im Festkörper $\lambda_{max,Em(s)}$ mit absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) der *sym-p*-(bTAA)₂ **12**.

Verbindung	R	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c] / $\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]	$\lambda_{max,Em(s)}$ [nm] ^[e] (Φ_F) ^[f]
12a	OMe	247 (42600), 333 (75000), 367 (sh, 68800)	417 (0.59)/3200	436 (0.05)
12b	H	239 (56100), 333 (81000) 363 (sh, 80600)	414 (0.57)/3400	496 (0.04)
12c	CN	245 (37700), 331 (sh, 38300), 376 (60800)	531 (0.21)/7700	524 (0.04)

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$. ^[e] Aufgenommen bei $T = 293$ K. ^[f] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen bei $T = 293$ K.

Die Absorptionsspektren der *sym-p*-(bTAA)₂ **12** in Dichlormethan zeigen zwei Absorptionsbanden im UV-Bereich zwischen 239 und 247 nm sowie zwischen 331 und 376 nm, bei denen die längstwellige Absorptionsbande eine Schulter aufweist (Abbildung 3-133). In Dichlormethan gelöst erscheinen alle *sym-p*-(bTAA)₂ **12** farblos. Die längstwelligsten Absorptionsmaxima sind im Gegensatz zu denen ihrer Monomere *sym-p*-bTAA **7** mit analogem Substitutionsmuster bathochrom verschoben (Abbildung 3-134). Die Dimerisierung führt daher vermutlich zu einer Annäherung der Energieniveaus von HOMO und LUMO. Die molaren Absorptionskoeffizienten ϵ befinden sich im Bereich von 37700 bis 81000 M⁻¹ cm⁻¹ und liegen höher als die ihrer Monomere *sym-p*-bTAA **7**.

In Abhängigkeit vom Substituenten decken die *para*-substituierten Dimere **12** zudem bei photonischer Anregung mit Maxima in ihren Fluoreszenzspektren zwischen 414 und 513 nm den blauen bis grünen Spektralbereich ab (Abbildung 3-133).

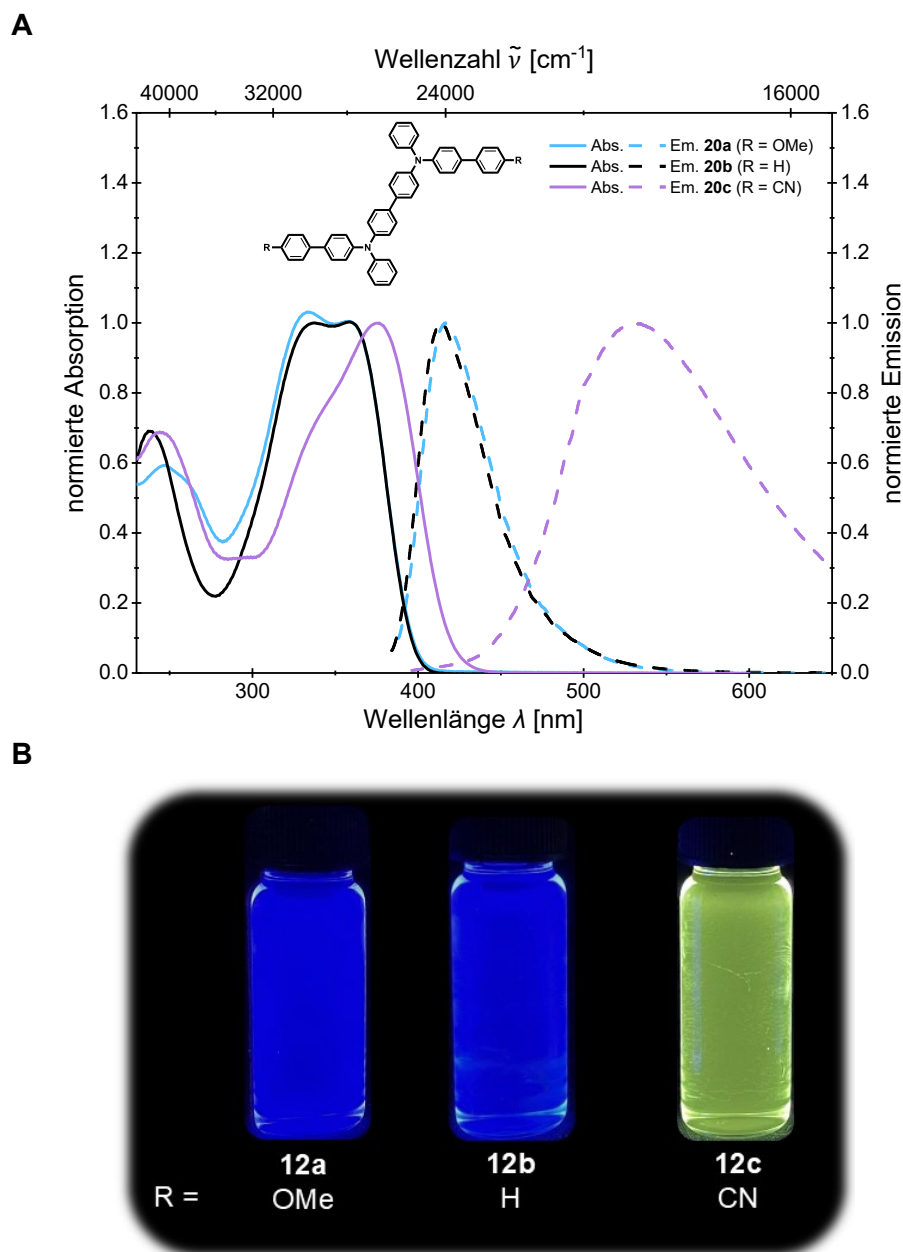


Abbildung 3-133: Vergleich (**A**) der normierten Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) und (**B**) des optischen Farbeindrucks (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) von *sym-p*-(bTAA)₂ **12a–c**.

Das Emissionsmaximum von *sym-p*-(bTAA)₂ **12c** ist im Gegensatz zu **12a** und **12b** deutlich bathochrom verschoben. Die *sym-p*-(bTAA)₂ **12** emittieren darüber hinaus im festen Zustand mit Emissionsmaxima zwischen 436 und 524 nm. Die Emissionsmaxima in Lösung sind im Gegensatz zu denen der Monomere **7** mit analogem Substitutionsmuster bathochrom verschoben (Abbildung 3-134). Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F erreicht Werte bis zu 59 % in Dichlormethan und 5 % im Festkörper und liegt damit für **12a** und **12b** in einer ähnlichen Größenordnung wie die ihrer Monomere **7i** und **7n** mit gleichem Substitutionsmuster (Tabelle 3-39). Die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F von **12c** ist sowohl in Lösung als auch im Festkörper deutlich kleiner als die des Monomers **7ac**.

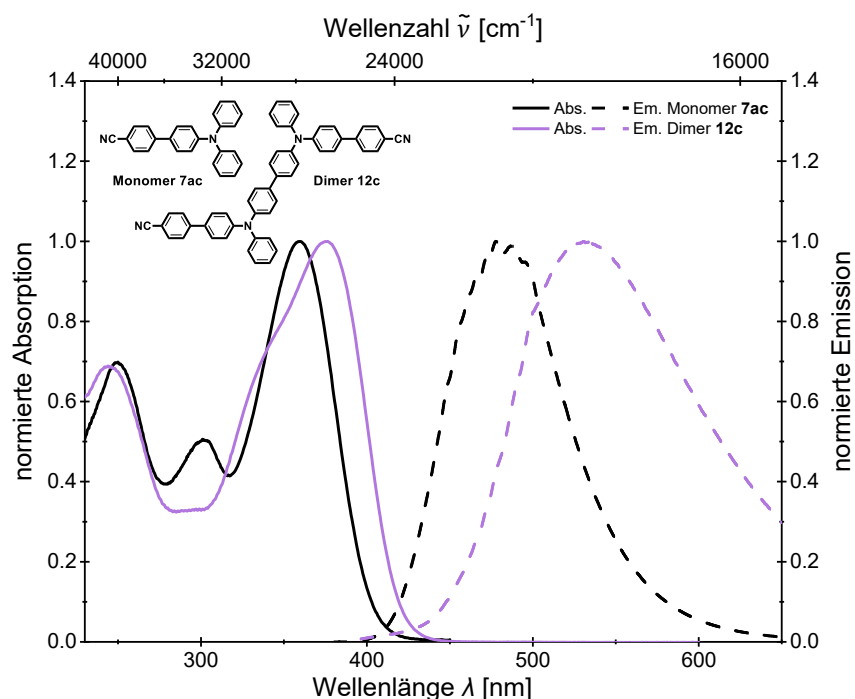
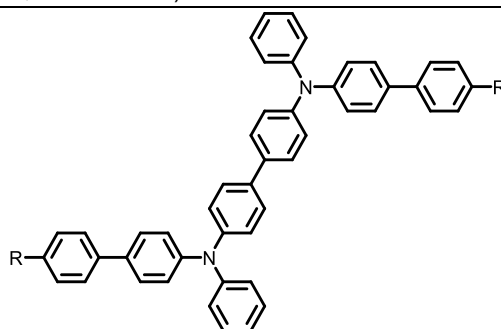


Abbildung 3-134: Vergleich der normierten Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) von *sym-p*-bTAA **7ac** und *sym-p*-(bTAA)₂ **12c**.

3.3.5.5 Quantenchemische Betrachtung der *sym-p*-(bTAA)₂ **12**

Für den Vergleich mit den Monomeren *sym-p*-bTAA **7** wurden für die Dimere **12** ebenfalls TD-DFT-Rechnungen mit Gaussian 16^[355] durchgeführt (Tabelle 3-40). Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde das PBE1PBE-Funktional^[356-357] und der *Pople*-Basissatz 6-31+G**^[358] verwendet. Die Minimalstrukturen von allen Dimeren **12** konnten eindeutig durch die analytische Frequenzanalyse ($\text{NImag}=0$) bestätigt werden. In Übereinstimmung mit den Absorptions- und Emissionseigenschaften in Lösung wurden die quantenchemischen Rechnungen unter Anwendung des PCM mit Dichlormethan als Dielektrikum realisiert.^[359] Sowohl die berechnete Anregungsenergie als auch die Emissionsenergien der Dimere **12** werden im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen unterschätzt (Tabelle 3-40).

In Abbildung 3-135 (A) ist das berechnete und das experimentelle Absorptionsspektrum vom *sym-p*-(bTAA)₂ **12b** vergleichend dargestellt. Die Rechnungen sagen nur ein Maximum voraus mit einer kleinen Schulter bei 301 nm. Die Balken repräsentieren die berechneten Oszillatorstärken der Übergänge und veranschaulichen, dass die längstwellige Absorptionsbande aus der Verschmelzung von zwei Übergängen, dem HOMO→LUMO-Übergang (S_1^* -Zustands) und dem HOMO→LUMO+1-Übergang (S_2^* -Zustand), resultiert.

Tabelle 3-40: TD-DFT-Berechnungen zum UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmaximum von *sym-p*-(bTAA)₂ **12** (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).


Verbindung	R	$\lambda_{max,Abs(exp)}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Abs(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag	$\lambda_{max,Em(exp)}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{max,Em(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag
12a	OMe	247 (42600)	298 (0.1174) HOMO-1 → LUMO+2 (41 %)	417	450 (1.5601) HOMO → LUMO (94 %)
		333 (75000)	339 (1.449) HOMO → LUMO+4 (75 %) 346 (0.7440) HOMO → LUMO+1 (61 %)		
		367 (sh, 68800)	383 (1.3952) HOMO → LUMO (94 %)		
		239 (56100)	301 (0.1558) HOMO-1 → LUMO+2 (51 %)		
12b	H	333 (81000)	340 (0.1752) HOMO → LUMO+2 (55 %) 350 (0.7228) HOMO → LUMO+1 (70 %)	414	447(1.5707) HOMO → LUMO (92 %)
		363 (sh, 60800)	384 (1.3416) HOMO → LUMO (93 %)		
		245 (37700)	319 (0.1094) HOMO-1 → LUMO+2 (81 %)		
		331 (sh, 38300)	350 (0.1772) HOMO-1 → LUMO+1 (75 %) 355 (0.4702) HOMO → LUMO+2 (81 %) 357 (0.1461) HOMO-1 → LUMO (82 %)		
12c	CN	376 (60800)	403 (0.7113) HOMO → LUMO+1 (85 %) 420 (0.9938) HOMO → LUMO (85 %)	531	521 (0.5967) HOMO → LUMO (84 %)

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁷ M.

Abbildung 3-135 (**B**) veranschaulicht die besetzten und unbesetzten Molekülorbitale der dominanten Energieübergänge. Die TD-DFT-Berechnungen aller Dimere **12** ergaben, dass sich die angeregten Zustände, anders als die ihrer Monomere **7**, jeweils aus mehreren Orbitalpaaren zusammensetzen. Dies könnte auf eine Kopplung der elektronischen Zustände der beiden Monomereinheiten im Dimer zurückzuführen sein, wodurch die angeregten Zustände eine Mischung mehrerer Übergänge sind.^[397] In zukünftigen Arbeiten könnten daher die NTO berechnet werden, um den Charakter der angeregten Zustände noch genauer zu analysieren.^[360]

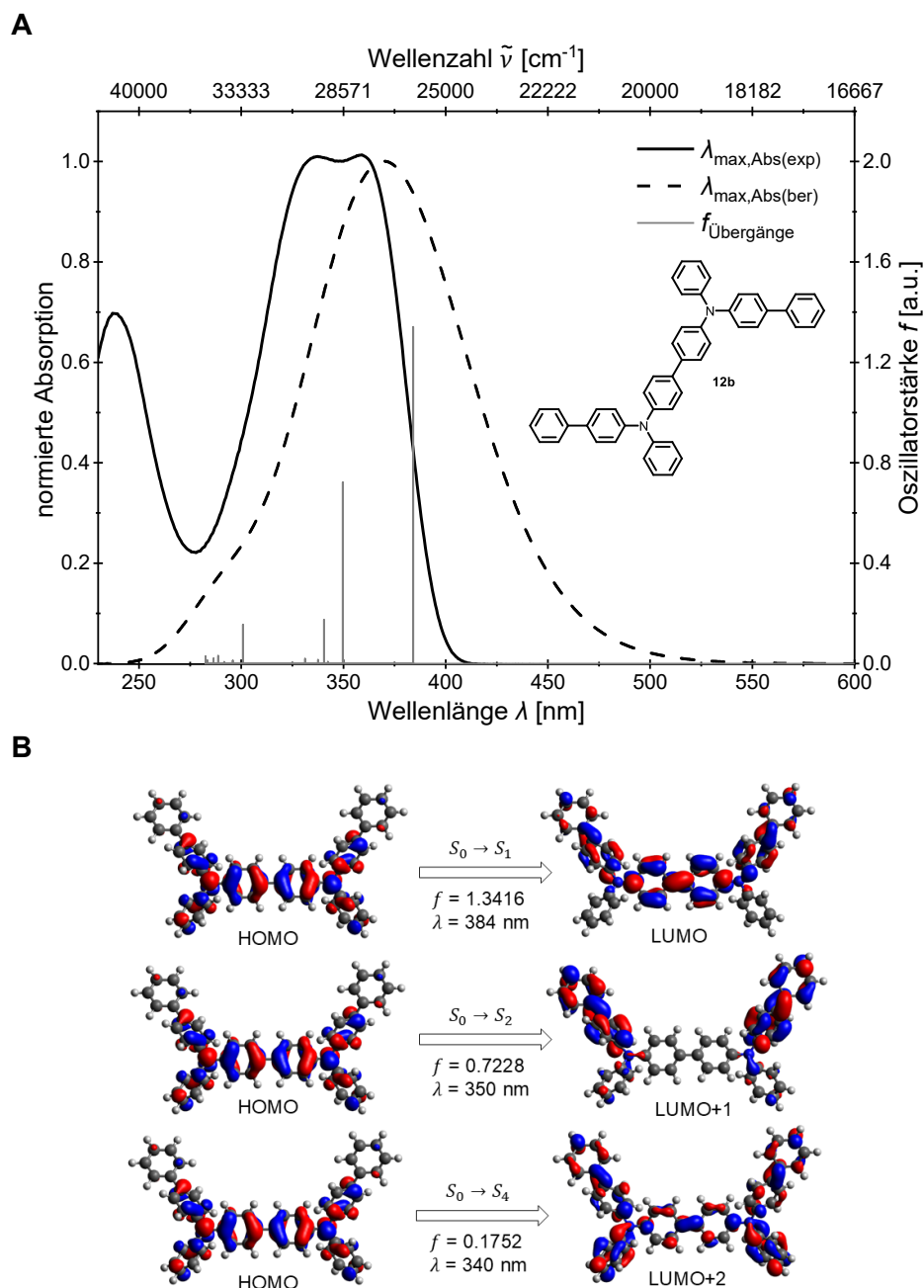


Abbildung 3-135: **(A)** Vergleich des berechneten (Gaussian 16, PBE1PBE/6 31+G**, PCM CH₂Cl₂) und experimentell bestimmten (aufgenommen in CH₂Cl₂ $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M) UV/Vis-Spektrums von *sym-p*-(bTAA)₂ **12b** mit den berechneten Oszillatorstärken als Balken. **(B)** Berechnete Molekülorbitale (Gaussian 16, PBE1PBE/6 31+G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.) von **12b** für die dominanten Energieübergänge.

Die Energien der FMO für die *sym-p*-(bTAA)₂ **12** sind vergleichend in Abbildung 3-136 visualisiert. Mit abnehmender Donorstärke sinkt die HOMO-Energie von -5.214 eV (**12a**) über -5.276 eV (**12v**) auf -5.389 eV (**12c**). Dieser Effekt ist noch ausgeprägter für die LUMO-Energien, die von -1.255 eV (**12a**) über -1.325 eV (**12b**) auf -1.893 eV (**12c**) sinken. Die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO} - E_{LUMO})$ von **12c** ist entsprechend am geringsten, was mit der bathochrom verschobenen experimentell bestimmten längstwelligsten Absorptionsbande übereinstimmt. Die Koeffizientendichten der HOMO sind hauptsächlich auf dem Bis(triarylamin)teil lokalisiert, der die beiden Monomereinheiten miteinander verbindet. Die

photonische Anregung bewirkt für **12a** einen leichten CT zu den Phenylresten an den Stickstoffen der TAA-Teile. Bei Verbindung **12b** kehrt sich dieser Trend nahezu um, da die Elektronendichte des HOMO stärker auf den Phenylresten der Stickstoffatome des Bis(triarylamin)teils liegt und durch die photonische Anregung auf die äußeren Biaryleinheiten verschoben wird. Für Verbindung **12c** ist der CT auf die äußeren Biaryleinheiten deutlich ausgeprägter, sodass der Bis(triarylamin)teil kaum noch Elektronendichte trägt. Die unterschiedlichen Substituenten verändern folglich die Elektronenverteilung der LUMO im Gegensatz zu ihren Monomeren erheblich, was auch Einfluss auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften nimmt. Für **12c** bewirkt der Cyanoest eine starke Ladungstrennung, wodurch das LUMO energetisch stabilisiert wird und tiefer liegt als das von **12a** und **12b**. Dies erklärt möglicherweise auch die stark bathochrom verschobene berechnete sowie experimentell bestimmte Emissionsbande von **12c** im Vergleich zu **12a** und **12b** (Tabelle 3-40).

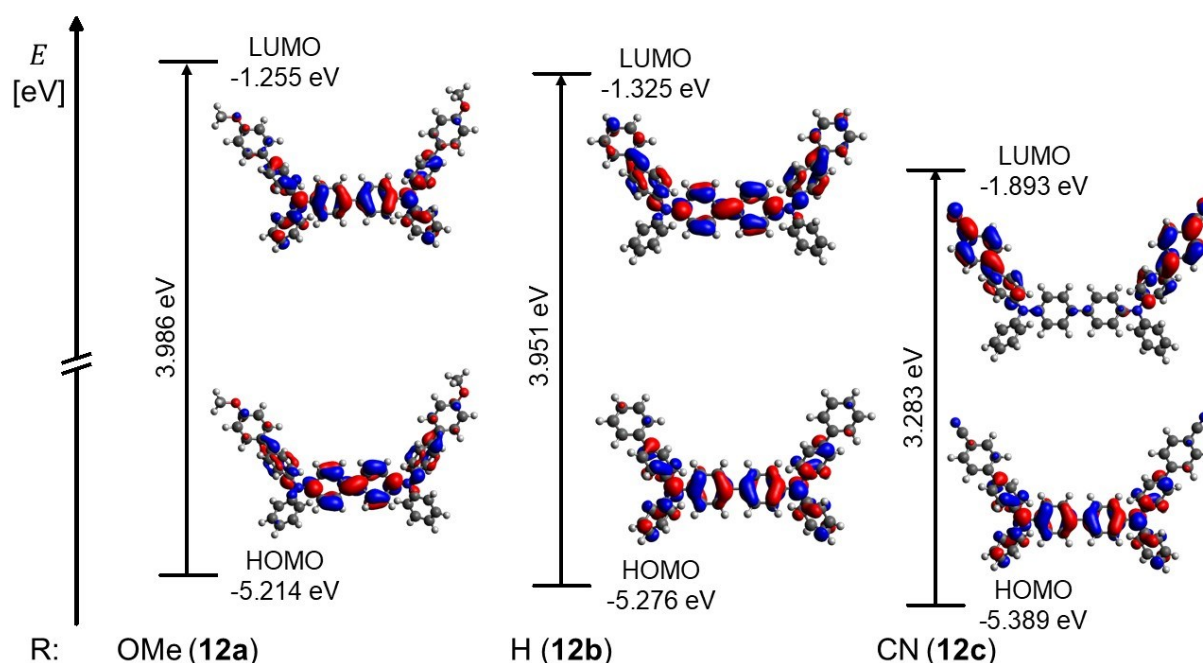


Abbildung 3-136: Kohn-Sham-FMO der *sym-p*-(bTAA)₂ **12** im Vergleich unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die Energie der FMO des Monomeres *sym-p*-bTAA **7n** und des Dimers *sym-p*-(bTAA)₂ **12b** sind vergleichend in Abbildung 3-137 veranschaulicht. Die HOMO-Energie des Dimers **12b** (-5.276 eV) liegt etwas höher als die des Monomers **7n** (-5.483 eV). Im Gegensatz dazu liegt die LUMO-Energie des Dimers **12b** (-1.325 eV) unter der des Monomers **7n** (-1.123 eV). Bei den Dimeren **12a** und **12c** lässt sich ein vergleichbares Verhalten beobachten. Die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO} - E_{LUMO})$ der Dimere ist entsprechend kleiner als die der Monomere. Dies erklärt die im Vergleich zu den Monomeren bathochrom verschobenen experimentell bestimmten längstwelligen Absorptionsbanden und Emissionsbanden der Dimere.

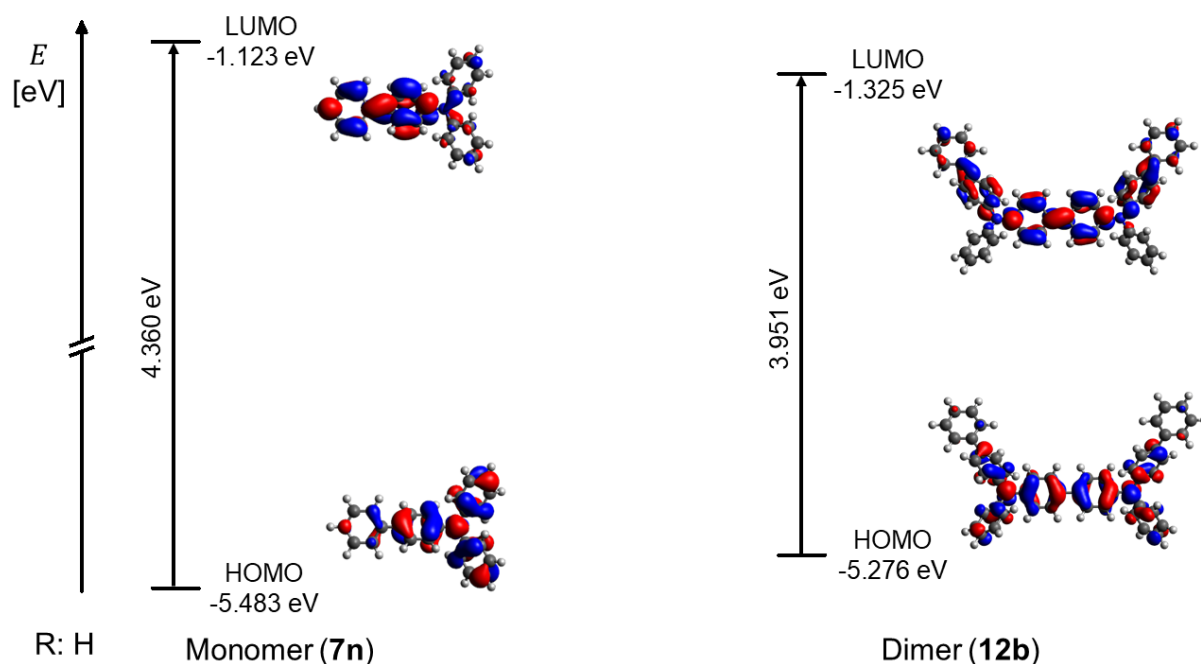


Abbildung 3-137: Kohn-Sham-FMO vom Monomer *sym-p*-bTAA **7n** und vom Dimer *sym-p*-(bTAA)₂ **12b** im Vergleich unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Für das Monomer **7ac** mit der Cyanogruppe bewirkt die photonische Anregung genauso wie für das Dimer **12c** eine CT auf die Biaryleinheit. Die Ladungstrennung ist bei **12c** aufgrund der symmetrischen Dimerisierung jedoch ausgeglichen, weshalb die Änderung des Dipolmoments beim S_0 - S_1 -Übergang $\Delta\vec{\mu}$ deutlich kleiner ist als die von **7ac** (Abbildung 3-138). *M. Humbert-Droz et al.* stellten einen Zusammenhang zwischen der Änderung des Dipolmoments beim S_0 - S_1 -Übergang $\Delta\vec{\mu}$ und der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F fest. Je größer die Änderung des Dipolmoments $\Delta\vec{\mu}$, desto höher die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F .^[398] Dieser Zusammenhang könnte die geringere Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F vom Dimer **12c** im Vergleich zu seinem Monomer **7ac** erklären. Die geringe Φ_F für **12c** im Vergleich zu **7ac** ist möglicherweise auch darauf zurückzuführen, dass die berechnete Emission des HOMO→LUMO-Übergangs von **12c** eine geringere Oszillatorstärke aufweist, wodurch der Übergang nur schwach erlaubt ist und eine entsprechend niedrigere Φ_F bedingt. Für die Dimere **12a** und **12b** ist die Änderung des Dipolmoments beim S_0 - S_1 -Übergang $\Delta\vec{\mu}$ nur geringfügig kleiner und die berechneten Oszillatorstärken des HOMO→LUMO-Übergangs größer als die ihrer Monomere **7i** und **7n** (vgl. Tabelle 3-16 und Abbildung 3-71, Kapitel 3.3.2.5). Dies erklärt vermutlich, weshalb die experimentellen Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F von **12a** und **12b** in einer ähnlichen Größenordnung wie die ihrer Monomere liegen.

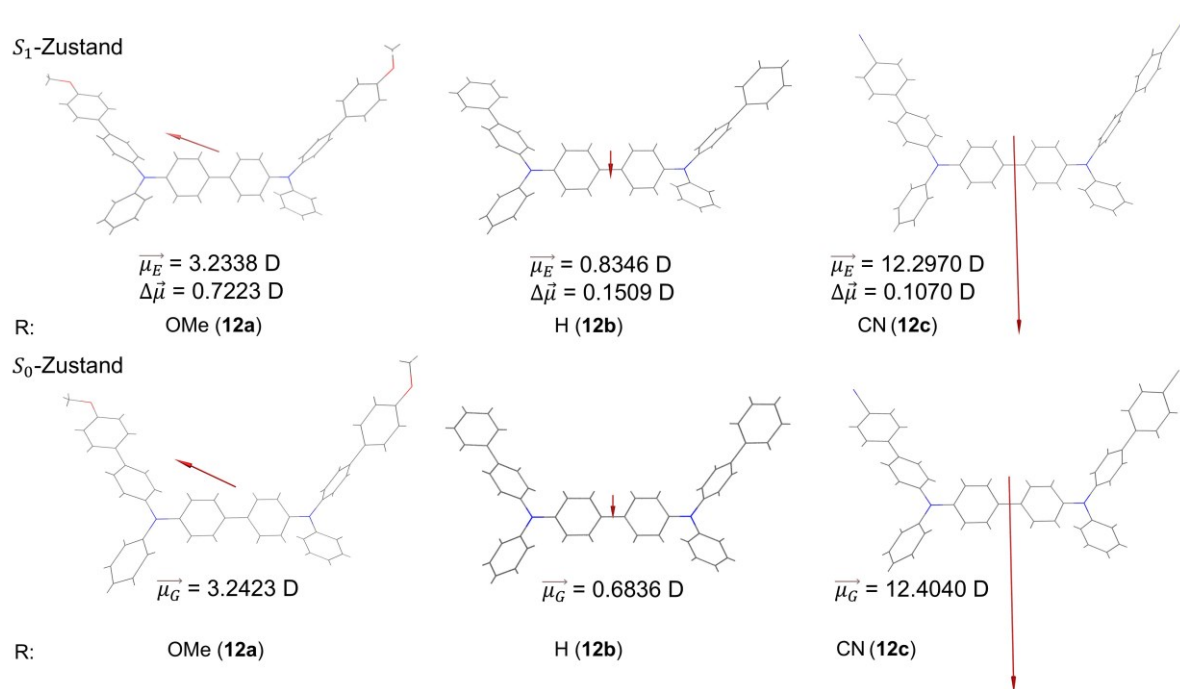


Abbildung 3-138: Grundzustandsdipolmomente $\vec{\mu}_G$, Dipolmomente der angeregten Zustände $\vec{\mu}_E$ und die berechneten Änderungen der Dipolmomente bei den *S*₀-*S*₁-Übergängen $\Delta\vec{\mu}$ der *sym-p*-(bTAA)₂ **12** (Pfeil von positiver zu negativer Ladung, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

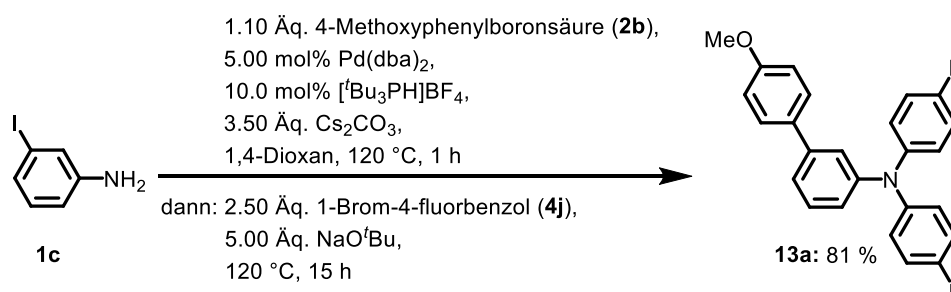
3.3.6 Symmetrisch-*N,N*-*meta*-biaryl-substituierte Triarylamine (*sym-m*-bTAA) **13**

3.3.6.1 *Pseudo*-Vierkomponentensynthese von *sym-m*-bTAA **13**

Um die Positionseffekte der Biaryleinheit auf die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften zu untersuchen, sollten neben den *sym-p*-bTAA **7**, auch symmetrisch-*N,N*-*meta*-biaryl-substituierte Triarylamine (*sym-m*-bTAA) **13** dargestellt werden. Darüber hinaus galt es zu eruieren, ob sich *meta*-substituierte Verbindungen ebenso effizient über die etablierte SBH-Sequenz synthetisieren lassen wie die *sym-p*-bTAA **7** oder ob die veränderte, elektronische Struktur zu Einschränkungen in Selektivität und Reaktivität führen könnte.

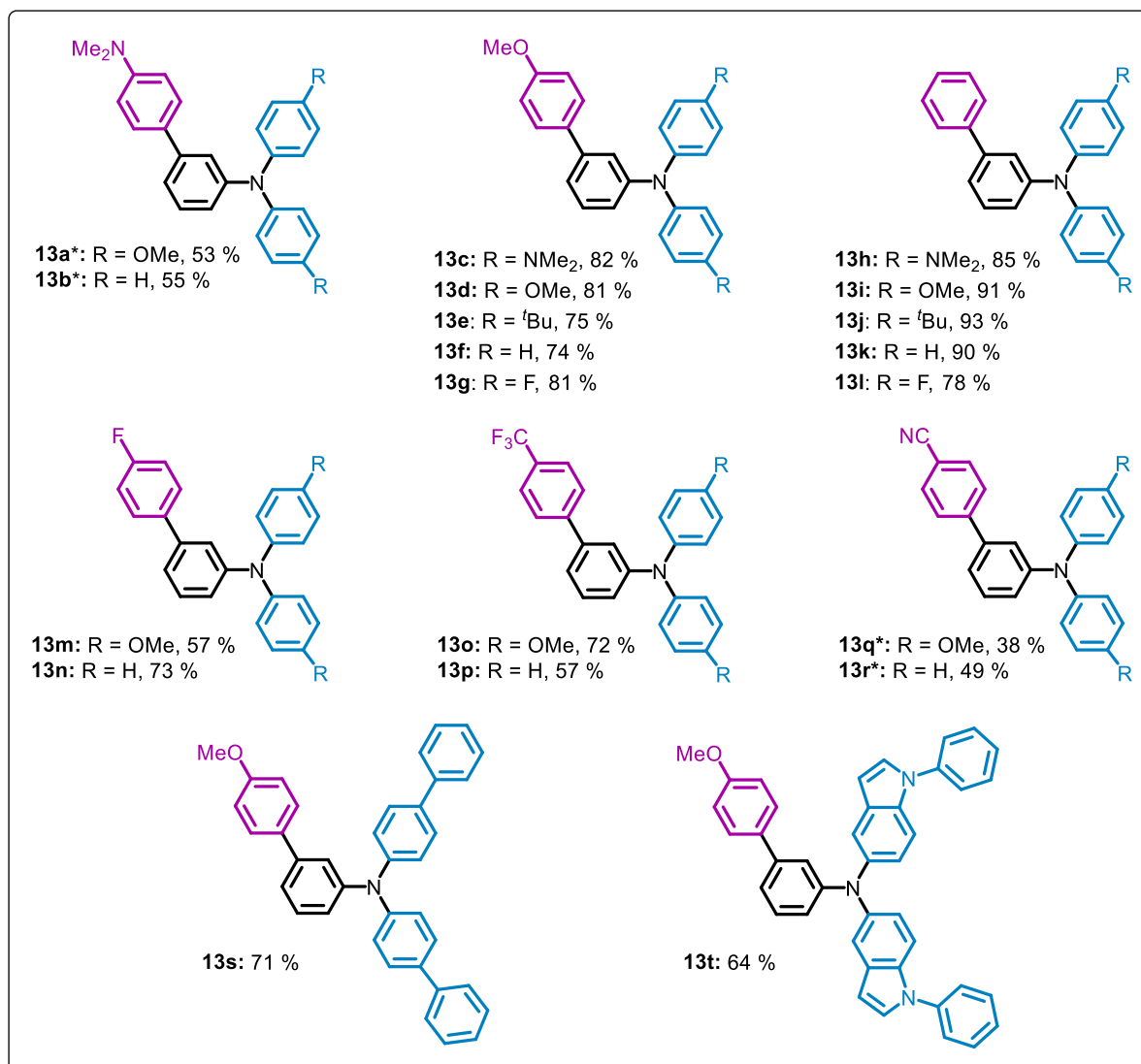
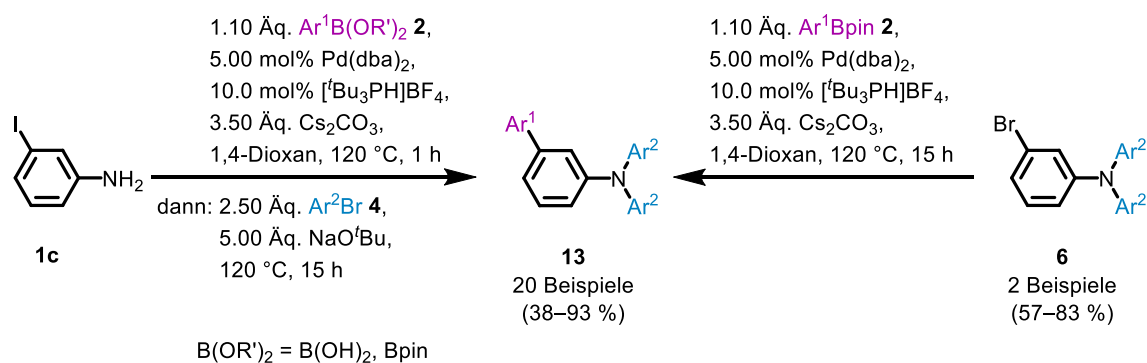
Mit den optimierten Reaktionsbedingungen der symmetrischen *para*-substituierten Systeme **7** ließ sich das *sym-m*-bTAA **13a** mit einer Ausbeute von 81 % isolieren, weshalb auf weitere Optimierungen verzichtet wurde (Schema 3-39).

T. Lippert ist es im Rahmen seiner Bachelorarbeit gelungen, die SBH-Sequenz für *sym-m*-bTAA **13** zu etablieren und eine umfassende Substanzbibliothek von 17 Derivaten (**13a–f**, **13h–o**, **13r** und **13s–t**) in moderaten bis sehr guten Ausbeuten von 49 bis 93 %, zu erstellen (Schema 3-40).^[399] Die Substanzbibliothek konnte zudem um drei weitere Beispiele (**13g** und **13p–q**) mit Ausbeuten von 38 bis 81 % ergänzt werden.



Schema 3-39: Reaktionsbedingungen der sequenziell palladiumkatalysierten *Pseudo*-Vierkomponenten-synthese zur Darstellung des *sym-m*-bTAA **13a**.

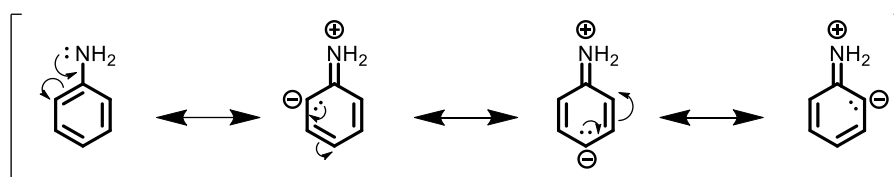
In der *Suzuki*-Kreuzkupplung ließen sich sowohl elektronenschiebende und neutrale Substituenten (Verbindungen **13c–l** und **13s–t**) als auch elektronenziehende Substituenten (Verbindungen **13m–r**) einsetzen. Die Ausbeuten der *meta*-substituierten Verbindungen **13** im Vergleich zu den *para*-substituierten **7** lassen dabei für schwächer elektronenschiebende (OMe-Gruppe) und elektronenziehende (F-Gruppe) sowie neutrale (H-Gruppe) Boronsäuren **2** keinen signifikanten Unterschied erkennen.



Schema 3-40: *Pseudo*-Vierkomponentensynthese von *sym-m*-bTAA **13** mit verschiedenen Arylsubstituenten (*Darstellung über eine zweistufige Synthese).

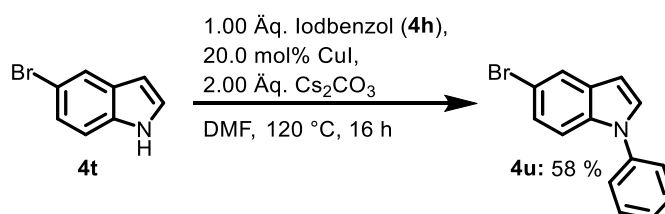
Die Verwendung der stark elektronenziehenden Boronsäure **2f** mit einer CF₃-Gruppe reduziert hingegen die Ausbeuten der *sym-m*-bTAA **13** im Vergleich zu den *sym-p*-bTAA **7**. So lassen sich für die Verbindungen mit einer CF₃-Gruppe eine um 14 bzw. 32 Prozentpunkte geringere Ausbeute für **13o** im Vergleich zu **7v** und für **13p** im Vergleich zu **7x** beobachten. Dieses Verhalten lässt sich möglicherweise mit den mesomeren Grenzformeln des Anilins erklären (Schema 3-41).^[400] Durch die höhere Elektronendichte an der *ortho*- und *para*-Position binden

hier bevorzugt elektronenziehende Reste, wohingegen an der *meta*-Position eher elektronenschiebende Reste kuppeln. Folglich wirken elektronenziehende Substituenten der Bildung der *sym-m*-bTAA **13** entgegen.



Schema 3-41: Mesomere Grenzformeln des Anilins.

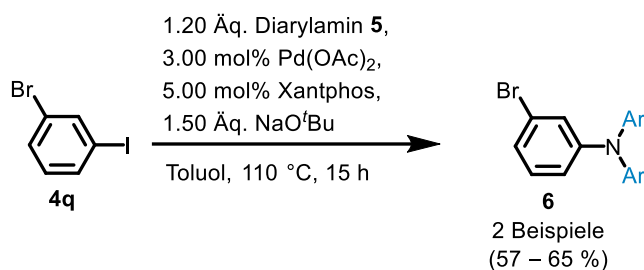
Die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung tolerierte in der *Pseudo*-Vierkomponentenreaktion elektronenschiebende (**13a**, **13c–e**, **13h–j**, **13m**, **13o** und **13q**), neutrale (**13b**, **13f**, **13k**, **13n**, **13p** und **13r**) sowie elektronenziehende Substituenten (**13g** und **13l**). Es gelang außerdem, das sterisch anspruchsvolle 4-Brombiphenyl (**4f**) über die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung in das System einzubauen, sodass sich die Verbindung **13s** ergab. Zudem sollte ein heterocyclisches Edukt in der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung eingesetzt werden, wobei sich besonders das kommerziell verfügbare 5-Brom-1*H*-Indol (**4t**) für die SBH-Sequenz eignet, da es aufgrund seiner geringen Temperatur- und Sauerstoffempfindlichkeit leicht handhabbar ist.^[401-402] Um Nebenreaktionen am freien Stickstoffatom zu verhindern, muss die 1-Position des Indols vor dem Einsatz jedoch geschützt werden. In biologisch aktiven Verbindungen sind 1-Phenyl-1*H*-Indole häufig auftretende Strukturelemente, weshalb im Rahmen vorheriger Arbeiten zum Schutz eine Phenylgruppe über eine literaturbekannte *Ullmann*-Kupplung an das Stickstoffatom gebunden wurde (Schema 3-42).^[403-404] Bei kupferkatalysierten *Ullmann*-Kupplungen handelt es sich um eine günstige und weniger toxische Alternative zu palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen.^[405] Das heterocyclische 5-Brom-1-phenyl-1*H*-indol (**4u**) ließ sich schließlich erfolgreich zur Verbindung **13t** umsetzen.



Schema 3-42: Synthese des 5-Brom-1-phenyl-1*H*-indols (**4u**) über die *Ullmann*-Kupplung.

Der Umsatz zum gewünschten Biarylintermediat ließ sich in der *Suzuki*-Kupplung durch die Verwendung von stark elektronenschiebenden, dimethylaminosubstituierten sowie stark elektronenziehenden, cyanosubstituierten Boronsäuren nicht beobachten, weshalb eine zweistufige Synthese durchgeführt wurde. In der ersten Stufe reagiert, analog zur zweistufigen Synthese der *sym-p*-bTAA **7** (vgl. Kapitel 3.3.2.1), 1-Brom-3-iodbenzol (**4q**) mit einem Diarylamin **5** in einer *Buchwald-Hartwig*-Aminierung zum *sym-Br*-TAA **6** gemäß

literaturbekanntes Reaktionsbedingungen (Schema 3-43).^[268] Das *sym*-Br-TAA-Zwischenprodukt **6** konnte nach Isolierung unter den etablierten Reaktionsbedingungen für die *Suzuki*-Kupplung unter Verwendung der *N,N*-Dimethylaminophenylboronsäure **2a** und der Cyanophenylboronsäure **2g** zu den *sym-m*-TAA **13a–b** und **13q–r** umgesetzt werden (Schema 3-40).



Schema 3-43: *Buchwald-Hartwig*-Aminierung zur Darstellung von *meta*-*sym*-Br-TAA **6**.

Im Folgenden sollen die Strukturen aufgeklärt, quantenchemisch betrachtet und die photophysikalischen sowie elektrochemischen Eigenschaften der *sym-m*-bTAA **13** untersucht werden.

3.3.6.2 Strukturaufklärung der *sym-m*-bTAA **13**

Die Strukturen der *sym-m*-bTAA **13** ließen sich mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. HPLC mit nachgeschalteter hochaufgelöster Massenspektrometrie eindeutig charakterisieren. Alle *sym-m*-bTAA **13** weisen aufgrund des gemeinsamen biarylsubstituierten TAA-Gerüsts ähnliche Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum auf. Eine exemplarische Auswertung der NMR-Spektren erfolgt anhand der Verbindung **13g**, daher ist zur Veranschaulichung der charakterisierenden Signale das ¹H-NMR-Spektrum in deuteriertem Aceton in Abbildung 3-139 gezeigt.

Das Singulett im aliphatischen Bereich bei einer chemischen Verschiebung von δ 3.81 lässt sich den Methylprotonen ¹H der Methoxygruppe zuordnen. Die anderen Signale sind im aromatischen Bereich des Spektrums zu verorten. Die Protonen H³ und H^{3'} sind chemisch, aber nicht magnetisch äquivalent, da jeweils unterschiedliche Kopplungskonstanten zu den Protonen H⁴ und H^{4'} vorliegen. Analoges gilt für die Protonen H¹³ und H¹⁴, weshalb ein Spektrum höherer Ordnung resultiert. Die Multipletts weisen einen für *para*-substituierte Aromaten charakteristischen Dacheffekt auf. Angesichts der Nähe von den Protonen H³ zur abschirmenden Methoxygruppe ist ein stark hochfeldverschobenes Signal zu erwarten und lässt sich daher dem Multiplett bei δ 6.94-7.00 zuordnen. Das Multiplett bei δ 7.05-7.17 ist den Protonen H¹³ und H¹⁴ zuzuweisen, deren Signale aufgrund der Nähe zum abschirmenden

Stickstoffatom oder Fluoratom ebenfalls hochfeldverschoben sind. Das übrige Multiplett mit einem Dacheffekt bei δ 7.42-7.49 lässt sich den beiden Protonen H^4 zusprechen. Das Signal bei δ 6.91 des Protons H^9 ist wegen der Nähe zum Stickstoffatom hochfeldverschoben. Dieses Signal spaltet durch die $^3J_{HH}$ -Kopplung ($^3J_{HH} = 7.9$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^8 und den beiden $^4J_{HH}$ -Kopplungen ($^4J_{HH} = 2.3$ Hz, 1.2 Hz) mit dem Wasserstoffkern H^7 und H^{11} zu einem Dublett von Dublett von Dublett auf. Das erwartete Dublett von Dublett des Protons H^8 überlagert bei δ 7.32 zu einem Triplet mit einer gemeinsamen $^3J_{HH}$ -Kopplung ($^3J_{HH} = 7.7$ Hz) mit den Wasserstoffkernen H^7 und H^9 . Die zwei erwarteten Signale der Protonen H^7 und H^{11} überlagern zu einem gemeinsamen Multiplett bei δ 7.19-7.27.

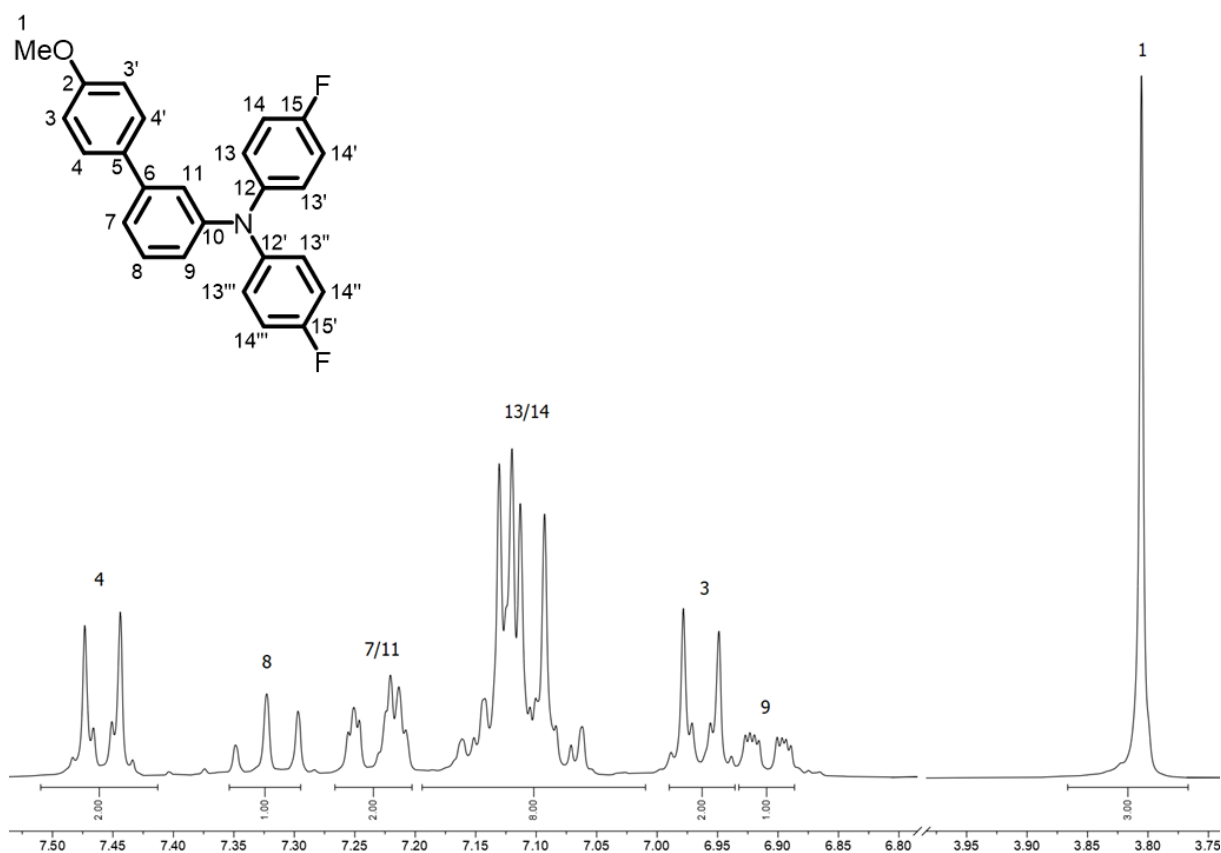


Abbildung 3-139: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **13g** (Aceton- d_6 , 600 MHz, 293 K).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **13g** ist zur Visualisierung in Abbildung 3-140 gezeigt. Bei diesem koppeln die Kohlenstoffkerne mit den benachbarten Fluorkernen, da Fluor einen Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ besitzt und somit NMR aktiv ist. Die Kopplung führt dazu, dass die Signale der betroffenen Kohlenstoffatome als Dublett erscheinen.

Im aliphatischen Bereich des Spektrums ist das charakteristische Signal des primären Kohlenstoffkerns C^1 der Methoxygruppe bei δ 55.6 zu finden. Der aromatische Bereich des ^{13}C -Spektrums zwischen δ 115.1 und δ 161.4 weist vierzehn verschiedene Signale auf, die sich mithilfe des $^{135}\text{DEPT}$ -Spektrums als sechs quartäre und acht tertiäre Kohlenstoffsignale identifizieren lassen. Die Signale der quartären Kohlenstoffkerne sind tieffeldverschoben und

weniger intensiv. Zwei der sechs quartären Kohlenstoffsignale spalten wegen der Kohlenstoff-Fluor-Kopplung zu einem Dublett auf und lassen sich anhand der Kopplungskonstante zuordnen. Das Dublett bei δ 159.8 weist eine $^1J_{CF}$ -Kopplung ($^1J_{CF} = 241.0$ Hz) auf und ist angesichts der direkten Nähe zum Fluor stark tieffeldverschoben, wodurch das Signal dem quartären Kohlenstoffkern C^{15} zuzuweisen ist.

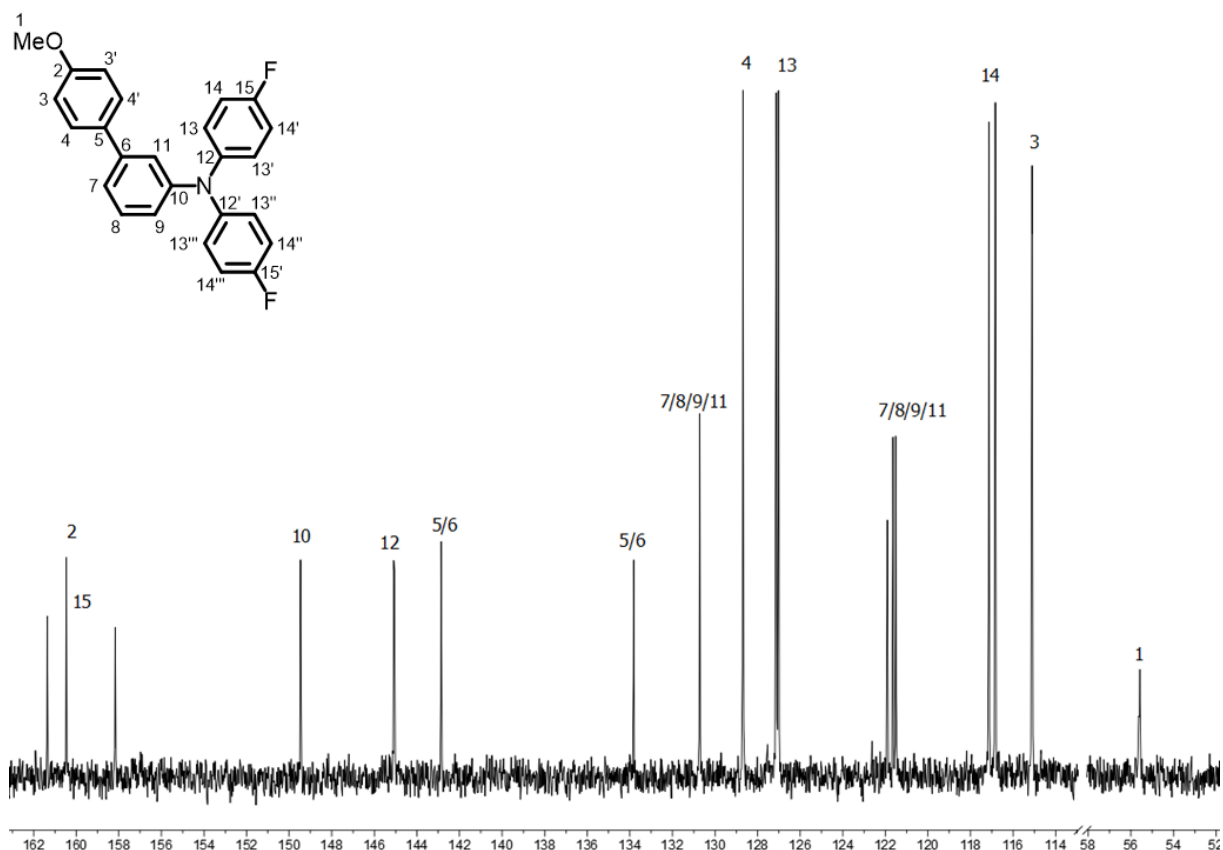


Abbildung 3-140: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **13g** (Aceton- d_6 , 150 MHz, 293 K).

Das andere Dublett bei δ 145.1 ist wegen der $^4J_{CF}$ -Kopplung ($^4J_{CF} = 2.8$ Hz) dem Kohlenstoffkern C^{12} zuzuweisen. Innerhalb des Dubletts für C^{15} liegt ein weiteres stark tieffeldverschobenes Singulett bei δ 160.5, das sich dem Kohlenstoffkern C^2 zuordnen lässt, da dieser direkt neben (*ipso*) der Methoxygruppe lokalisiert ist. Angesichts der direkten Nähe (*ipso*) zum Stickstoffatom ist der Kohlenstoffkern C^{10} bei δ 149.5 ebenfalls tieffeldverschoben. Die Signale der übrigen quartären Kohlenstoffkerne C^5 und C^6 befinden sich bei δ 142.9 und δ 133.8. Unter den acht Signalen der tertiären Kohlenstoffkerne befinden sich ebenfalls zwei Signale, die aufgrund der Fluorkopplung zu einem Dublett aufspalten und anhand ihrer Kopplungskonstanten zugewiesen werden können. Das Dublett bei δ 127.1 mit der $^3J_{CF}$ -Kopplung ($^3J_{CF} = 8.1$ Hz) ist somit den Kohlenstoffkernen C^{13} und das Dublett bei δ 117.0 mit der $^2J_{CF}$ -Kopplung ($^2J_{CF} = 22.8$ Hz) den Kohlenstoffkernen C^{14} zuzuordnen. Für die tertiären Kohlenstoffkerne C^3 und C^4 sind jeweils doppelte Signalintensitäten zu erwarten. Das Signal bei δ 115.1 lässt sich dem Kohlenstoffkern C^3 zuweisen, da es wegen der Nachbarschaft zur

abschirmenden Methoxygruppe hochfeldverschoben ist. Dementsprechend ist das Signal bei δ 128.7 den tertiären Kohlenstoffkernen C⁴ zuzuordnen. Die Signale bei δ 121.5, δ 121.6, δ 121.9 und δ 130.7 sind C⁷, C⁸, C⁹ und C¹¹ zuzusprechen. Eine nähere Zuordnung ist jedoch nicht möglich.

EI-Spektren belegen darüber hinaus die zugehörige Struktur, da sich in den Spektren die entsprechenden Molpeaks sowie charakteristische Fragmente identifizieren lassen.

3.3.6.3 Elektrochemische Eigenschaften der *sym-m*-bTAA **13**

Die Untersuchung des elektronischen Grundzustands der synthetisierten *sym-m*-bTAA **13** erfolgte experimentell mittels cyclovoltametrische Messungen. Der Fokus lag hier auf dem umfassenden Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften der *para*-substituierten *sym-m*-bTAA **13**, um analog zu den *sym-p*-bTAA **7** eine aussagekräftige Struktur-Eigenschafts-Beziehung aufzustellen. Die Cyclovoltammogramme der *sym-m*-bTAA **13f–g**, **13k–l**, **13n** sowie **13p–r** weisen kein typisches reversibles Verhalten auf. Dies äußert sich ab dem zweiten Messcyclus in deutlich unterschiedlichen Intensitäten der anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale, welche somit nicht mehr die Bedingungen der chemischen Reversibilität ($I_{pa}/I_{pk} = 1$) erfüllen (Abbildung 3-145, **A**). In Abbildung 3-145 (**B**) sind die ersten drei Messcyclen der Verbindung **13g** detailliert veranschaulicht. Im ersten anodischen Halbcyclus erscheint zunächst ein Spitzenpotential $E_{pa,2}$ mit hoher Intensität und im kathodischen Halbcyclus zeigen sich anschließend zwei Spitzenpotentiale $E_{pk,1}$ und $E_{pk,2}$. Ab dem zweiten Messcyclus erscheint im anodischen Halbcyclus zusätzlich ein weiteres Spitzenpotential $E_{pa,1}$ mit geringerer Intensität im Vergleich zum Spitzenpotential $E_{pa,2}$. Dieses Redoxverhalten entspricht in seinem Verhalten der postulierten irreversiblen Oxidation des unsubstituierten TPA infolge von Dimerisierung (vgl. Abbildung 3-22 und Abbildung 3-23, Kapitel 3.3.1.1).^[252] Im ersten Messcyclus der *sym-m*-bTAA **13f–g**, **13k–l**, **13n** und **13p–r** bildet sich zunächst bei einem Spitzenpotential $E_{pa,2}$ zwischen 0.33 und 0.77 V das Radikalkation (Tabelle 3-41). Dieses dimerisiert analog zur Literatur anschließend vermutlich unter Protonenabspaltung.^[252] Da das Dimer wahrscheinlich über niedrigere Redoxpotentiale als das Monomer **13** verfügt, erfolgt unmittelbar eine zweistufige Oxidation zum Dimerdikation. Infolge dieser raschen Dimerisierung überlagern sich die Oxidationsprozesse des Monomers und des Dimers, was sich in einem Signal $E_{pa,2}$ höherer Intensität äußert. Im kathodischen Halbcyclus lassen sich schließlich zwei separate Ein-Elektronen-Reduktionen $E_{pc,1}$ und $E_{pc,2}$ identifizieren. $E_{pc,1}$ zwischen 0.28 und 0.61 V, die der Reduktion zum Dimerradikal entspricht, sowie $E_{pc,2}$ zwischen 0.13 und 0.43 V, die der Reduktion zum neutralen Dimer zugeordnet werden kann.

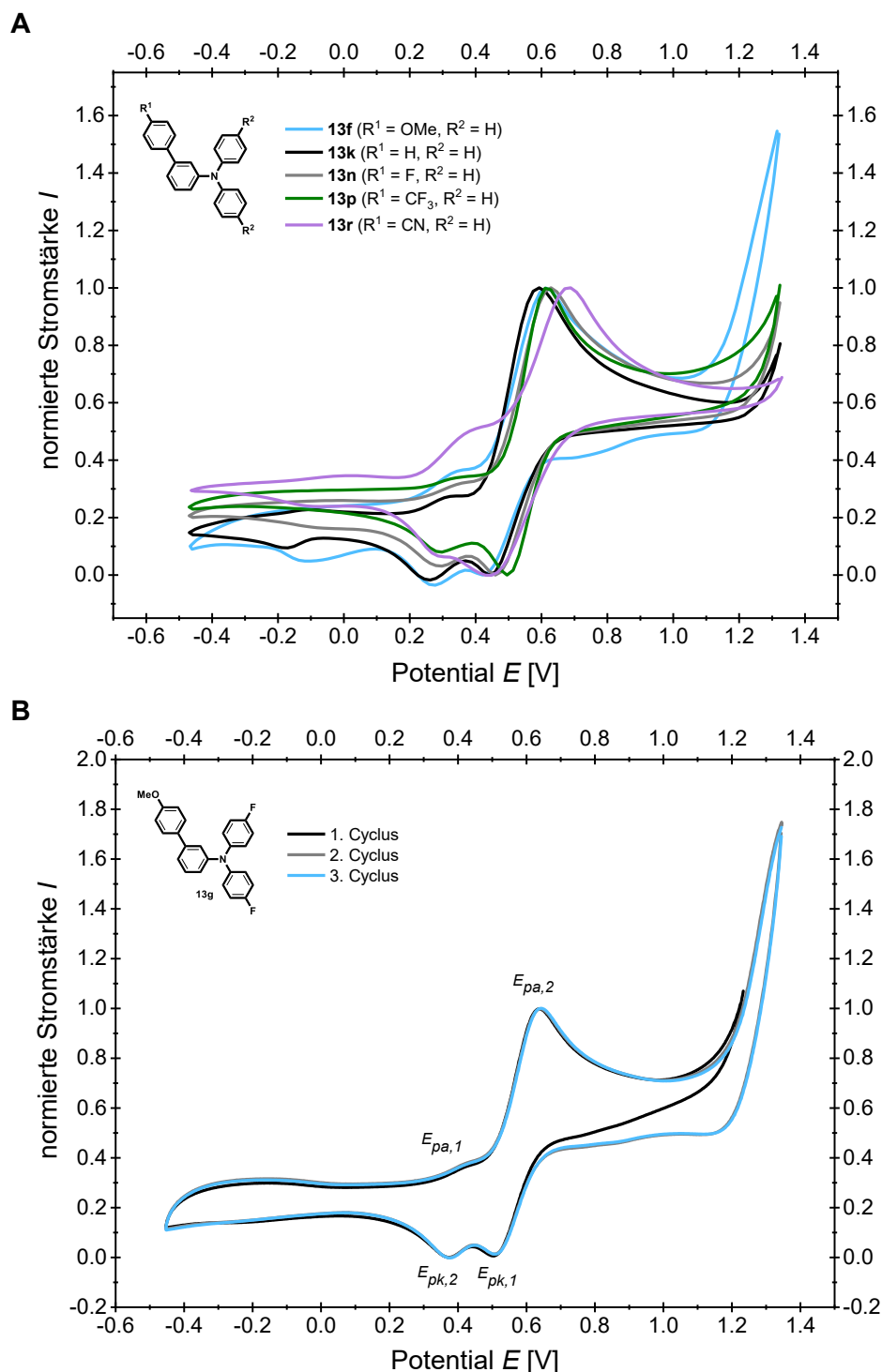


Abbildung 3-141: **(A)** Dimerisierungsprozesse in den Cyclovoltammogrammen der *sym-m*-bTAA **13f**, **13k**, **13n**, **13p** und **13r** mit einer unterschiedlich substituierten Biaryleinheit im Vergleich und **(B)** Cyclovoltammogramme der ersten drei Messzyklen von Verbindung **13g** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt $[\text{tBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 0.1 \text{ V/s}$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen $[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]/[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = -0.54 \text{ V}$ (vs. $[(\text{Cp})_2\text{Fe}]/[(\text{Cp})_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = 0.00 \text{ V}$)).

Ab dem zweiten anodischen Messzyklus bildet sich das Dimerradikal bei Spitzenpotentialen $E_{pa,1}$ zwischen 0.12 und 0.42 V . Mit steigender Anzahl an Messzyklen nimmt die Signalintensität bei $E_{pa,2}$ ab, während sie bei $E_{pa,1}$, $E_{pc,1}$ und $E_{pc,2}$ zunimmt. Dieses Verhalten lässt sich durch die fortschreitende Bildung des Dimers und die gleichzeitige Abnahme des

Monomers erklären. Anhand der Spitzenpotentiale kann dennoch für das Monomer ein Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ zwischen 0.31 und 0.60 V abgeschätzt werden. Für das Dimer liegt das erste Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ zwischen 0.12 und 0.42 V und das zweite Halbstufenpotential $E_0^{+1/+2}$ zwischen 0.31 und 0.60 V.

Tabelle 3-41: Ausgewählte elektrochemische Eigenschaften (anodische und kathodische Spitzenpotentiale E_{pa} bzw. E_{pk} , erstes Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ des Monomers **13** sowie die ersten und zweiten Redoxpotentiale $E_{0,Dimer}^{0/+1}$ bzw. $E_{0,Dimer}^{+1/+2}$ des Dimers) der *sym-m*-bTAA **13** mit Dimerisierungsprozessen.

Verbindung	R ¹	R ²	$E_{pa,1}$ [V] ^[a]	$E_{pa,2}$ [V] ^[a]	$E_{pk,1}$ [V] ^[a]	$E_{pk,2}$ [V] ^[a]	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_{0,Dimer}^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_{0,Dimer}^{+1/+2}$ [V] ^[a]
13f	OMe	H	0.26	0.63	0.46	0.35	0.54	0.31	0.54
13g	OMe	F	0.42	0.59	0.61	0.43	0.60	0.42	0.60
13k	H	H	0.31	0.57	0.46	0.29	0.51	0.30	0.51
13l	H	F	0.40	0.77	0.32	0.43	0.54	0.41	0.54
13n	F	H	0.31	0.59	0.49	0.31	0.54	0.31	0.54
13p	CF ₃	H	0.32	0.58	0.49	0.30	0.54	0.31	0.54
13q	CN	OMe	0.12	0.33	0.28	0.13	0.31	0.12	0.31
13r	CN	H	0.29	0.62	0.51	0.33	0.56	0.31	0.56

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt [tBu₄N][PF₆], Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz-, Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp*)₂Fe]/[(Cp*)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V), Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei $v = 0.10$ V/s, 0.25 V/s, 0.50 V/s und 1.0 V/s mit $E_0 = \frac{(E_{pa} - E_{pc})}{2}$.

Die Tabelle 3-41 offenbart, dass mit Ausnahme der Verbindung **13q** alle Verbindungen mit einem Wasserstoff- oder Fluorsubstituenten an Position R² zur Dimerisierung neigen. Die quantenchemisch berechnete Spindichteverteilungen (uPBE1PBE/6-31+G**) der *sym-m*-bTAA **13f**, **13k** und **13r** (Abbildung 3-142) verdeutlichen, dass die Spindichte hauptsächlich im TAA-Teil lokalisiert ist, wodurch der Substituent in Position R¹ des Biarylfragments kaum zur Stabilisierung der positiven Ladung beiträgt. Das Fehlen resonanzstabilisierender Donorsubstituenten in Position R² begünstigt somit die Dimerisierung, um den instabilen oxidierten Zustand zu umgehen. Für das Radikalkation **13b**⁺ mit dem Dimethylaminosubstituenten in Position R¹ findet hingegen eine Delokalisierung der Spindichte über die gesamte Biaryleinheit statt. Der stark elektronenschiebende Charakter dieses Substituenten stabilisiert das entstehende Radikalkation möglicherweise deutlich effektiver und verhindert somit selbst in Abwesenheit resonanzstabilisierender Substituenten in Position R² die Dimerisierung. In Verbindung **13q** destabilisiert die stark elektronenziehende

Cyanogruppe an Position R¹ das entstehende Radikalkation wahrscheinlich so wirksam, dass die Dimerisierung trotz des Donors an Position R² erfolgt.

Anhand der Spindichteverteilungen in Abbildung 3-142 geht darüber hinaus hervor, dass der ungepaarte Elektronenspin bevorzugt am TAA-Ring lokalisiert ist, der mit dem Arylrest in *meta*-Stellung substituiert ist. Daraus lässt sich ableiten, dass die Dimerisierung bevorzugt an diesem Ring in *para*-Position zum Stickstoffatom erfolgt, da laut Literatur die Dimerisierung bei TPA ausschließlich in *para*-Stellung zum Stickstoffatom stattfindet.^[75-76] Die Cyclovoltammogramme in Abbildung 3-141 (A) weisen neben den vier Hauptspitzenpotentialen weitere unscharfe Signale mit geringer Intensität auf, deren Halbstufenpotentiale nicht genau bestimmt werden konnten. Diese Signale lassen sich vermutlich auf Dimerisierungsprozesse an weniger bevorzugten Positionen zurückführen, da auch an den *para*-Positionen der am Stickstoffatom gebundenen Phenylreste Spindichte vorzufinden ist. Für die Verbindungen mit einem Fluorrest an Position R² treten in den Cyclovoltammogrammen keine weiteren Signale auf, da die Fluorsubstitution eine Dimerisierung an dieser Position wahrscheinlich verhindert (vgl. Abbildung 3-141, B).

In zukünftigen Arbeiten könnten Lösungsmiteleinflüsse auf das Dimerisierungsverhalten während cyclovoltametrischer Messungen untersucht werden, da bisher lediglich der Einfluss der Substituenten in Dichlormethan betrachtet wurde. Es ist anzunehmen, dass ein polareres Lösungsmittel durch eine effizientere Solvatisierung des Radikalkations dessen Stabilität erhöht und somit die Dimerisierung energetisch weniger begünstigt.

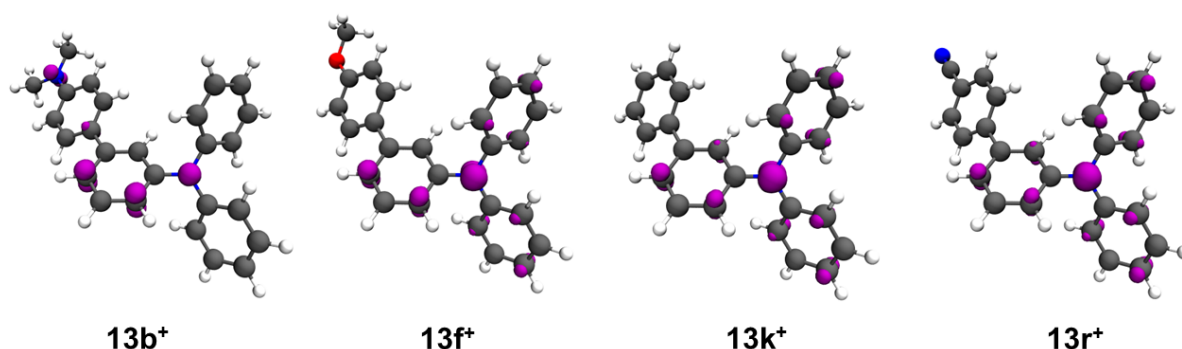


Abbildung 3-142: Spindichteverteilung der Radikalkationen **13b**⁺ (R¹ = NMe₂, R² = H), **13f**⁺ (R¹ = OMe, R² = H), **13k**⁺ (R¹ = H, R² = H) und **13r**⁺ (R¹ = CN, R² = H) (uPBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.011 a.u.).

Mit Ausnahme von Verbindung **13q** zeigen die *sym-m*-bTAA **13** mit Donorsubstituenten an Position R² keine Dimerisierungsprozesse, da der Substituent das Radikalkation an dieser Position vermutlich besser stabilisiert und infolge der verstärkten Elektronendelokalisierung eine Reaktion mit sich selbst unterbindet (Abbildung 3-143). Die cyclovoltametrisch bestimmten Messgrößen sowie die daraus abgeleitete Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} der *sym-m*-bTAA **13** sind in Tabelle 3-42 aufgelistet. Die Cyclovoltammogramme zeigen innerhalb des lösungsmittelbedingten Messfensters bis zu zwei Redoxprozesse mit jeweils einem Ein-Elektronenübergang, welche die Bedingung der chemischen Reversibilität

($I_{pa}/I_{pk} = 1$) erfüllen. Alle gemessenen Redoxpotentiale wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Reversibilität untersucht (vgl. Kapitel 3.2.2). Demzufolge kann bei den untersuchten Redoxpotentialen neben einer chemischen auch von einer elektrochemischen Reversibilität (*Nernst-Verhalten*) ausgegangen werden. Die Verbindungen lassen sich analog zu den *sym-p*-bTAA **7** einem mehrstufigen Redoxsystem nach *Wurster*-Typ zuordnen. Das erste Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ tritt hierbei zwischen -0.25 und 0.45 V auf und ist damit mit den ersten Redoxpotentialen der *sym-p*-bTAA **7** mit gleichem Substitutionsmuster vergleichbar.

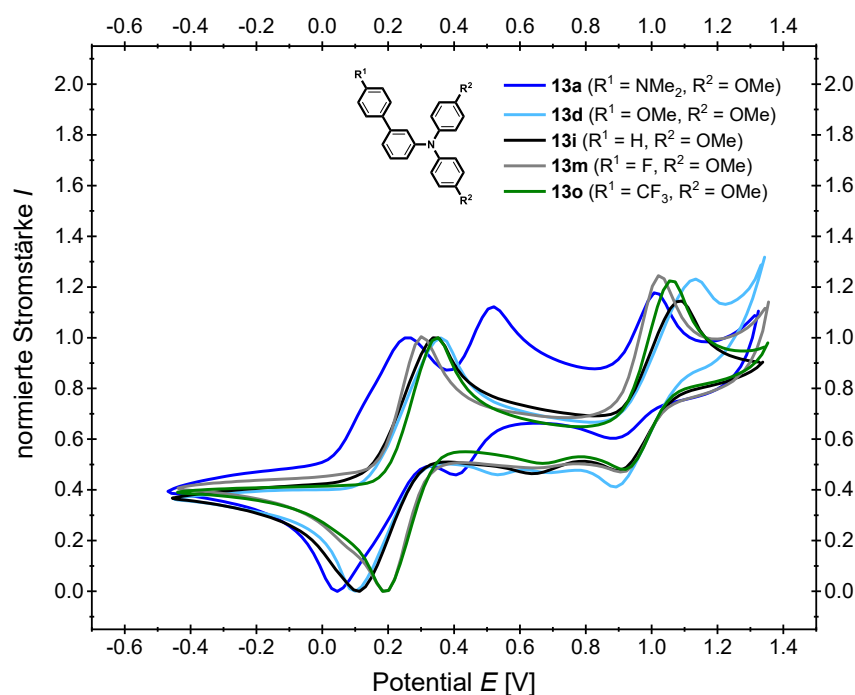


Abbildung 3-143: Normierte Cyclovoltammogramme der *sym-m*-bTAA **13a**, **13d**, **13i**, **13m** und **13o** mit einer unterschiedlich substituierten Biaryleinheit im Vergleich (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt $[\text{tBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 0.1 \text{ V/s}$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen $[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]/[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = -0.54 \text{ V}$ (vs. $[(\text{Cp})_2\text{Fe}]/[(\text{Cp})_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = 0.00 \text{ V}$)).

In den Cyclovoltammogrammen der Verbindungen **13a–d**, **13h–i**, **13m**, **13o** und **13t** erscheint ein zweites Halbstufenpotential $E_0^{+1/+2}$ zwischen 0.13 und 1.01 V, welches der Oxidation zum Dikation zuzuordnen ist. Eine Ausnahme bilden dabei die Verbindungen **13e**, **13j** und **13s**, deren Oxidationspotentiale stark anodisch verschoben sind und somit nur ein Redoxprozess im vorgegebenen Messbereich beobachtet werden kann. Die aus den cyclovoltametrischen Messungen berechneten Werte für K_{SEM} zeigen, dass sich die relativen Stabilitäten der Radikalkationen der *sym-m*-bTAA **13** deutlich voneinander unterscheiden und vom jeweiligen Substitutionsmuster abhängen. Sofern keine Dimerisierungsprozesse auftreten, bilden die *sym-m*-bTAA **13** ähnlich stabile Radikalkationen wie entsprechend substituierte *sym-p*-bTAA **7** (vgl. Tabelle 3-2, Kapitel 3.3.2.3). Für die Verbindungen **13a** und **13h** lässt sich aufgrund der Dimethylaminosubstituenten zudem ein drittes Halbstufenpotential bestimmen, welches für

13b und **13c** möglicherweise außerhalb des lösungsmittelabhängigen Messfensters liegt (Tabelle 3-42).

Tabelle 3-42: Ausgewählte elektrochemische Eigenschaften (erstes und zweites Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ bzw. $E_0^{+1/+2}$ sowie Semichinonbildungskonstante K_{SEM}) der *sym-m*-bTAA **13**.

Verbindung	R ¹	R ²	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]	$E_0^{+2/+3}$ [V] ^[a]	K_{SEM} ^[b]
13a	NMe ₂	OMe	0.21	0.46	0.93	$1.66 \cdot 10^4$
13b	NMe ₂	H	0.35	0.61	-	$2.48 \cdot 10^4$
13c	OMe	NMe ₂	-0.26	0.13	-	$5.18 \cdot 10^6$
13d	OMe	OMe	0.23	1.01	-	$1.50 \cdot 10^{13}$
13e	OMe	^t Bu	0.36	- ^[c]	-	-
13h	H	NMe ₂	-0.25	0.16	1.09	$8.47 \cdot 10^6$
13i	H	OMe	0.24	0.95	-	$3.26 \cdot 10^{12}$
13j	H	^t Bu	0.38	- ^[c]	-	-
13m	F	OMe	0.25	0.96	-	$1.05 \cdot 10^{12}$
13o	CF ₃	OMe	0.27	0.98	-	$9.27 \cdot 10^{11}$
13s	OMe	Ph	0.45	- ^[c]	-	-
13t	OMe	5-(1-Phenyl)indolyl	-0.02	0.48	-	$2.66 \cdot 10^8$

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆], Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz-, Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp^{*})₂Fe]/[(Cp^{*})₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V), Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei $\nu = 0.10$ V/s, 0.25 V/s, 0.50 V/s und 1.0 V/s mit $E_0 = \frac{(E_{pa} - E_{pc})}{2}$. ^[b] Semichinonbildungskonstante K_{SEM} . ^[c] Außerhalb des Messbereichs von CH₂Cl₂.

Die cyclovoltammetrischen Messdaten in Tabelle 3-42 präsentieren, dass die Lage des ersten Redoxpotentials $E_0^{0/+1}$ von der elektronischen Natur der funktionellen Gruppen abhängt. Je stärker der elektronenschiebende Charakter des Substituenten ist, desto weiter sind die Redoxpotentiale kathodisch verschoben. Mit zunehmendem Donorcharakter wird die positive Ladung des entstehenden Radikalkations durch Erhöhung der Elektronendichte besser stabilisiert, was die Oxidation erleichtert und so zu niedrigeren Redoxpotentialen führt.^[334] Wie bereits bei den *sym-p*-bTAA **7** lässt sich die Beziehung zwischen der Größe des ersten Redoxpotentials der *sym-m*-bTAA **13**, bei denen keine Dimerisierung auftritt, und dem elektronischen Charakter der Substituenten mithilfe einer *Hammett*-Korrelation quantitativ beschreiben. Es können zwei *Hammett*-Korrelationen aufgestellt werden, da die beiden Substituenten R¹ und R² das Redoxpotential unabhängig voneinander beeinflussen und damit ihre Beiträge getrennt voneinander betrachtet werden sollten. Die quantenchemisch berechneten Spindichteverteilungen unterstützen dies, indem sie zeigen, dass der Substituent in Position R¹ einen deutlich geringeren Einfluss ausübt (Abbildung 3-142). In der konsanguinen Reihe mit konstantem Substituenten in Position R¹ lässt sich die Lage des ersten Redoxpotentials in Abhängigkeit vom elektronischen Charakter des Substituenten in Position R² darstellen (Abbildung 3-144). Eine Struktur-Eigenschaftsbeziehung kann jedoch

nur für Substituenten mit konstantem Methoxysubstituenten an Position R¹ aufgestellt werden, da aufgrund der Dimerisierungsprozesse nicht genügend Daten für weitere Korrelationen vorliegen.

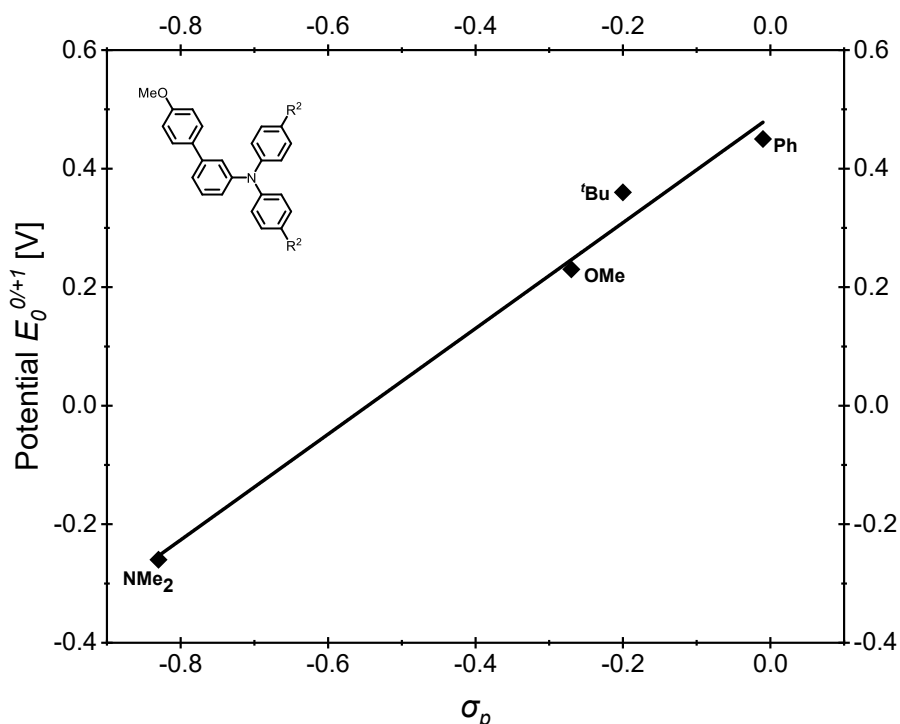


Abbildung 3-144: Korrelation der ersten Redoxpotentiale der *sym-m*-bTAA **13** mit dem Substituentenparameter σ_p ^[203] mit Methoxysubstituent in Position R¹ ($E_0^{0/+1} = 0.892 \text{ V} \cdot \sigma_p + 0.487 \text{ V}$, $r^2 = 0.988$).

Die ersten Redoxpotentiale wurden mit den *Hammett*-Parametern σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I korreliert. Der Einfluss des Substituenten in Position R² wird am besten durch eine Korrelation mit dem ursprünglichen *Hammett*-Parameter σ_p wiedergegeben (Tabelle 3-43).^[203] Dies liefert den Hinweis, dass die Oxidation zum Radikalkation sowohl durch induktive als auch durch Resonanzeffekte des Substituenten ($\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$) beeinflusst wird. Die Auftragung der ersten Redoxpotentiale gegen die Parameter des induktiven Effekts σ_I und des Resonanzeffekts σ_R ermöglicht eine Quantifizierung, welcher dieser Effekte die Lage des Redoxpotentials dominiert. Für die konsanguine Reihe mit konstantem Methoxyrest an Position R¹ zeigt der Parameter σ_R ein höheres Bestimmtheitsmaß r^2 (Tabelle 3-43), was auf einen stärkeren Einfluss des Resonanzeffekts hinweist.

Tabelle 3-43: Übersicht über die Korrelationskoeffizienten aus den Auftragungen der experimentell bestimmten ersten Redoxpotentiale der *sym-m*-bTAA **13** mit Methoxysubstituent in Position R¹ gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (der höchste r^2 -Wert ist grau markiert).

R ¹	$r_{\sigma_p}^2$	$r_{\sigma_p^-}^2$	$r_{\sigma_p^+}^2$	$r_{\sigma_R}^2$	$r_{\sigma_I}^2$
OMe	0.988	0.072	0.980	0.940	0.065

Des Weiteren lässt sich in der konsanguinen Reihe mit konstantem Substituenten an Position R² die lineare Beziehung zwischen der Lage des ersten Redoxpotentials und dem elektronischen Charakter des Substituenten an Position R¹ beschreiben (Abbildung 3-145). Allerdings kann auch hier nur eine Korrelation für den Methoxysubstituenten in Position R² aufgestellt werden, da wegen der Dimerisierungsprozesse nicht genügend Daten für weitere Korrelationen vorliegen. Die Auftragung der experimentell bestimmten Werte gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergibt für den *Hammett*-Parameter σ_p die höchste Korrelation (Tabelle 3-44).^[203] Dies legt nahe, dass sowohl induktive als auch Resonanzeffekte des Substituenten ($\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$) in Position R¹ die ersten Redoxprozesse beeinflussen, jedoch ohne die bei den *sym-p*-bTAA **7** auftretende zusätzliche Stabilisierung eines positiv geladenen Übergangszustands am Reaktionszentrum (vgl. höchster Korrelationskoeffizient r^2 mit σ_p^+ , Tabelle 3-4, Kapitel 3.3.2.3). Analog zur konsanguinen Reihe mit konstantem R¹ führt die Betrachtung des reinen induktiven Effekts mit σ_I zu niedrigeren Korrelationskoeffizienten als die des reinen Resonanzeffektes mit σ_R (Tabelle 3-44). Demzufolge wird das erste Redoxpotential stärker durch den Resonanzeffekt beeinflusst.

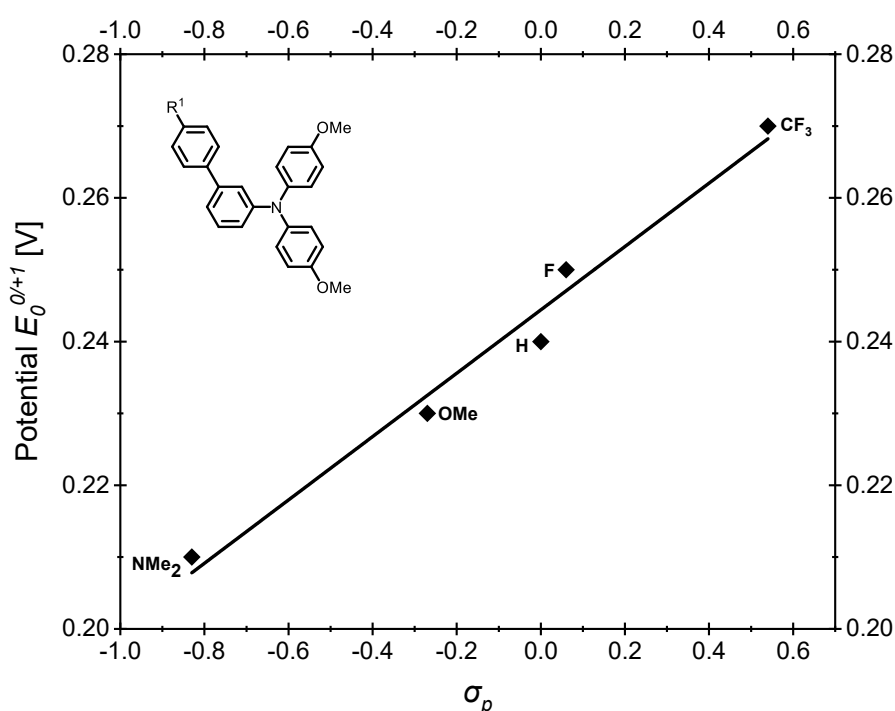


Abbildung 3-145: Korrelation der ersten Redoxpotentiale der *sym-m*-bTAA **13** mit dem Substituentenparameter σ_p ^[203] mit Methoxysubstituent in Position R² ($E_0^{0/+1} = 0.044 \text{ V} \cdot \sigma_p + 0.244 \text{ V}$, $r^2 = 0.979$).

Der Vergleich der Korrelationsgleichungen beider zweidimensionalen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (Abbildung 3-144 und Abbildung 3-145) verdeutlicht, dass der Substituent in Position R² einen stärkeren Einfluss auf die ersten Redoxpotentiale der *sym-m*-bTAA **13** nimmt, was anhand der Steigung ρ verdeutlicht wird. Dieser stärkere Einfluss lässt sich vermutlich ebenfalls durch die geringere Distanz des Substituenten R² zum Redoxzentrum im

Gegensatz zu R¹ begründen. Des Weiteren zeigt auch ein Vergleich der Steigungen ρ der Korrelationen gegen σ_R in Abhängigkeit der Substituenten R¹ ($\rho = 0.044$) und R² ($\rho = 0.777$), dass bei Variation von R² der Resonanzeffekt stärker ausgeprägt ist. Der Substituent in Position R² ist demnach vermutlich stärker in das konjugierte π -Elektronensystem eingebunden, was die quantenchemisch berechneten Spindichteverteilungen (uPBE1PBE/6-31+G**) ebenfalls bestätigen, da die Spindichte hauptsächlich im TAA-Teil lokalisiert ist (Abbildung 3-142). Außerdem zeigen die quantenchemisch berechneten Spindichteverteilungen der *sym-m*-bTAA **13** im Gegensatz zu den *sym-p*-bTAA **7** auch, dass der Substituent in Position R¹ des Biarylteils nur einen vergleichsweise geringen Beitrag zur Stabilisierung der positiven Ladung beiträgt (Abbildung 3-142). Ein relevanter Einfluss wird dabei lediglich für den stark elektronenschiebenden Dimethylaminosubstituenten sichtbar, während schwache Donoren, neutrale und elektronenziehende Reste nahezu gleich wirken. Dies könnte erklären, weshalb die Korrelation mit dem *Hammert*-Parameter σ_p^+ für die konsanguine Reihe mit konstantem Methoxyrest an R² im Vergleich zu den *sym-p*-bTAA **7** zwar ein gutes, jedoch nicht das höchste Bestimmtheitsmaß r^2 ergibt (Tabelle 3-44).

Tabelle 3-44: Übersicht über die Korrelationskoeffizienten aus den Auftragungen der experimentell bestimmten ersten Redoxpotentiale der *sym-m*-bTAA **13** mit Methoxysubstituent in Position R¹ gegen die *Hammert*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (der höchste r^2 -Wert ist grau markiert).

R ²	$r_{\sigma_p}^2$	$r_{\sigma_p^-}^2$	$r_{\sigma_p^+}^2$	$r_{\sigma_R}^2$	$r_{\sigma_I}^2$
OMe	0.979	0.652	0.935	0.781	0.276

Die zweidimensionalen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (Abbildung 3-144 und Abbildung 3-145) zeigen angesichts der hohen Korrelationskoeffizienten ($r^2 = 0.988$ und $r^2 = 0.979$), dass sich die ersten Redoxpotentiale der *sym-m*-bTAA **13** basierend auf dem Substitutionsmuster in Position R¹ und R² schnell und empirisch prognostizieren lassen.

Das zuvor verwendete Vorhersagemodell, das auf Substituentenparametern^[203] beruht, kann analog zu der Betrachtung der *sym-p*-bTAA **7** und *sym-p*-sTAA **9** auch durch quantenchemisch gestützte Modelle ergänzt werden, um die elektrochemischen Eigenschaften alternativ oder zusätzlich vorherzusagen. Die Auftragung der DFT-berechneten HOMO-Energien gegen die experimentell ermittelten Redoxpotentiale der *sym-m*-sTAA **13** mit Methoxysubstituenten liefert ebenfalls eine gute Korrelation mit einem Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0.988$ (Abbildung 3-146). Diese Beziehung bietet somit eine alternative oder ergänzende Methode zu den zuvor gezeigten Korrelationen und kann ebenfalls ein rationales Design maßgeschneiderter *sym-m*-bTAA **13** mit gezielt einstellbaren elektrochemischen Eigenschaften ermöglichen.

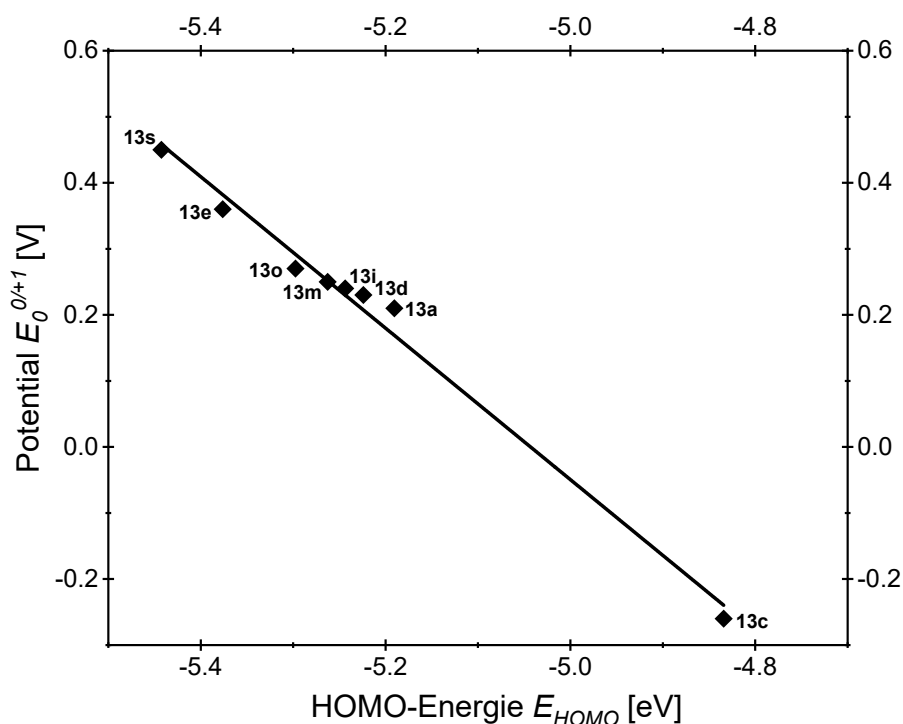


Abbildung 3-146: Korrelation der ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ mit den quantenchemisch berechneten HOMO-Energien E_{HOMO} der *sym-m*-bTAA **13** mit Methoxysubstituenten (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, $E_0^{0/+1} = -1.173 \text{ V/eV} \cdot E_{HOMO} - 5.912 \text{ V}$, $r^2 = 0.988$).

3.3.6.4 Photophysikalische Eigenschaften der *sym-m*-bTAA **13**

3.3.6.4.1 Stationäre Spektroskopie der *sym-m*-bTAA **13**

Neben dem Grundzustand der *sym-m*-bTAA **13** sollten, analog zu den *sym-p*-bTAA **7**, ebenfalls die angeregten Zustände mittels stationärer UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht werden. Es wurden die jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die damit verbundenen molaren Absorptionskoeffizienten ϵ , die Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_s$ und die absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_F ermittelt (Tabelle 3-45).

Mit Ausnahme der Verbindungen **13a–b** und **13g** weisen die *sym-m*-bTAA **13** in Dichlormethan mindestens zwei Absorptionsmaxima im UV-Bereich der Absorptionsspektren zwischen 248 und 282 nm sowie zwischen 287 und 361 nm auf. Die Lösungen erscheinen entsprechend farblos, da im sichtbaren Bereich keine weiteren Absorptionen beobachtet werden. Die molaren Absorptionskoeffizienten ϵ befinden sich im Bereich von 13000 bis 65400 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Abgesehen von den donorsubstituierten Verbindungen **13b**, **13e**, **13h**, **13j** und **13s** zeigen alle Verbindungen darüber hinaus eine kleine Schulter zwischen 347 und 385 nm mit molaren Absorptionskoeffizienten ϵ von 1200 bis 8700 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Diese Schulter ist teilweise kaum sichtbar und lässt sich oft nur daran erkennen, dass das Spektrum nach dem längstwelligen Absorptionsmaximum nicht steil auf die Basislinie zurückfällt. Am deutlichsten ist die Schulter

bei akzeptorsubstituierten Verbindungen erkennbar, da sie weiter bathochrom verschoben ist und somit weniger mit der vorgelagerten Absorptionsbande überlagert.

Tabelle 3-45: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ und im Festkörper $\lambda_{max,Em(s)}$ mit absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) der *sym-m*-bTAA **13**.

Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c] / $\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]	$\lambda_{max,Em(s)}$ [nm] ^[e] (Φ_F) ^[f]
13a	NMe ₂	OMe	306 (51500), 365 (sh, 2300)	428 (0.02)/4000	410 (0.09)
13b	NMe ₂	H	305 (65400), 347 (sh, 11000) ^[g]	381 (0.02)/6500 (2500) ^[h]	395 (0.01)
13c	OMe	NMe ₂	264 (35100), 311 (28100), 385 (sh, 1700)	524 (0.01)/6900	428 (0.04)
13d	OMe	OMe	271 (31500), 293 (sh, 29400), 360 (sh, 2100)	446 (0.02)/5400	414 (0.07)
13e	OMe	^t Bu	268 (sh, 33500), 293 (34900), 352 (sh, 3300) ^[g]	420 (0.02)/10300 (4600) ^[h]	406 (0.05)
13f	OMe	H	270 (sh, 26300), 287 (27300), 347 (sh, 1900)	403 (0.02)/4000	397 (0.02)
13g	OMe	F	281 (20000), 353 (sh, 3400)	388 (0.04)/2600	403 (0.01)
13h	H	NMe ₂	255 (25200), 331 (21200), 389 (sh, 8000) ^[g]	548 (0.01)/12000 (7500) ^[h]	472 (0.01)
13i	H	OMe	253 (24900), 301 (23900), 366 (sh, 1500)	465 (0.03)/5800	410 (0.02)
13j	H	^t Bu	251 (24500), 303 (27900), 358 (sh, 8600) ^[g]	434 (0.02)/10000 (4900) ^[h]	401 (0.02)
13k	H	H	250 (23200), 302 (25500), 353 (sh, 1200)	417 (0.02)/4300	405 (0.03)
13l	H	F	257 (34800), 295 (34100), 350 (sh, 2800)	412 (0.02)/4300	360 (0.01)
13m	F	OMe	251 (24800), 301 (24400), 363 (sh, 1300)	455 (0.02)/5600	423 (0.02)
13n	F	H	248 (22200), 302 (25000), 351 (sh, 1400)	415 (0.02)/4500	391 (0.01)
13o	CF ₃	OMe	258 (25400), 301 (23100), 371 (sh, 1600)	523 (0.03)/7800	468 (0.01)
13p	CF ₃	H	252 (24000), 264 (sh, 23000), 301 (26500), 356 (sh, 1500)	454 (0.05)/6100	417 (0.05)
13q	CN	OMe	281 (38400), 379 (sh, 8700)	562 (0.01)/8600	471 (0.21)
13r	CN	H	262 (sh, 26800), 286 (33700), 360 (sh, 2200)	500 (0.05)/7800	469 (0.08)
13s	OMe	Ph	253 (34400), 331 (37600), 356 (sh, 26000) ^[g]	415 (0.17)/6100 (4000) ^[h]	427 (0.13)
13t	OMe	5-(1-Phenyl)-indolyl	282 (20000), 320 (sh, 10700), 361 (sh, 22000)	400 (0.05)/2700	-

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$. ^[e] Aufgenommen bei $T = 293$ K. ^[f] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen bei $T = 293$ K. ^[g] Aus den experimentellen Daten mit Gaußfunktion approximierter längstwelliger Übergang $\lambda_{Abs,approx}$. ^[h] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{s,approx}$ berechnet mit dem approximierten längstwelligeren Übergang $\lambda_{Abs,approx}$.

Für die donorsubstituierten Verbindungen **13b**, **13e**, **13h**, **13j** und **13s** konnte das experimentelle Absorptionsspektrum mithilfe überlagerter Gaußfunktionen simuliert werden. Exemplarisch an Verbindung **13b** gezeigt, ließ sich dadurch eine mögliche längstwellige Absorption (Peak 4, Abbildung 3-147) ableiten. Die Normierung erfolgt für alle *sym-m*-bTAA **13** jedoch einheitlich auf die vorgelagerte Absorptionsbande, da die längstwellige Absorptionsschulter nicht in allen Fällen experimentell eindeutig bestimmbar ist.

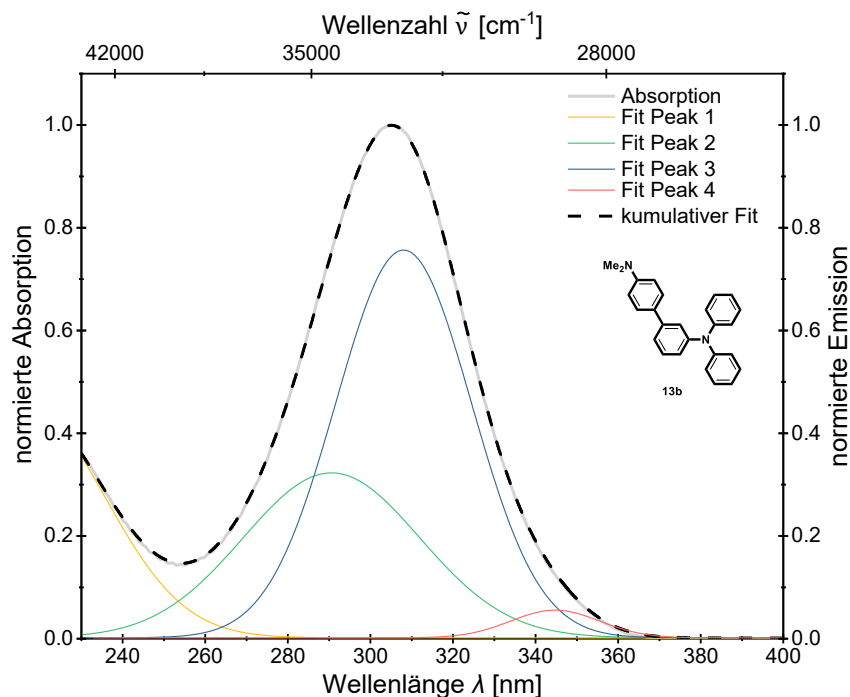


Abbildung 3-147: Simuliertes Absorptionsspektrum am Beispiel von Verbindung **13b** anhand überlagerter Gaußfunktionen im Vergleich zum experimentellen Absorptionsspektrum (aufgenommen in CH_2Cl_2 $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (graue durchgezogene Linie)).

Bei der längstwelligen Schulter kann es sich um den HOMO→LUMO-Übergang handeln, dessen Maximum sich aufgrund der geringen Intensität und der Überlagerung mit der vorgelagerten Bande nur abschätzen lässt. Unter dieser Annahme ist die Schulter der eigentliche längstwellige Übergang, welcher im Vergleich zu den *sym-p*-bTAA **7** mit analogem Substitutionsmuster bathochrom verschoben ist. Sowohl das Substitutionsmuster an R^1 als auch das an R^2 nehmen dabei Einfluss auf die Absorption und somit auf die Lage der längstwelligen Schulter. Die quantenchemischen Betrachtungen im Kapitel 3.3.6.5 sollen Aufschluss über die damit verbundenen elektronischen Zusammenhänge geben.

In Abhängigkeit vom Substituenten decken die *sym-m*-bTAA **13** darüber hinaus bei photonischer Anregung mit Maxima in ihren Fluoreszenzspektren zwischen 381 und 562 nm den blauen bis gelben Spektralbereich ab. Abgesehen von der heterocyclischen Verbindung **13t** emittieren alle *sym-m*-bTAA **13a–s** darüber hinaus im festen Zustand mit Emissionsmaxima zwischen 360 und 472 nm. Die Emissionsmaxima sowohl in Lösung als auch im Festkörper befinden sich damit in einer ähnlichen Größenordnung wie die der

sym-p-bTAA **7** mit analogem Substitutionsmuster. Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute der *sym-m*-bTAA **13** erreicht Werte bis zu 17 % in Dichlormethan und 21 % im Festkörper und sind damit deutlich niedriger als die der *sym-p*-bTAA **7** (Tabelle 3-45). Das Emissionsmaximum in Lösung lässt sich durch die elektronische Natur der Substituenten sowohl in der *para*-Position R^1 als auch R^2 der Arylringe einstellen.

Im weiteren Verlauf soll zunächst die Abhängigkeit der elektronischen Effekte in den konsanguinen Reihen mit konstantem Substituenten in Position R^1 und variierenden Substituenten in Position R^2 detailliert herausgestellt werden (Abbildung 3-148).

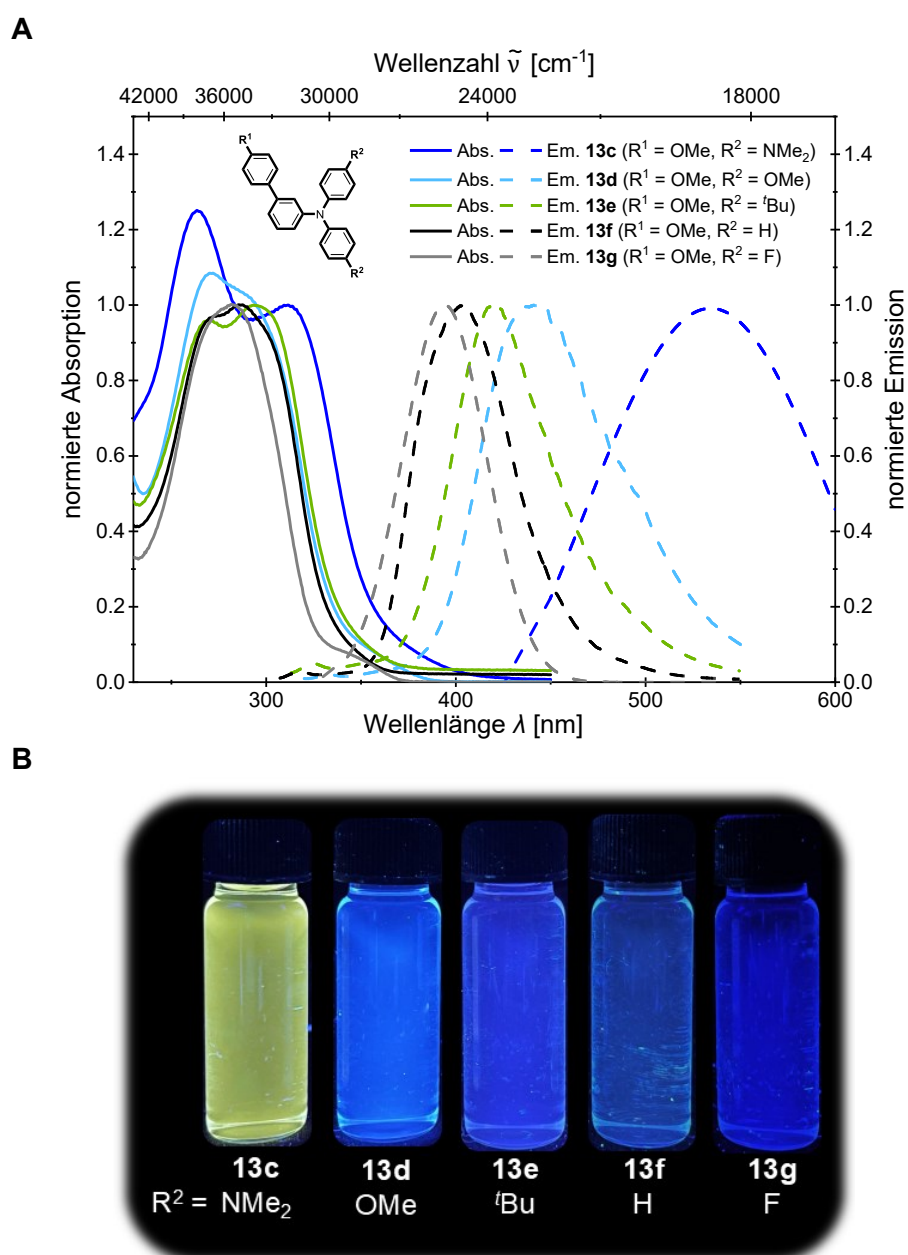


Abbildung 3-148: Vergleich (A) der normierten Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) und (B) des optischen Farbeindrucks (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) der *sym-m*-bTAA **13c–g** mit konstantem Substitutionsmuster an Position R^1 ($R^1 = \text{OMe}$).

Mit abnehmendem Donorcharakter des Substituenten in Position R² verschiebt sich die längstwellige Absorptionsschulter hypsochrom von 585 (**13c**) nach 353 nm (**13g**). Es lassen sich Korrelationen der experimentell bestimmten Absorptionsmaxima mit den Hammett-Parametern σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ableiten (Abbildung 3-149, A).

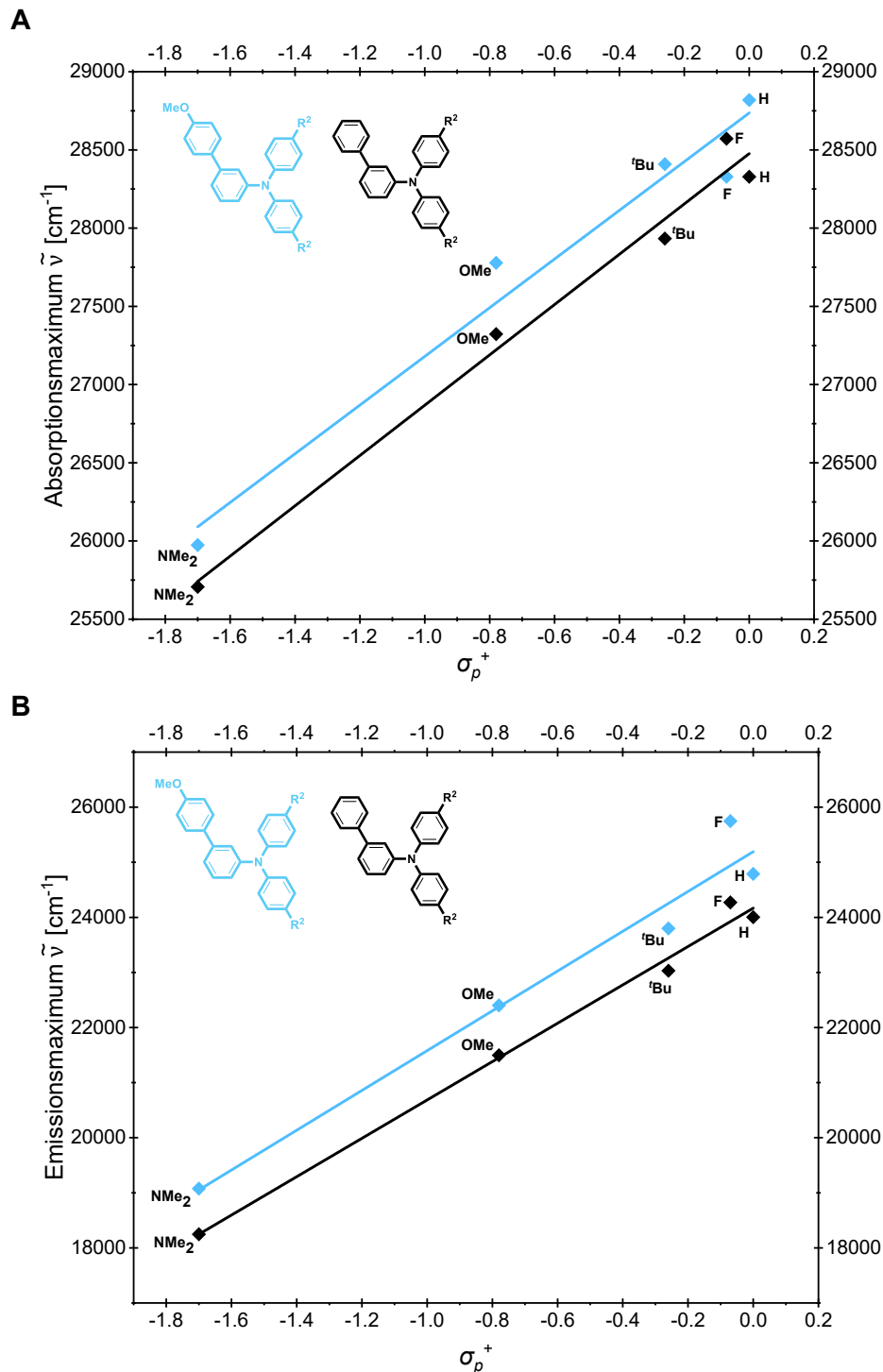


Abbildung 3-149: Korrelationen (A) der längstwelligen Absorptionsmaxima mit dem Substituentenparameter $\sigma_p^{+ [203]}$ (OMe: $\tilde{\nu}_{max,Abs} = 1556 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 28736 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.964$; H: $\tilde{\nu}_{max,Abs} = 1608 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 28476 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.985$) und (B) der Emissionsmaxima mit dem Substituentenparameter $\sigma_p^{+ [203]}$ (OMe: $\tilde{\nu}_{max,Em} = 3611 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 25192 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.977$; H: $\tilde{\nu}_{max,Em} = 3481 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 24167 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.992$) der *sym-m*-bTAA **13** bei konstantem Substituent in Position R¹.

Anders als für die *sym-p*-bTAA **7** führt dabei der Substituentenparameter σ_p^+ zur höchsten Korrelation (Tabelle 3-46). Dies lässt eine Mesomeriestabilisierung durch elektronenschiebende Gruppen annehmen, die eine Annäherung der Energieniveaus von HOMO und LUMO bewirken. Infolgedessen verschiebt sich die längstwellige Schulter mit abnehmendem Donorcharakter von R² hypsochrom und es resultiert eine positive Korrelation, da die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^+ , zunimmt (Abbildung 3-149, **A**). Allerdings konnte eine Korrelation nur unter Verwendung der simulierten längstwelligen Absorption der Verbindungen **13e**, **13h** und **13j** aufgestellt werden. Speziell für die Reihe mit konstantem Wasserstoffatom an R¹ wäre die Auswertung andernfalls limitiert, da zu wenige Daten für eine verlässliche Korrelation vorliegen würden.

Die Emissionsmaxima verschieben sich ebenfalls mit abnehmendem Donorcharakter des Substituenten in Position R² hypsochrom von 524 (**13c**) nach 388 nm (**13g**). Dieser elektronische Substituenteneffekt ließ sich für eine Auftragung der experimentell bestimmten Emissionsmaxima gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ausnutzen (Abbildung 3-149, **B**). Die höchste Korrelation wird dabei mit dem erweiterten *Hammett*-Parameter σ_p^+ erhalten (Tabelle 3-46).^[203] Dies lässt genauso wie für die *sym-p*-bTAA **7** eine Mesomeriestabilisierung des LUMO im schwingungsentspannten S₁-Zustand durch elektronenschiebende Gruppen vermuten. Im Gegensatz dazu bedingen elektronenziehende Gruppen eine Destabilisierung des LUMO, indem sie dessen Energie anheben, sodass sich die Emissionsmaxima mit abnehmendem Donorcharakter von R² hypsochrom verschieben. Die Auftragung resultiert somit in einer positiven Korrelation, da die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^+ , zunimmt (Abbildung 3-149, **B**).

Die Auftragung der *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergibt ebenfalls eine gute Korrelation mit σ_p^+ , jedoch auch nur unter Verwendung der simulierten längstwelligen Absorption für die Verbindungen **13e**, **13h** und **13j** (Abbildung 3-150).^[203] Elektronenschiebende Gruppen an R² begünstigen folglich die molekulare Relaxation und strukturelle Änderungen im angeregten Zustand, während elektronenziehende Gruppen diesen Prozessen entgegenwirken. Es wird dadurch vermutlich der Energieunterschied zwischen dem schwingungsangeregten und dem schwingungsentspannten S₁-Zustand durch Akzeptoren reduziert, was eine geringere *Stokes*-Verschiebung zur Folge hat. Dies erklärt die negative Steigung der Korrelation, da die *Stokes*-Verschiebung mit zunehmendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^+ , abnimmt.

Die Betrachtung des reinen induktiven Effekts mit σ_I und des reinen Resonanzeffektes mit σ_R liefert allgemein für die konsanguine Reihe mit konstantem R¹ niedrigere Korrelationskoeffizienten r^2 sowohl für die Auftragung der längstwelligen Absorptions- und Emissionsmaxima als auch für die der *Stokes*-Verschiebung (Tabelle 3-46). Hierbei führt

jedoch σ_R jeweils zu höheren Korrelationskoeffizienten r^2 , was auf einen dominierenden Einfluss des Resonanzeffekts hinweist.

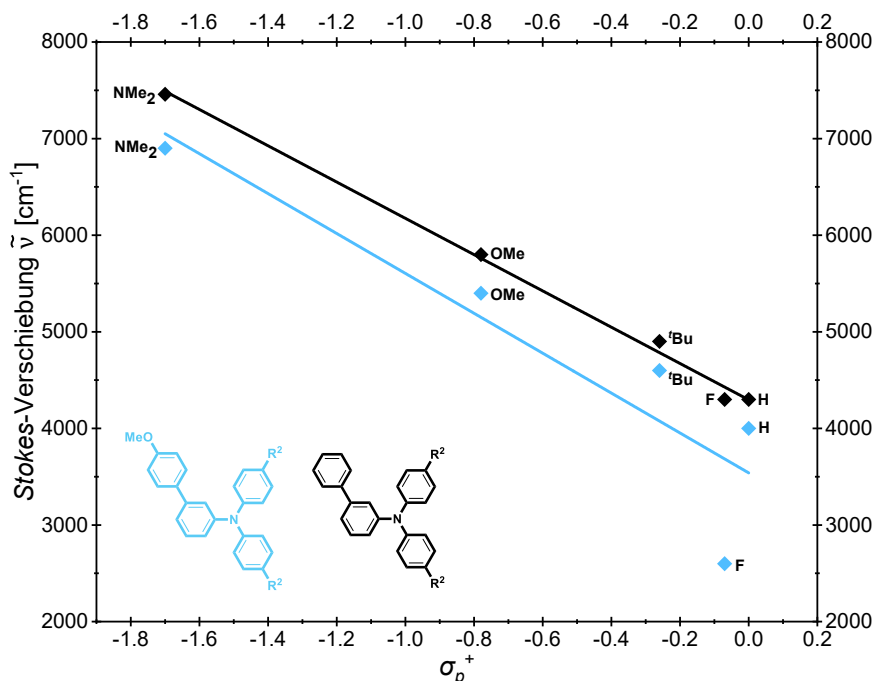


Abbildung 3-150: Korrelationen der Stokes-Verschiebung (OMe: $\Delta\tilde{\nu}_s = -2065 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 3539 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.882$; H: $\Delta\tilde{\nu}_s = -1878 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 4296 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.995$) mit dem Substituentenparameter $\sigma_p^{+[203]}$ der *sym-m*-bTAA **13** bei konstantem Substituent in Position R¹.

Die vergleichbare Steigung der Emissionskorrelation mit σ_p^+ für R² der *sym-m*-bTAA **13** in Bezug auf die von *sym-p*-bTAA **7** weist auf einen ähnlichen elektronischen Einfluss im angeregten Zustand hin. Die Steigung für die Korrelation der Stokes-Verschiebung gegen σ_p^+ zeigt dagegen einen geringeren Betrag als die der *sym-p*-bTAA **7**. Es ist daher anzunehmen, dass die *meta*-Biarylsubstitution den Einfluss von R² auf die molekulare Relaxation und strukturellen Änderungen im angeregten Zustand, verglichen mit den *para*-Derivaten **7**, abschwächt.

Tabelle 3-46: Übersicht über die Korrelationskoeffizienten aus den Auftragungen der experimentell bestimmten längstwelligsten Absorptionsmaxima und Emissionsmaxima der *sym-m*-bTAA **13** bei gleichem Substituenten in Position R¹ gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (die höchsten r^2 -Werte sind jeweils grau markiert).

Korrelationskoeffizienten	R ¹ = OMe			R ¹ = H		
	$\lambda_{max,Abs}$	$\lambda_{max,Em}$	$\Delta\tilde{\nu}_s$	$\lambda_{max,Abs}$	$\lambda_{max,Em}$	$\Delta\tilde{\nu}_s$
$r_{\sigma_p}^2$	0.913	0.962	0.829	0.982	0.977	0.966
$r_{\sigma_p^-}^2$	0.128	0.249	0.332	0.207	0.240	0.266
$r_{\sigma_p^+}^2$	0.964	0.977	0.882	0.985	0.992	0.995
$r_{\sigma_R}^2$	0.919	0.713	0.503	0.769	0.802	0.830
$r_{\sigma_I}^2$	0.015	0.023	0.104	0.001	0.003	0.001

Obwohl die Lage der Festkörperemissionsmaxima in der konsanguinen Reihe mit konstantem Substituenten in Position R^1 eine Substituentenabhängigkeit zeigt (Abbildung 3-151), lässt sich bei der Auftragung gegen die *Hammett*-Parameter keine signifikante Korrelation feststellen. Die größte Abweichung tritt für die Verbindung **13d** mit einem Methoxysubstituenten an Position R^1 auf, da deren Bande stark bathochrom verschoben ist. Die Festkörperemission wird vermutlich stärker von intermolekularen Wechselwirkungen als von reinen elektronischen Substituenteneffekten beeinflusst, da die molekulare Packung im Festkörper die elektronischen Zustände maßgeblich beeinflusst.^[338]

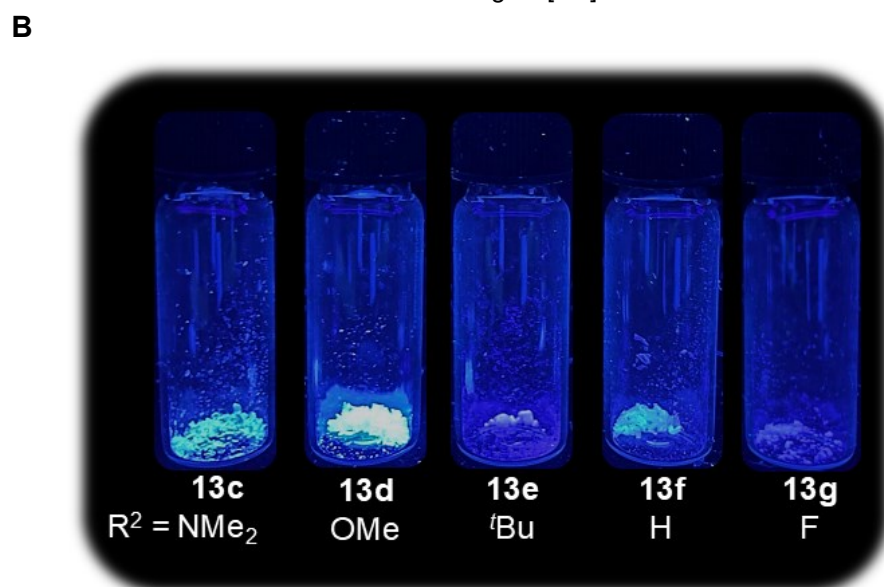
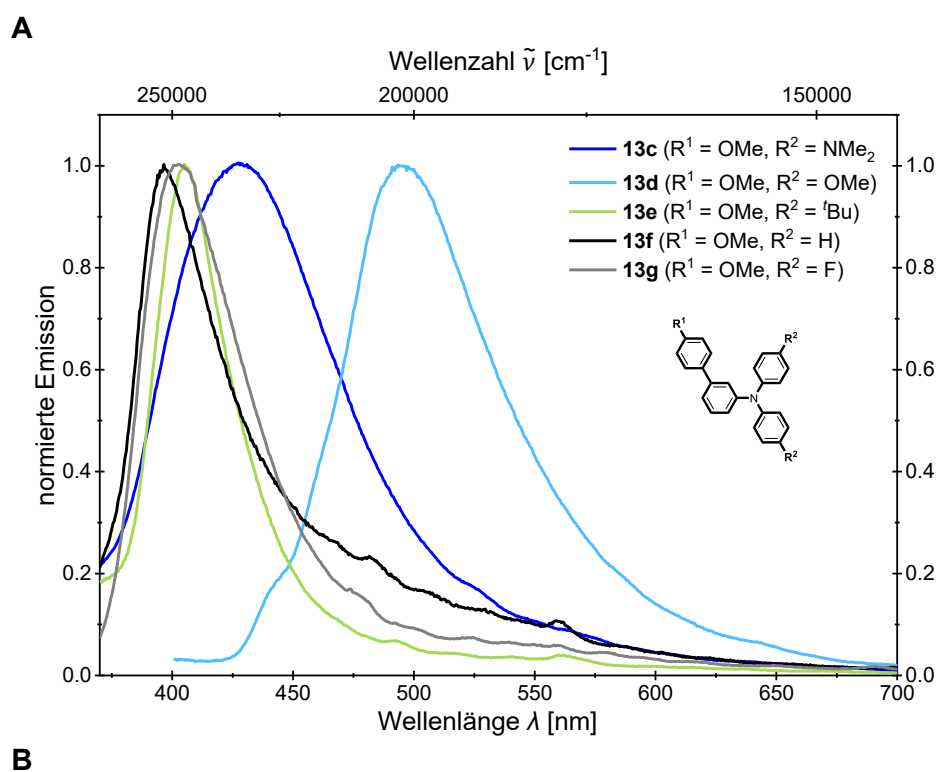


Abbildung 3-151: Vergleich **(A)** der normierten Festkörperemissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293$ K) und **(B)** des optischen Farbeindrucks (aufgenommen bei $T = 293$ K, $\lambda_{exc} = 365$ nm) des Festkörpers der *sym-m*-bTAA **13c–g** mit konstantem Substitutionsmuster an Position R^1 ($R^1 = \text{OMe}$).

Die absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F im Festkörper sind geringer als in Lösung, was sich durch die strahlungslose Reabsorption von Photonen im Festkörper erklären lässt.^[339]

Die elektronischen Effekte in den konsanguinen Reihen mit konstantem Substituenten in Position R^2 und variierenden Substituenten in Position R^1 sollen zudem detailliert untersucht und systematisch herausgearbeitet werden (Abbildung 3-152).

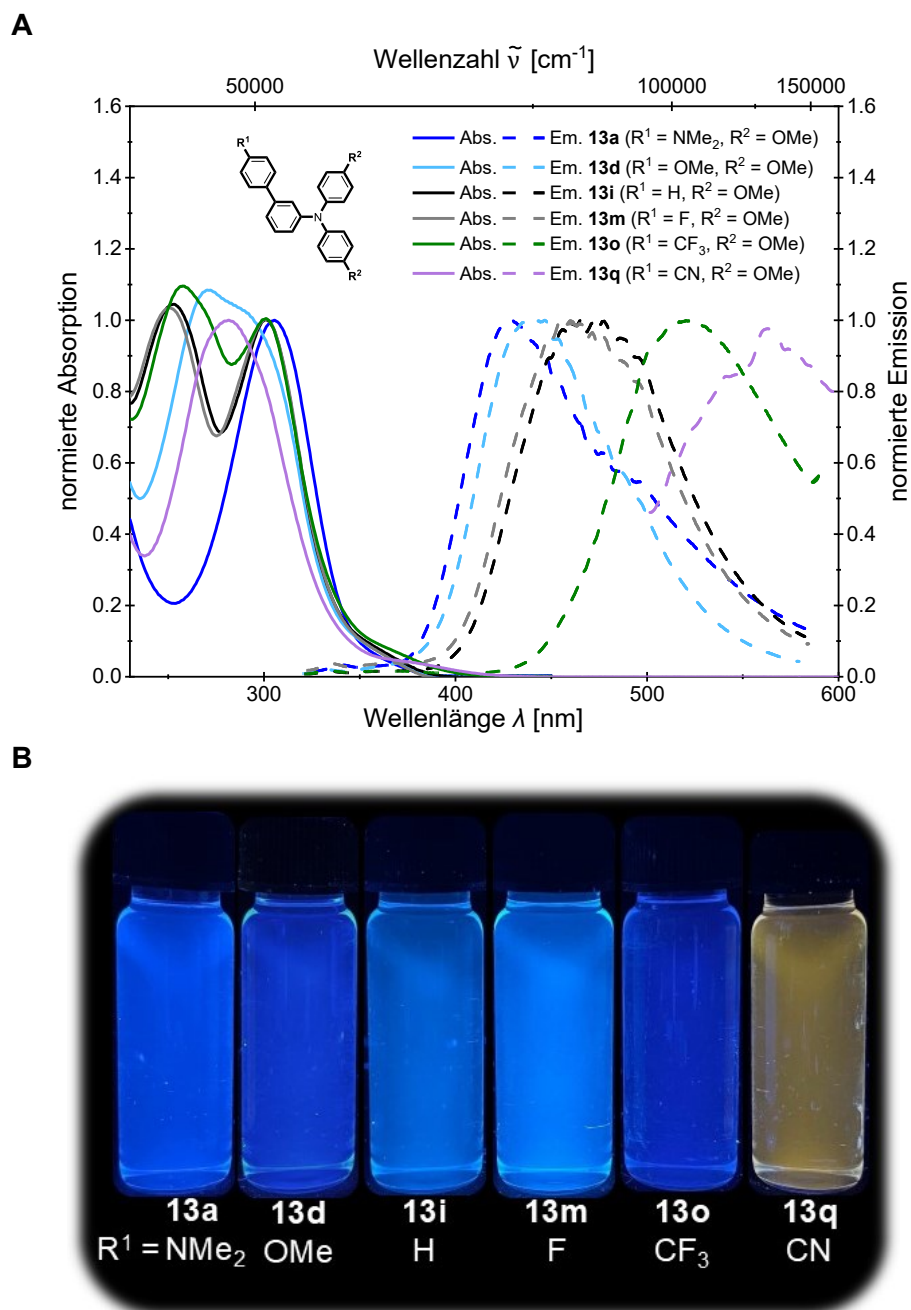


Abbildung 3-152: Vergleich (A) der normierten Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) und (B) des optischen Farbeindrucks (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) der *sym-m*-bTAA **13a**, **13d**, **13i**, **13m**, **13o** und **13q** mit konstantem Substitutionsmuster an Position R^2 ($R^2 = \text{OMe}$).

Genauso wie für die *sym-p*-bTAA **7** verschiebt sich das längstwellige Absorptionsmaximum bzw. die Schulter mit abnehmendem Donorcharakter des Substituenten in Position R^1

bathochrom von 365 (**13a**) nach 379 nm (**13q**). Anders als bei den *sym-p*-bTAA **7** weicht das Verhalten der Verbindungen **13a** und **13b** mit einem Dimethylaminorest an Position R¹ nicht von diesem Verhalten ab und konnte für die Analyse weiterhin berücksichtigt werden (Abbildung 3-153). Die längstwellige Schulter von **13b** ließ sich ebenfalls nur mithilfe einer Gaußfunktion approximieren, da diese aufgrund der Überlagerung nicht genau bestimmt werden konnte. Die Auftragung der experimentellen längstwelligigen Schulter gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergibt für σ_p^- die höchste Korrelation (Tabelle 3-47). Dies lässt sich vermutlich auf eine Mesomeriestabilisierung durch elektronenziehende Gruppen zurückführen, die eine Annäherung der Energieniveaus von HOMO und LUMO erreichen. Infolgedessen verschieben sich die längstwelligsten Absorptionsmaxima mit abnehmendem Donorcharakter von R¹ bathochrom und es resultiert jeweils eine negative Korrelation, da die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^- , abnimmt.

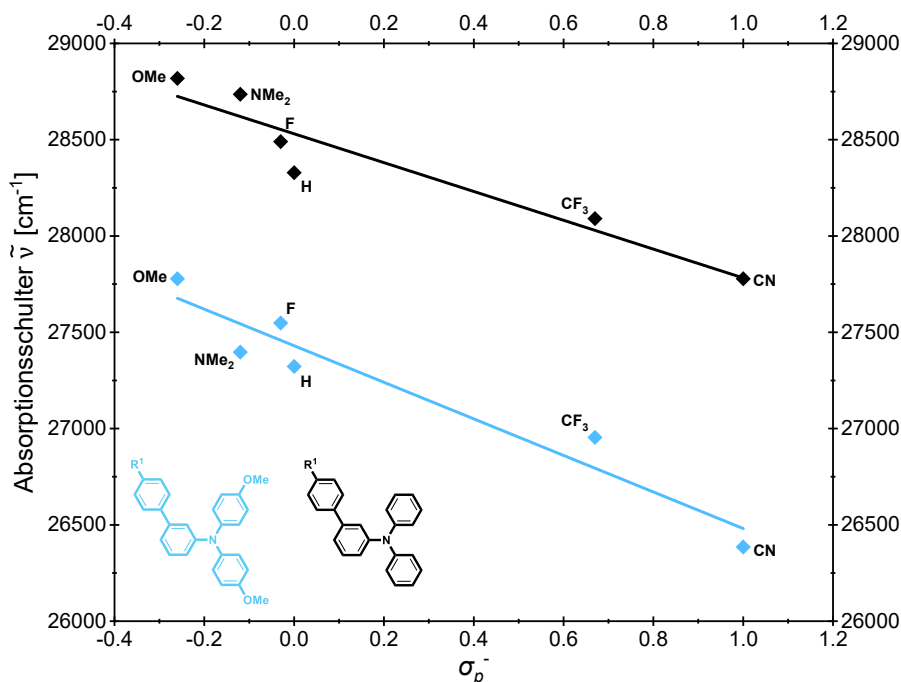


Abbildung 3-153: Korrelationen der längstwelligsten Absorptionsschulter mit dem Substituentenparameter σ_p^- ^[203] der *sym-m*-bTAA **13** bei konstantem Substituent in Position R² (OMe: $\tilde{\nu}_{max,Abs} = -949 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 27430 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.930$; H: $\tilde{\nu}_{max,Abs} = -748 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 28530 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.910$).

Für die konsanguinen Reihen mit variierendem Substituenten in Position R¹ weisen die Emissionsmaxima ebenfalls eine Substituentenabhängigkeit auf. Die Reihe zeigt jedoch ein umgekehrtes Emissionsverhalten verglichen mit der Reihe mit variierendem R², denn mit abnehmendem Donorcharakter des Substituenten in Position R¹ verschiebt sich das Emissionsmaximum bathochrom von 428 (**13a**) nach 562 nm (**13q**). Anders als für die *sym-p*-bTAA **7** weichen die Verbindungen **13a** und **13b** mit einer Dimethylaminofunktionalität an R¹ nicht systematisch von diesem Verhalten ab, sodass sie bei der Korrelation gegen die

Hammett-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I berücksichtigt wurden. Die höchste Korrelation wird für die konsanguinen Reihen mit einem Methoxyrest an R² mit dem erweiterten Hammett-Parameter σ_p^- erhalten (Abbildung 3-154, **A**).^[203]

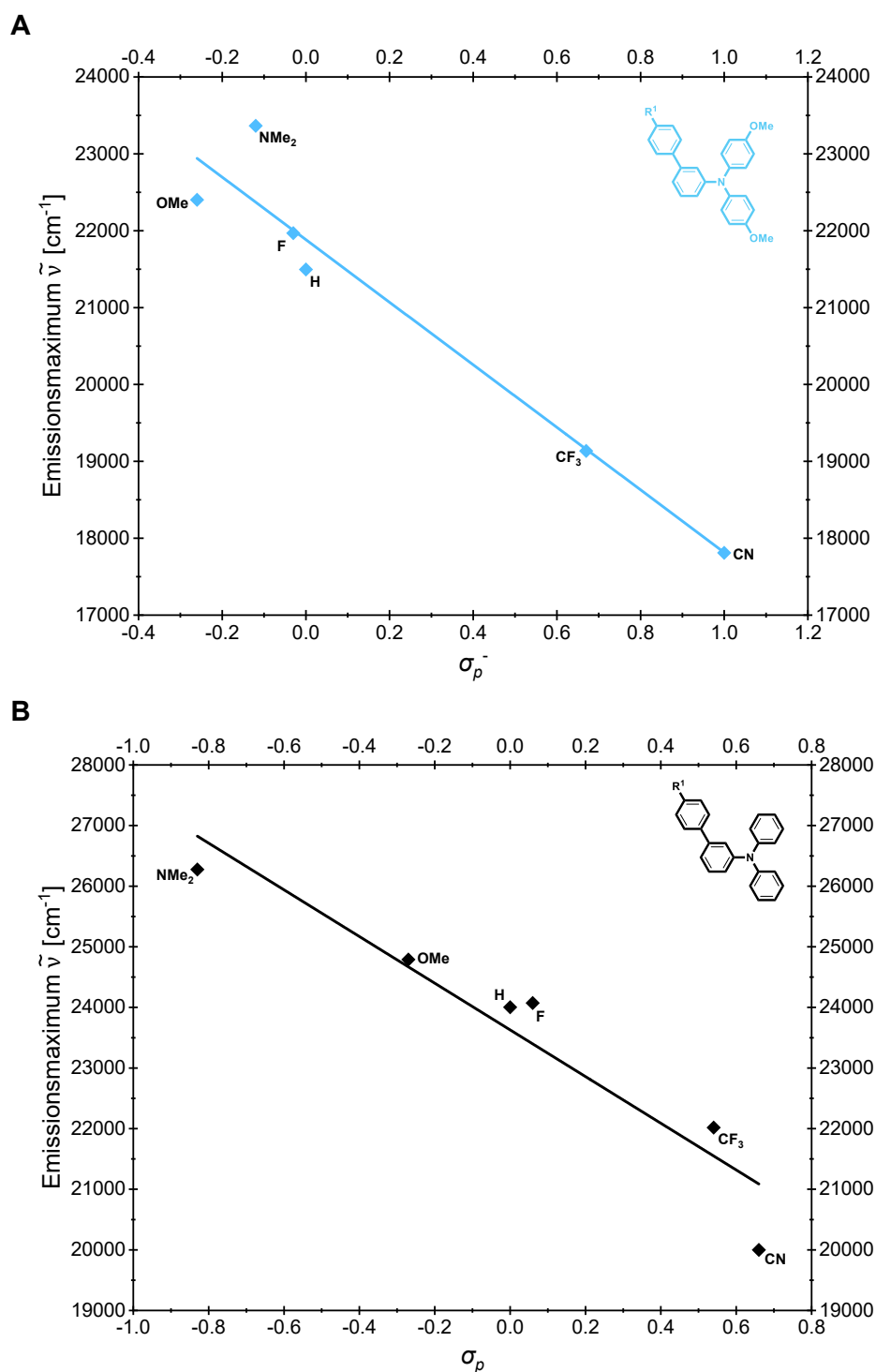


Abbildung 3-154: **(A)** Korrelationen der Emissionsmaxima der *sym-m*-bTAA **13** bei konstantem Methoxysubstituenten in Position R² mit dem Substituentenparameter σ_p^- ^[203] (OMe: $\tilde{\nu}_{max,Em} = -4067 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 21883 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.936$) und **(B)** Korrelationen der Emissionsmaxima der *sym-m*-bTAA **13** bei konstantem Wasserstoffsubstituenten in Position R² mit dem Substituentenparameter σ_p ^[203] (H: $\tilde{\nu}_{max,Em} = -3851 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p + 23629 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.905$).

Dies deutet auf eine Mesomeriestabilisierung des LUMO im schwingungsentspannten S_1 -Zustand durch elektronenziehende Gruppen an R^1 hin. Im Gegensatz dazu destabilisieren elektronenschiebende Gruppen das LUMO, wodurch dessen Energie möglicherweise angehoben wird. Die Emissionsmaxima verschieben sich dadurch mit abnehmendem Donorcharakter von R^1 bathochrom. Es ergibt sich somit eine negative Korrelation, da die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^- , sinkt (Abbildung 3-154, **A**). Der Betrag der Steigung liegt für diese Emissionskorrelation gegen σ_p^- für die Reihen der *sym-m*-bTAA **13** mit einem Methoxyrest an R^2 etwas höher als für die entsprechende Reihe der *sym-p*-bTAA **7**. Die *meta*-Biarylsubstitution verstärkt möglicherweise den elektronischen Einfluss von R^1 auf die Emission.

Für die konsanguinen Reihen mit einem Wasserstoffrest an R^2 wird für die Emission die höchste Korrelation dagegen mit dem ursprünglichen *Hammett*-Parameter σ_p erreicht (Tabelle 3-47). Es fehlt möglicherweise an R^2 ein elektronisch stärker wirksamer Substituent, sodass sich die Substituenteneffekte von R^1 besser durch die reine Kombination aus induktiven und mesomeren Einflüssen ($\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$) abbilden lassen. Die negative Steigung der Korrelation deutet darauf hin, dass Akzeptoren an R^1 die LUMO-Energie im schwingungsentspannten S_1 -Zustand absenken, während Donoren diese anheben. Infolgedessen sinkt die Wellenzahl der Emissionsmaxima mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit zunehmendem σ_p (Abbildung 3-154, **B**).

Tabelle 3-47: Übersicht über die Korrelationskoeffizienten aus den Auftragungen der experimentell bestimmten längstwelligen Absorptionsmaxima und Emissionsmaxima der *sym-m*-bTAA **13** bei gleichem Substituenten in Position R^2 gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (die höchsten r^2 -Werte sind jeweils grau markiert).

Korrelationskoeffizienten	$R^2 = \text{OMe}$			$R^2 = \text{H}$		
	$\lambda_{\text{max,Abs}}$	$\lambda_{\text{max,Em}}$	$\Delta\tilde{\nu}_s$	$\lambda_{\text{max,Abs}}$	$\lambda_{\text{max,Em}}$	$\Delta\tilde{\nu}_s$
$r_{\sigma_p}^2$	0.520	0.875	0.931	0.794	0.905	0.906
$r_{\sigma_p^-}^2$	0.930	0.936	0.865	0.910	0.879	0.854
$r_{\sigma_p^+}^2$	0.429	0.778	0.839	0.750	0.812	0.804
$r_{\sigma_R}^2$	0.446	0.690	0.794	0.750	0.748	0.720
$r_{\sigma_I}^2$	0.216	0.362	0.395	0.232	0.424	0.476

Die *Stokes*-Verschiebung der *sym-m*-bTAA **13** lässt sich im Gegensatz zu der von *sym-p*-bTAA **7** nicht nur mit dem Rest R^2 , sondern auch mit dem an R^1 einstellen, da sie mit abnehmendem Donorcharakter von 4000 (**13a**) auf 8600 cm^{-1} (**13q**) zunimmt (Abbildung 3-155). Die Auftragung der *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I führt mit σ_p zur höchsten Korrelation, sofern bei **13b** die approximierten längstwelligen Absorptionsschulter zur Bestimmung der *Stokes*-Verschiebung herangezogen wird (Tabelle 3-47).^[203] Sowohl induktive Effekte als auch Resonanzeffekte des Substituenten ($\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$) in Position R^1 nehmen daher vermutlich Einfluss auf die molekulare Relaxation und strukturelle Änderungen im angeregten Zustand. Die positive Steigung der Korrelation

deutet darauf hin, dass Akzeptoren den Energieunterschied zwischen dem schwingungsangeregten und dem schwingungsentspannten S_1 -Zustand vergrößern, was zu einer steigenden Stokes-Verschiebung mit zunehmendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p , führt.

Des Weiteren liefert die Betrachtung des reinen induktiven Effekts mit σ_I und des reinen Resonanzeffektes mit σ_R für die konsanguine Reihe mit konstantem R^2 niedrigere Korrelationskoeffizienten r^2 sowohl für die Auftragung der längstwelligsten Absorptionsschulter und der Emissionsmaxima als auch für die der Stokes-Verschiebung (Tabelle 3-47). Die Auftragung gegen den σ_R ergibt hierbei jedoch die höhere Korrelation, was auf einen dominierenden Einfluss des Resonanzeffekts hinweist.

Die Auftragung der absoluten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F gegen die Hammett-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergab keine signifikante Korrelation, daher lässt sich Φ_F wahrscheinlich nicht ausschließlich durch einfache elektronische Substituenteneffekte beschreiben.^[203]

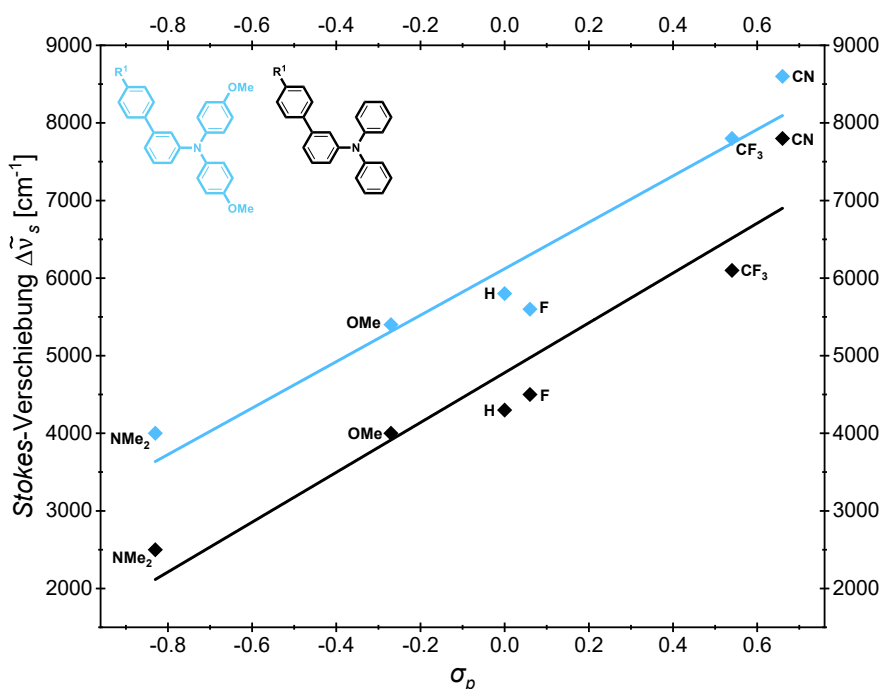


Abbildung 3-155: Korrelationen der Stokes-Verschiebung (OMe: $\Delta\tilde{\nu}_s = 2993 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p + 6120 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.931$; H: $\Delta\tilde{\nu}_s = 3211 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p + 4781 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.906$) mit dem Substituentenparameter σ_p ^[203] der *sym-m*-bTAA **13** bei konstantem Substituent in Position R^2 .

Die Lage der Festkörperemissionsmaxima der konsanguinen Reihen mit konstantem Substituenten in Position R^2 weist analog zur Reihe mit konstantem R^1 eine Substituentenabhängigkeit auf (Abbildung 3-156). Die Auftragung gegen die Hammett-Parameter zeigt keine signifikanten Korrelationen. Möglicherweise nehmen intermolekulare Wechselwirkungen einen stärkeren Einfluss auf die Festkörperemission als reine elektronische Substituenteneffekte, da die molekulare Packung im Festkörper die

elektronischen Zustände maßgeblich beeinflusst.^[338] Genauso wie konsanguine Reihe mit konstantem R^1 ist die Festkörperemission der Reihe mit konstantem R^2 im Vergleich zur Emission in Lösung überwiegend hypsochrom verschoben. Die absoluten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F im Festkörper fallen, anders als bei den *sym-p*-bTAA **7**, allerdings teilweise höher aus als in Lösung.

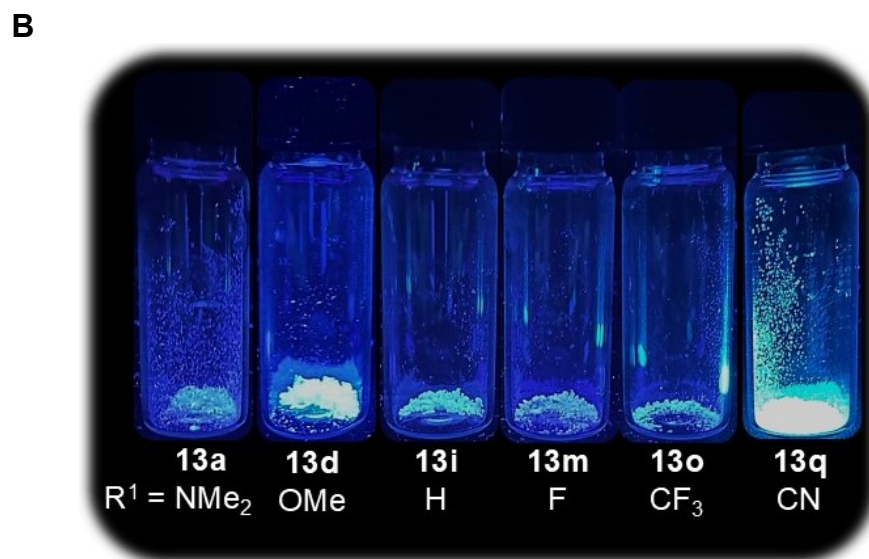
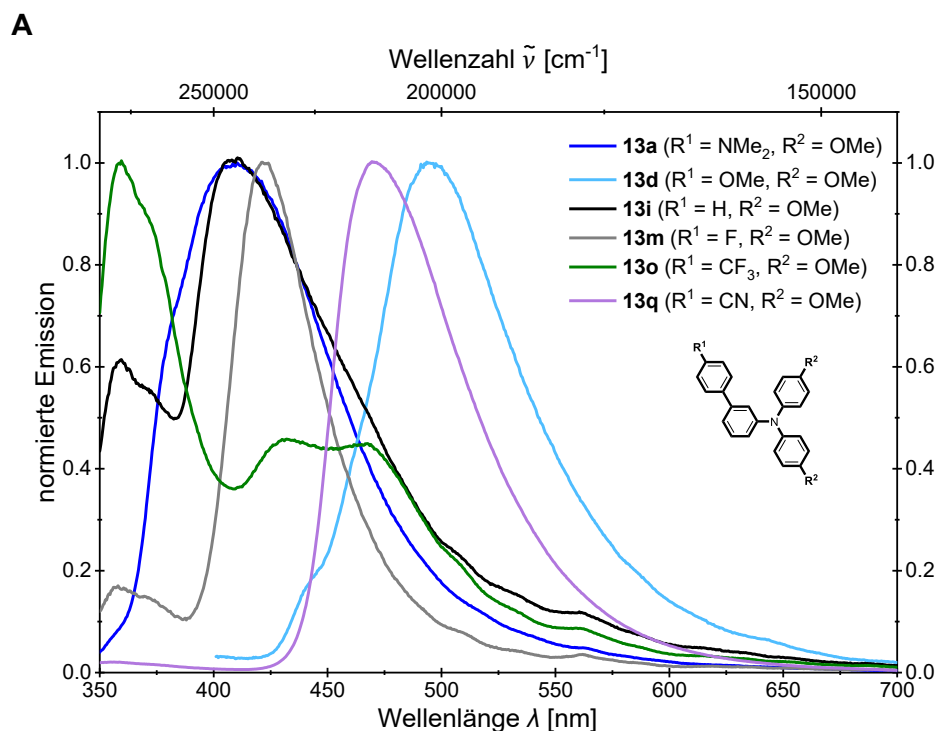


Abbildung 3-156: Vergleich **(A)** der normierten Festkörperemissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293$ K) und **(B)** des optischen Farbeindrucks (aufgenommen bei $T = 293$ K, $\lambda_{exc} = 365$ nm) der Festkörper der *sym-m*-bTAA **13a**, **13d**, **13i**, **13m**, **13o** und **13q** mit konstantem Substitutionsmuster an Position R^2 ($R^2 = \text{OMe}$).

Die in diesem Kapitel aufgestellten *Hammett*-Korrelationen für Absorption, Emission und *Stokes*-Verschiebung mit exzellenten Korrelationskoeffizienten ($r^2 = 0.829 - 0.992$) verdeutlichen eindrücklich, dass ein rationales Design maßgeschneiderter *sym-m*-bTAA **13** mit

gezielt konfigurierbaren photophysikalischen Eigenschaften möglich ist. Der Ausbau der Substanzbibliothek könnte außerdem die Voraussetzung für das Herausarbeiten einer noch differenzierteren dreidimensionalen Struktur-Eigenschafts-Beziehung bilden. Obwohl auch bei den *sym-m*-bTAA **13** eine Variation der Substituenten erfolgte, war diese im Vergleich zu den *sym-p*-bTAA **7** weniger systematisch und konzentrierte sich im Wesentlichen auf Wasserstoff- und Methoxygruppen. Die Aussagekraft einer dreidimensionalen Struktur-Eigenschafts-Beziehung wäre dadurch limitiert, weshalb auf die Ableitung einer vereinfachten Form einer multidimensionalen *Hammett*-Beziehung verzichtet wurde.

3.3.6.4.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie der *sym-m*-bTAA **13**

Es wurden analog zum *sym-p*-bTAA **7x** ergänzend zeitaufgelöste spektroskopische Messungen für *sym-m*-bTAA **13p** mit gleichem Substitutionsmuster durchgeführt. In einer ersten qualitativen Reagenzglasstudie bei 77 K fluoreszierte **13p** zunächst unter der UV-Lampe hellblau. Nach dem Ausschalten der UV-Lampe emittiert **13p** hellgrün mit einer zeitlich abnehmenden Intensität, was auf eine Veränderung des Emissionsspektrums im Zeitverlauf hinweist (Abbildung 3-157). So lassen sich angeregte Zustände gezielt untersuchen und Rückschlüsse auf Triplett-Zustand, Lebensdauer und TADF- oder ISC-Prozesse ziehen.

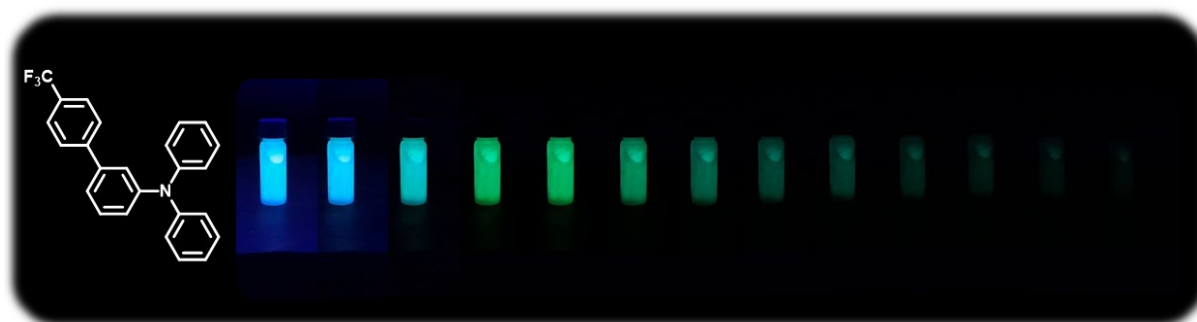


Abbildung 3-157: *Slit-Scan*-Darstellung des zeitlichen Emissionsverhaltens nach Anregung von *sym-m*-bTAA **13p**, generiert aus aufeinanderfolgenden Videoframes (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 77 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Zur Charakterisierung der angeregten Zustände von **13p** wurde zunächst der Einfluss von Luftsauerstoff auf die Emissionsintensität untersucht (Abbildung 3-158). Stationäre Messungen unter Luftausschluss deuten auf eine mögliche Beteiligung von Triplett-Zuständen hin, da molekularer Sauerstoff bevorzugt langlebige angeregte Zustände löscht, eine Wechselwirkung mit Singulett-Zuständen kann dabei jedoch nicht ausgeschlossen werden.^[350-351]

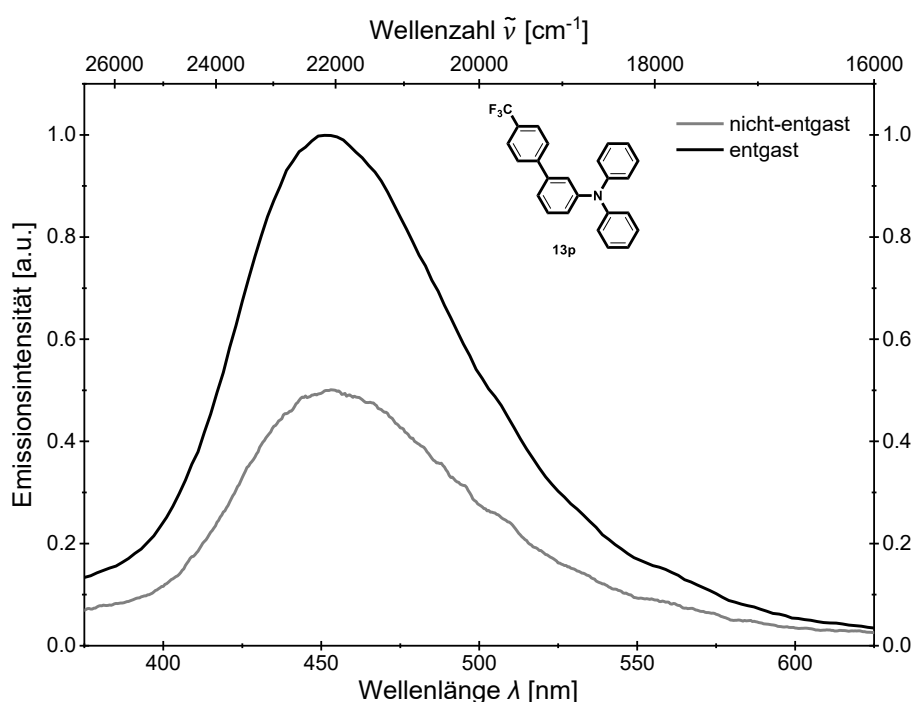


Abbildung 3-158: Vergleich der Emissionsintensität der nicht-entgast und entgasten Lösung von *sym-m*-bTAA **13p** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 356 \text{ nm}$, beide Emissionsspektren normiert auf das Maximum des entgasten Spektrums).

In Abbildung 3-158 ist das Emissionsspektrum von **13p** in entgastem und nicht-entgastem Dichlormethan bei Raumtemperatur dargestellt. In der entgasten Lösung tritt eine deutlich höhere Emissionsintensität auf, was auf eine Löschung angeregter Spezies durch molekularen Sauerstoff in der nicht-entgasten Probe hinweist. Dieser Effekt lässt sich durch die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F quantifizieren, die für die entgaste Lösung 0.12 und für die nicht-entgaste 0.05 beträgt (Tabelle 3-48).

Tabelle 3-48: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F , Fluoreszenzlebenszeit τ_F , strahlende Ratenkonstante k_F und nicht-strahlende Ratenkonstante k_{nr}) der entgasten und nicht-entgasten Lösungen von *sym-m*-bTAA **13p**.

Probe	Φ_F ^[a]	τ_F [ns] ^[b]	k_F [10^7 s^{-1}]	k_{nr} [10^7 s^{-1}]
nicht-entgast	0.05	10.6	0.47	8.96
entgast	0.12	15.7	0.76	5.61

^[a] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$.
^[b] Fluoreszenzlebenszeit τ_F aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, EPLED320 im TCSPC-Modus: $\lambda_{exc} = 314 \text{ nm}$).

Die Zerfälle der angeregten Zustände wurden anschließend mittels TCSPC-Messungen verfolgt, um weitere Informationen über die zugrundeliegenden Emissionsprozesse zu

erhalten. Hierzu wurde jeweils der Zerfall des Emissionsmaximums der entgasten und nicht-entgasten Lösung von **13p** bestimmt und logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 3-159). Wie erwartet, fällt die Fluoreszenzlebenszeit τ_F der nicht-entgasten Lösung mit 10.6 ns kürzer aus als die der entgasten Lösung mit 15.7 ns, was auf eine nicht-strahlende Deaktivierung des angeregten Zustands durch molekularen Sauerstoff hinweist (Tabelle 3-48).

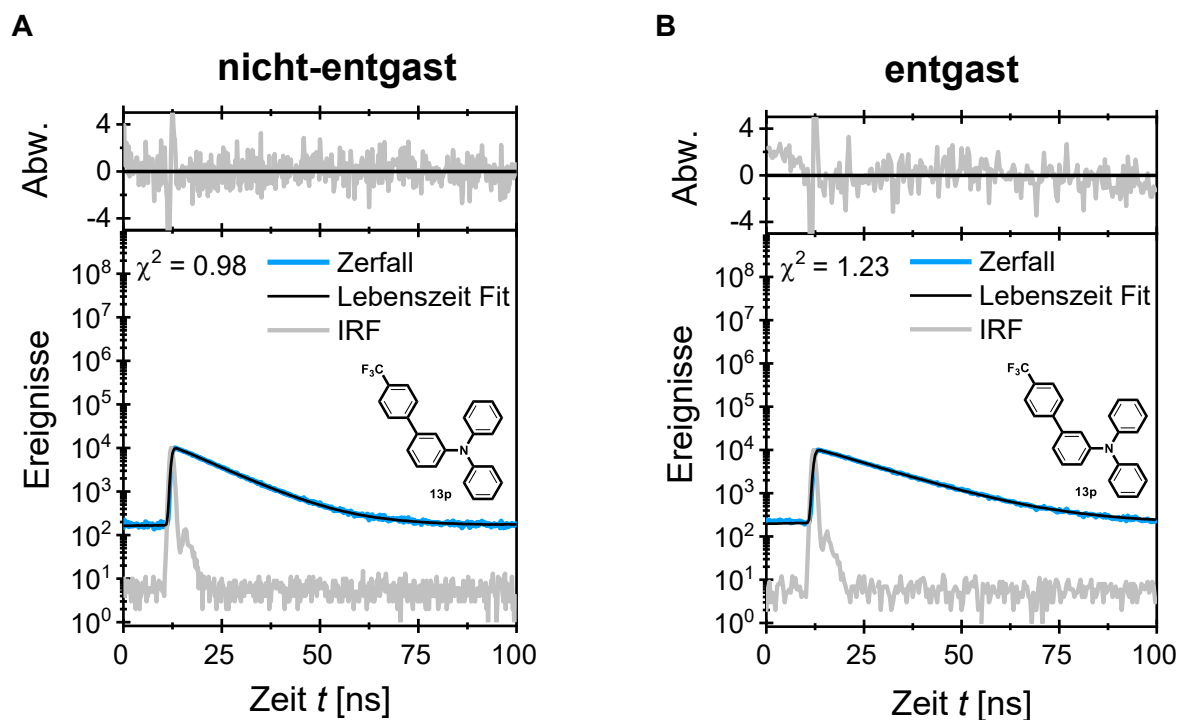


Abbildung 3-159: TCSPC-Messungen der (A) nicht-entgasten und (B) entgasten Lösung von *sym-m*-bTAA **13p** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 314 \text{ nm}$, Zerfall der angeregten Spezies (blau), Lebenszeit Fit (schwarz), IRF (unten, grau), gewichtetes Residuum (oben, grau) und χ^2 als Güte des Fits.

Die Fluoreszenzlebenszeit τ_F beider Proben übertrifft jedoch deutlich jene von *sym-p*-bTAA **7x**, was auf eine Stabilisierung des angeregten Singulett-Zustands durch die *meta*-Biarylsubstitution bzw. eine reduzierte nicht-strahlende Deaktivierung hindeutet. Dies spiegelt sich auch in der geringen nicht-strahlenden Ratenkonstante k_{nr} von **13p** wider. Die Anregungswellenlänge der verwendeten gepulsten LED von 314 nm wich von der zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F ab, wodurch sich geringfügige systematische Fehler in der Berechnung der strahlenden und nicht-strahlenden Ratenkonstante k_F und k_{nr} nicht ausschließen lassen. Diese wurden aus der gemessenen Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und der Fluoreszenzlebenszeit τ_F mithilfe von Gleichung 3-26 und Gleichung 3-27 (Kapitel 3.3.2.4.2) bestimmt. Die ermittelten Ratenkonstanten k_F und k_{nr} von der entgasten Lösung weichen um etwa 38 % bis 37 % von denen der nicht-entgasten Lösung ab. Diese Differenz könnte sowohl auf die unterschiedliche Anregungswellenlänge als auch auf eine mögliche Beteiligung von Triplett-Zuständen an der Emission von *sym-m*-bTAA **13p** zurückzuführen sein.

Das Emissionsmaximum bei 454 nm wurde mittels MCS-Messungen auch auf langlebige Emissionen bei Raumtemperatur untersucht, wobei sich keine Zerfälle im Mikro- oder Millisekundenbereich nachweisen ließen.

Eine weitere Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen Singulett- oder Triplett-Sauerstofflöschung in Dichlormethan bietet die theoretische Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeute $\phi_F^{O_2}$ ohne Sauerstofflöschung gemäß Gleichung 3-28 (Kapitel 3.3.2.4.2). Der berechnete Unterschied zwischen dem theoretischen Wert von 0.09 und dem experimentellen Wert von 0.05 weist auf zusätzliche Deaktivierungsprozesse neben der Löschung des S_1 -Zustands durch molekularen Sauerstoff hin. Der theoretische Wert berücksichtigt ausschließlich die Singulett-Löschung, was daher eine Beteiligung des Triplett-Zustands nahelegt.

Zur Identifizierung der beteiligten Deaktivierungsprozesse wurden im nächsten Schritt in Anlehnung an *sym-p*-bTAA **7x** zusätzliche stationäre Messungen bei 77 K in flüssigem Stickstoff durchgeführt. Triplett-Zustände organischer Verbindungen deaktivieren sich bei Raumtemperatur meist über nicht-strahlende Schwingungskanäle, weshalb sich die Phosphoreszenz oft erst bei tieferen Temperaturen nachweisen lässt.^[225, 350] Während das entgaste Spektrum von **13p** bei 293 K in Dichlormethan nur ein Emissionsmaximum bei 454 nm aufweist, zeigt das Spektrum bei 77 K eine ausgeprägtere vibronische Feinstruktur mit einem breiten Maximum bei etwa 474 nm (Abbildung 3-160). Das Fluoreszenzmaximum bei 454 nm verschiebt sich infolge der Abkühlung auf 77 K leicht bathochrom. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zur typischen Temperaturabhängigkeit, wie sie auch bei *sym-p*-bTAA **7x** beobachtet wurde, bei dem sich das Maximum bei 77 K leicht hypsochrom verschiebt. Für *sym-m*-bTAA **13p** lässt sich die bathochrome Verschiebung möglicherweise auf veränderte Solvatisierung, Konformationsfixierung oder Aggregationsprozesse im glasartigen Zustand bei 77 K zurückführen.^[406] Diese Temperaturabhängigkeit könnte auf eine relevante Wechselwirkung zwischen **13p** und der Umgebung hinweisen, die energetisch begünstigt ist und zu einer Absenkung des S_1 -Zustands führt.^[407] Das Phosphoreszenzspektrum bei 77 K mit einer Schulter bei 466 nm und einem dominanten Maximum bei 493 nm überlagert sich teilweise mit dem Fluoreszenzspektrum bei 77 K. Der im Fluoreszenzspektrum bei 77 K detektierte breite Peak deutet möglicherweise auf eine Überlagerung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz hin, was ein effizientes ISC und eine vergleichsweise kurze bis mittlere Lebensdauer des Triplett-Zustands nahelegen könnte, sodass sich die Phosphoreszenz bereits ohne zeitverzögerte Messung erfassen lässt.

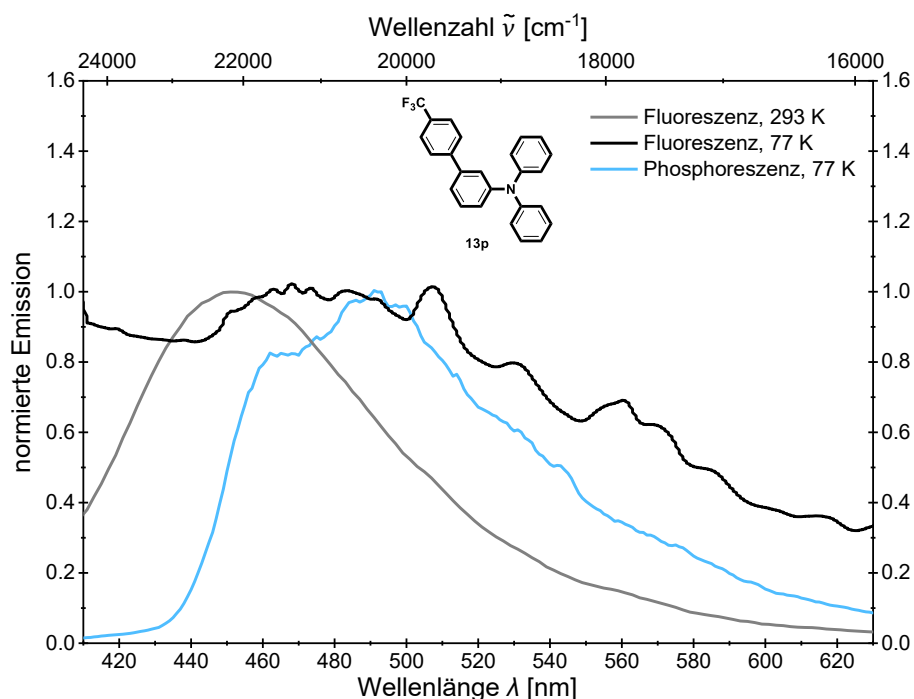


Abbildung 3-160: Vergleich der normierten Fluoreszenzspektren bei $T = 293$ K und bei $T = 77$ K mit dem Phosphoreszenzspektrum bei $T = 77$ K von *sym-m*-bTAA **13p** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $c = 10^{-7}$ M, $\lambda_{exc} = 356$ nm).

Die Spektren bei 293 K und 77 K sind nur eingeschränkt vergleichbar, da die Probe beim Abkühlen in einen glasartigen Zustand übergeht. Aus diesem Grund wurden die *Onset*-Werte aus dem x-Achsenabschnitt einer linearen Extrapolation am Wendepunkt der energiereichsten, intensivsten Emission bestimmt.^[354] Die experimentellen Energien des S_1 -Zustands (399 nm, 3.11 eV) und T_1 -Zustands (441 nm, 2.81 eV) lassen sich auf diese Weise direkt aus dem Fluoreszenz- und dem Phosphoreszenzspektrum bei 77 K ableiten.^[350] Der daraus berechnete ΔE_{ST} -Wert beträgt etwa 0.30 eV und ist für das Auftreten von TADF bei Raumtemperatur deutlich zu groß. Der experimentelle ΔE_{ST} -Wert ist damit kleiner als der des *para*-Isomers **7x** mit identischem Substitutionsmuster. Die *meta*-Biarylsubstitution bewirkt demnach vermutlich eine Annäherung der Energieniveaus von S_1 - und T_1 -Zustand. Ein Vergleich mit dem im folgenden Kapitel 3.3.6.5 berechneten quantenchemischen ΔE_{ST} -Wert erscheint sinnvoll, um die Aussagekraft der experimentellen Daten zu überprüfen und mögliche systematische Abweichungen zwischen theoretischer Vorhersage und experimenteller Bestimmung zu identifizieren.

Neben den stationären Messungen kann auch die zeitaufgelöste Spektroskopie bei 77 K weitere Informationen über die Art der einzelnen Emissionsbanden liefern. Die Zerfälle der angeregten Zustände wurden zunächst mittels TCSPC verfolgt und logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 3-161, **A**). Die zeitaufgelöste Messung bei der Emissionsbanden bei 474 nm ergab eine Zeitkonstante von 4.12 ns, mit der sich der Zerfall beschreiben lässt (Tabelle 3-49). Die Messung bei 474 nm resultierte in zwei Zeitkonstanten von 3.85 ns bzw.

15.6 ns, mit denen sich der Zerfall beschreiben lässt. Die Notwendigkeit mehrerer Zeitkonstanten zur Beschreibung des Zerfalls deutet darauf hin, dass neben der üblichen S_1 -Fluoreszenz aus dem schwingungsrelaxierten Zustand weitere Prozesse zur Emission beitragen.

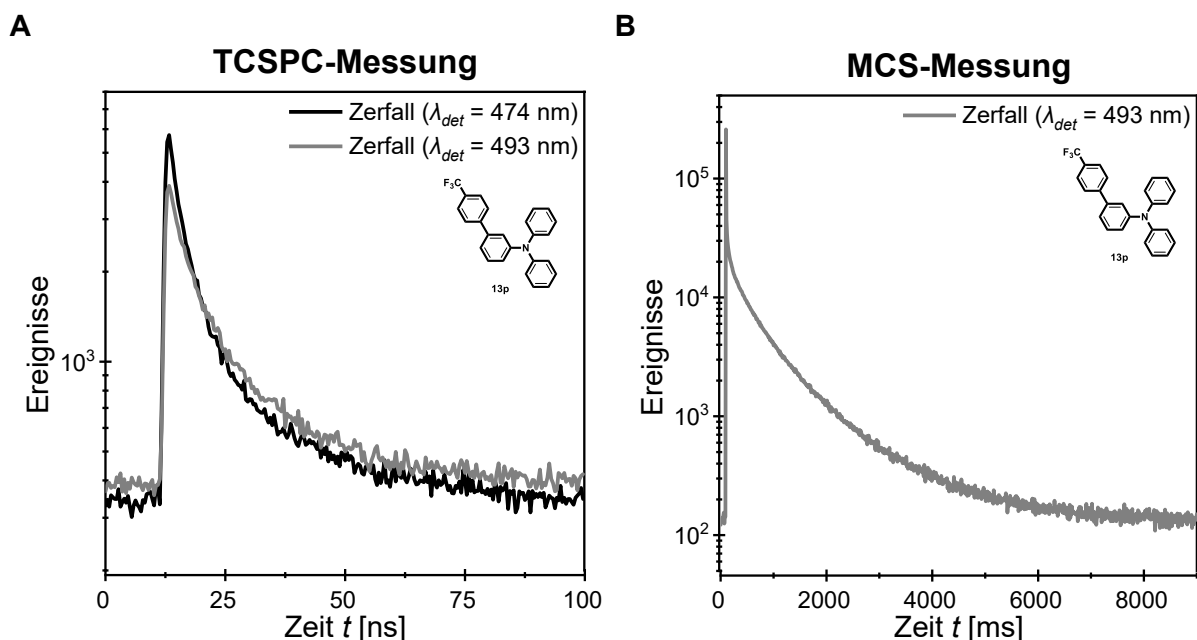


Abbildung 3-161: **(A)** TCSPC-Messungen und **(B)** MCS-Messungen der entgasten Lösung von *sym-m*-bTAA **13p** bei verschiedenen Emissionswellenlängen (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 77 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 314 \text{ nm}$, Zerfall der angeregten Spezies bei $\lambda_{det} = 474 \text{ nm}$ und 493 nm).

Des Weiteren ließen sich die Zerfälle der angeregten Zustände im Mikrosekunden- bis Millisekundenbereich mittels MCs-Messungen untersuchen und ebenfalls logarithmisch gegen die Zeit auftragen (Abbildung 3-161, **B**). Ein Hinweis auf längere Zerfälle im Mikrosekundenbereich konnte dabei nicht gefunden werden. Für die Emission bei 493 nm ließ sich jedoch eine Lebenszeit im Millisekundenbereich registrieren (Tabelle 3-49). Dies bestätigt, dass sich die Emission bei 77 K sowohl aus kurzlebigen Fluoreszenzanteilen als auch aus langlebigen Emissionsprozessen, vermutlich der Phosphoreszenz, zusammensetzt.

Tabelle 3-49: Ermittelte Emissionslebenszeiten τ_{F1} , τ_{F2} und τ_{F3} der verschiedenen Emissionsmaxima λ_{det} des Emissionsspektrums bei 77 K von *sym-m*-bTAA **13p**.

$\lambda_{det} \text{ [nm]}$	$\tau_{F1} \text{ [ns]}^{[a]}$	$\tau_{F2} \text{ [ns]}^{[a]}$	$\tau_{F3} \text{ [ms]}^{[b]}$
474	4.12 ($\chi^2 = 1.187$)	-	-
493	3.85 ($\chi^2 = 1.122$)	15.56 ($\chi^2 = 1.122$)	1117 ($\chi^2 = 1.207$)

^[a] Fluoreszenzlebenszeit τ_F aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 77 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, EPLED320 im TCSPC-Modus: $\lambda_{exc} = 314 \text{ nm}$. ^[b] Fluoreszenzlebenszeit τ_F aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 77 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, EPLED320 im MCS-Modus: $\lambda_{exc} = 314 \text{ nm}$).

3.3.6.5 Quantenchemische Betrachtung der *sym-m*-bTAA **13**

Für einen tiefergehenden Einblick in die elektronische Struktur der *meta*-substituierten Derivate **13** sollten ebenfalls TD-DFT-Rechnungen mit Gaussian 16^[355] durchgeführt werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden analog zu den *sym-p*-bTAA **7** das PBE1PBE-Funktional^[356-357] und der *Pople*-Basissatz 6-31+G**^[358] verwendet. Alle Minimalstrukturen ließen sich eindeutig durch analytische Frequenzanalyse (NImag=0) bestätigen. In Übereinstimmung mit den Absorptions- und Emissionseigenschaften in Lösung wurden die quantenchemischen Rechnungen unter Anwendung des PCM mit Dichlormethan als Dielektrikum realisiert.^[359] Die quantenchemischen Berechnungen erfolgten exemplarisch für alle an R¹ oder R² wasserstoffsubstituierten Verbindungen **13b**, **13f**, **13h-l**, **13n**, **13p** und **13r**, deren Ergebnisse in Tabelle 3-50 aufgelistet sind. Die berechneten Anregungs- und Emissionsenergien stimmen zufriedenstellend mit den experimentellen Daten der ausgewählten Beispiele überein, obwohl die Anregungsenergien insgesamt leicht unterschätzt werden.

Alle *sym-m*-bTAA **13** haben ein ähnliches Absorptionsmuster, weshalb das experimentelle und simulierte UV/Vis-Spektrum zunächst von der unsubstituierten Verbindung **13k** betrachtet wird (Abbildung 3-162, **A**). Die dort gezeigten Balken entsprechen den berechneten Oszillatorstärken der Übergänge und verdeutlichen, dass die beiden Absorptionsbanden aus mehreren Einzelübergängen bestehen. Die Übergänge verschmelzen durch die spektrale Linienverbreiterung zu jeweils einer breiten Bande. Die kürzerwellige Absorptionsbande wird dabei vom HOMO-1→LUMO-Übergang ($S_0 \rightarrow S_7$) dominiert. Dieser Übergang weist den Charakter eines lokal angeregten Zustands (*localized excitation*, LE) auf, da die Elektronendichten der beiden Orbitale stark überlappen, was in einer hohen Oszillatorstärke f resultiert (Abbildung 3-162, **B** unten). Die Übergänge $S_0 \rightarrow S_2$ und $S_0 \rightarrow S_3$ tragen dagegen mit etwas geringeren Oszillatorstärken zur Überlagerung der längstwelligen Absorptionsbande bei, gemeinsam mit weiteren schwach erlaubten Übergängen, einschließlich des HOMO→LUMO-Übergangs. Der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang entspricht überwiegend einem HOMO→LUMO-Übergang. Der $S_0 \rightarrow S_3$ -Übergang sowie der HOMO→LUMO-Übergang weisen einen CT-Charakter auf, da die Elektronendichte entweder vom TAA- zum Biarylaminanteil oder umgekehrt verschoben wird.

Der Vergleich des experimentellen und simulierten UV/Vis-Spektrums von *sym-m*-bTAA **13k** (Abbildung 3-162) mit denen von *sym-p*-bTAA **7n** (Abbildung 3-57, Kapitel 3.3.2.5) verdeutlicht markante Unterschiede zwischen elektronischen Übergängen beider Isomere. Besonders auffällig ist dabei die unterschiedliche Oszillatorstärke des HOMO→LUMO-Übergangs, welcher bei beiden Verbindungen überwiegend dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang entspricht.

Tabelle 3-50: TD-DFT-Berechnungen zu den UV/vis-Absorptions- und Emissionsmaxima der *sym-m*-bTAA **13b**, **13f**, **13h–l**, **13n**, **13p** und **13r** (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max, Abs(exp)}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max, Abs(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag	$\lambda_{max, Em(exp)}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{max, Em(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag
13b	NMe ₂	H	305 (65400)	311 (0.4831) HOMO → LUMO+2 (25 %) HOMO → LUMO (22 %) HOMO-1 → LUMO (21 %)	381	382 (0.0934) HOMO → LUMO (66 %)
				313 (0.0684) HOMO → LUMO+2 (35 %) HOMO-1 → LUMO+2 (22 %)		
				315 (0.6642) HOMO-1 → LUMO (34 %) HOMO → LUMO+1 (29 %) HOMO-1 → LUMO+1 (25 %)		
				338 (0.0576) HOMO → LUMO (61 %) HOMO-1 → LUMO (30 %) HOMO → LUMO+1 (6 %)		
			347 (sh, 11000) ^[c]			
13f	OMe	H	270 (sh, 26300)	274 (0.4563) HOMO-1 → LUMO (80 %)	403	391 (0.0437) HOMO → LUMO (93 %)
				276 (0.2307) HOMO → LUMO+5 (70 %)		
				291 (0.1133) HOMO → LUMO+3 (51 %) HOMO → LUMO+4 (40 %)		
				311 (0.2553) HOMO → LUMO+2 (97 %)		
			347 (sh, 1900)			
			250 (23200)	257 (0.6130) HOMO-1 → LUMO (85 %)		
13k	H	H	302 (25500)	275 (0.0554) HOMO → LUMO+5 (90 %)	417	410 (0.0375) HOMO → LUMO (94 %)
				293 (0.1302) HOMO → LUMO (90 %)		
				310 (0.2602) HOMO → LUMO+2 (96 %)		
				315 (0.2738) HOMO → LUMO+1 (93 %)		
			353 (sh, 1200)	345 (0.0286) HOMO → LUMO (93 %)		

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁷ M. ^[c] Aus den experimentellen Daten mit Gaußfunktion approximierter längstwelliger Übergang $\lambda_{Abs, approx}$.

Tabelle 3-50 (Fortsetzung): TD-DFT-Berechnungen zu den UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmaxima der *sym*-*m*-bTAA **13b**, **13f**, **13h–l**, **13n**, **13p** und **13r** (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,Abs(exp)}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Abs(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{max,Em(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag
13n	F	H	248 (22200)	256 (0.6062) HOMO-1 → LUMO (87 %)	415	407 (0.0374) HOMO → LUMO (94 %)
			302 (25000)	292 (0.1160) HOMO → LUMO+4 (87 %)		
				310 (0.2570) HOMO → LUMO+2 (93 %)		
				316 (0.2824) HOMO → LUMO+1 (88 %)		
			351 (sh, 1400)	344 (0.0281) HOMO → LUMO (93 %)		
13p	CF ₃	H	252 (24000)	256 (0.1818) HOMO → LUMO+6 (66 %) HOMO-1 → LUMO (24 %)	454	458 (0.0283) HOMO → LUMO (96 %)
			264 (sh, 23000)	263 (0.5276) HOMO-1 → LUMO (72 %)		
			301 (26500)	299 (0.2111) HOMO → LUMO+4 (84 %)		
				309 (0.2323) HOMO → LUMO+3 (60 %)		
			356 (sh, 1500)	318 (0.2298) HOMO → LUMO+1 (87 %)		
13r	CN	H	262 (sh, 26800)	368 (0.0257) HOMO → LUMO (96 %)	500	491 (0.0259) HOMO → LUMO (97 %)
			286 (33700)	281 (0.7542) HOMO-1 → LUMO (92 %)		
				305 (0.3758) HOMO → LUMO+4 (71 %)		
				309 (0.1776) HOMO → LUMO+3 (75 %)		
			360 (sh, 2200)	319 (0.1849) HOMO → LUMO+1 (70 %)		
13h	H	NMe ₂	255 (25200)	400 (0.0215) HOMO → LUMO (97 %)	548	584 (0.0186) HOMO → LUMO (98 %)
			331 (21200)	268 (0.1586) HOMO-2 → LUMO (45 %)		
				269 (0.0535) HOMO-1 → LUMO+1 (77 %)		
				270 (0.0455) HOMO-2 → LUMO (38 %)		
				313 (0.4368) HOMO → LUMO+4 (85 %)		
	313 (0.1002) HOMO → LUMO+5 (61 %)					
	323 (0.2336) HOMO → LUMO+3 (68 %)					
	343 (0.1991) HOMO → LUMO+1 (92 %)					
	394 (0.0249) HOMO → LUMO (95 %)					

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁷ M.

Tabelle 3-50 (Fortsetzung): TD-DFT-Berechnungen zu den UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmaxima der *sym-m*-bTAA **13b**, **13f**, **13h–l**, **13n**, **13p** und **13r** (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,Abs(exp)}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Abs(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke), dominantester Beitrag	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{max,Em(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke), dominantester Beitrag
13i	H	OMe	253 (24900)	255 (0.1155) HOMO → LUMO+7 (55 %)	465	475 (0.0237) HOMO → LUMO (94 %)
				259 (0.4655) HOMO-1 → LUMO (64 %)		
			301 (23900)	296 (0.0867) HOMO → LUMO+5 (95 %)		
				303 (0.3649) HOMO → LUMO+4 (83 %)		
				327 (0.1928) HOMO → LUMO+1 (92 %)		
			366 (sh, 1500)	369 (0.0261) HOMO → LUMO (94 %)		
13j	H	^t Bu	251 (24500)	257 (0.5721) HOMO-1 → LUMO (79 %)	434	432 (0.0324) HOMO → LUMO (94 %)
				296 (0.2091) HOMO → LUMO+3 (42 %) HOMO → LUMO+4 (52 %)		
			303 (27900)	312 (0.3071) HOMO → LUMO+2 (97 %)		
				320 (0.3029) HOMO → LUMO+1 (94 %)		
				354 (0.0290) HOMO → LUMO (94 %)		
			13l	H		
258 (0.5965) HOMO-1 → LUMO (91 %)						
295 (34100)	289 (0.0773) HOMO → LUMO+4 (91 %)					
	298 (0.2330) HOMO → LUMO+3 (88 %)					
	306 (0.1844) HOMO → LUMO+2 (94 %)					
350 (sh, 2800)	316 (0.1866) HOMO → LUMO+1 (90 %)					
	352 (0.0276) HOMO → LUMO (93 %)					

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁷ M.

Bei der *para*-Verbindung **7n** wird das längstwellige Absorptionsmaximum hauptsächlich vom HOMO→LUMO-Übergang wegen der hohen Oszillatorstärke dominiert, sodass dieser Übergang bei 344 nm in etwa dem simulierten Bandenmaximum von 340 nm entspricht. Die lineare Konjugation zwischen Biaryl- und TAA-Einheit ist aufgrund der *para*-Substitution möglicherweise besonders effizient.^[408] Dies führt folglich zu einer erhöhten Delokalisation der Elektronendichte über das gesamte π -System, was die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen HOMO und LUMO signifikant erhöht. Der HOMO→LUMO-Übergang wird dadurch energetisch begünstigt und verfügt über eine höhere Oszillatorstärke. Demgegenüber weist die *meta*-Verbindung **13k** ein deutlich differenziertes Verhalten auf, denn der berechnete HOMO→LUMO-Übergang bei 345 nm besitzt eine sehr geringe Oszillatorstärke und erscheint

im Spektrum nur als kaum sichtbare Schulter. Anders als bei **7n** kehrt das Spektrum bei **13k** nach dem längstwelligen Absorptionsmaximum nicht steil auf die Basislinie zurück, sondern zeigt einen flachen Ausläufer, der auf eine geringe Absorption des niedrigsten Übergangs hindeutet.

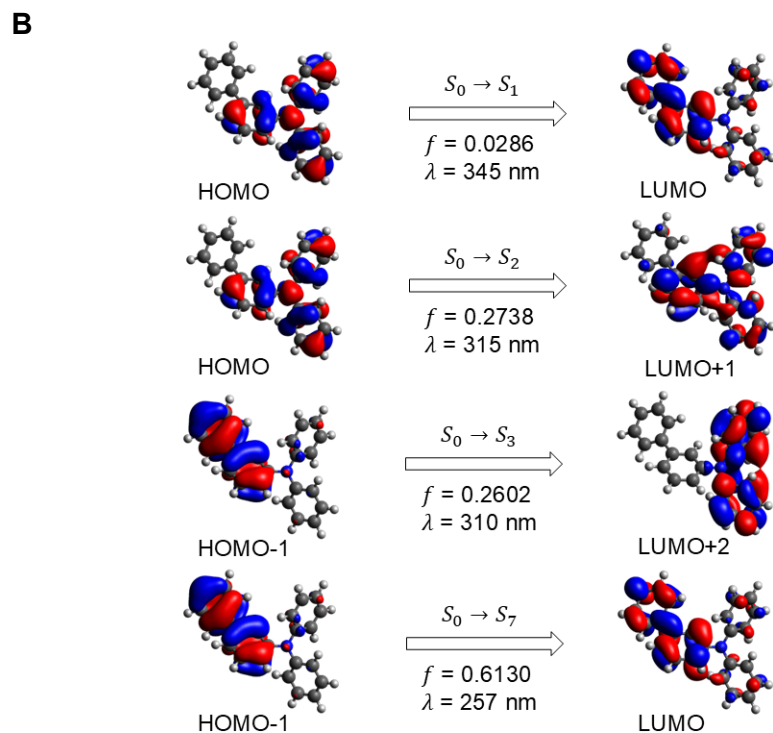
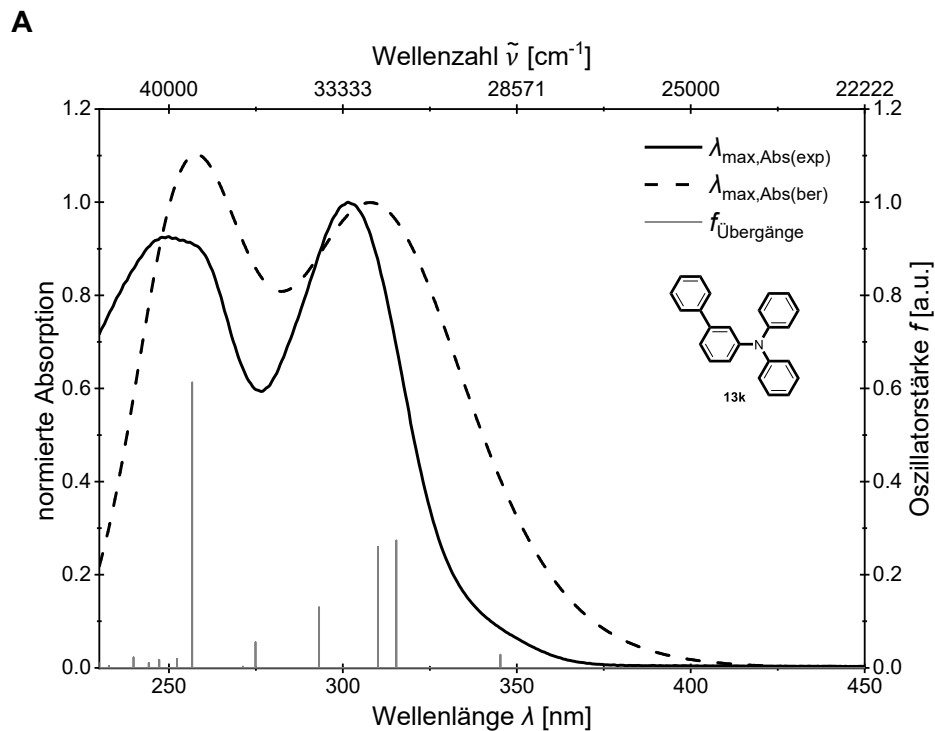


Abbildung 3-162: **(A)** Vergleich des berechneten (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2) und experimentell bestimmten (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$) UV/Vis-Spektrums von *sym-m*-bTAA **13k** mit den berechneten Oszillatorstärken als Balken. **(B)** Berechnete Molekülorbitale (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.025 a.u.) von **13k** für den HOMO→LUMO-Übergang und die drei dominantesten Energieübergänge.

Im Vergleich dazu ist diese Schulter bei Verbindung **13r** mit einer Cyanogruppe an R¹ bathochrom verschoben und somit etwas ausgeprägter, weil der HOMO→LUMO-Übergang bei 400 nm nicht mit den dominanten Übergängen in höhere Zustände zusammenfällt (Abbildung 3-163).

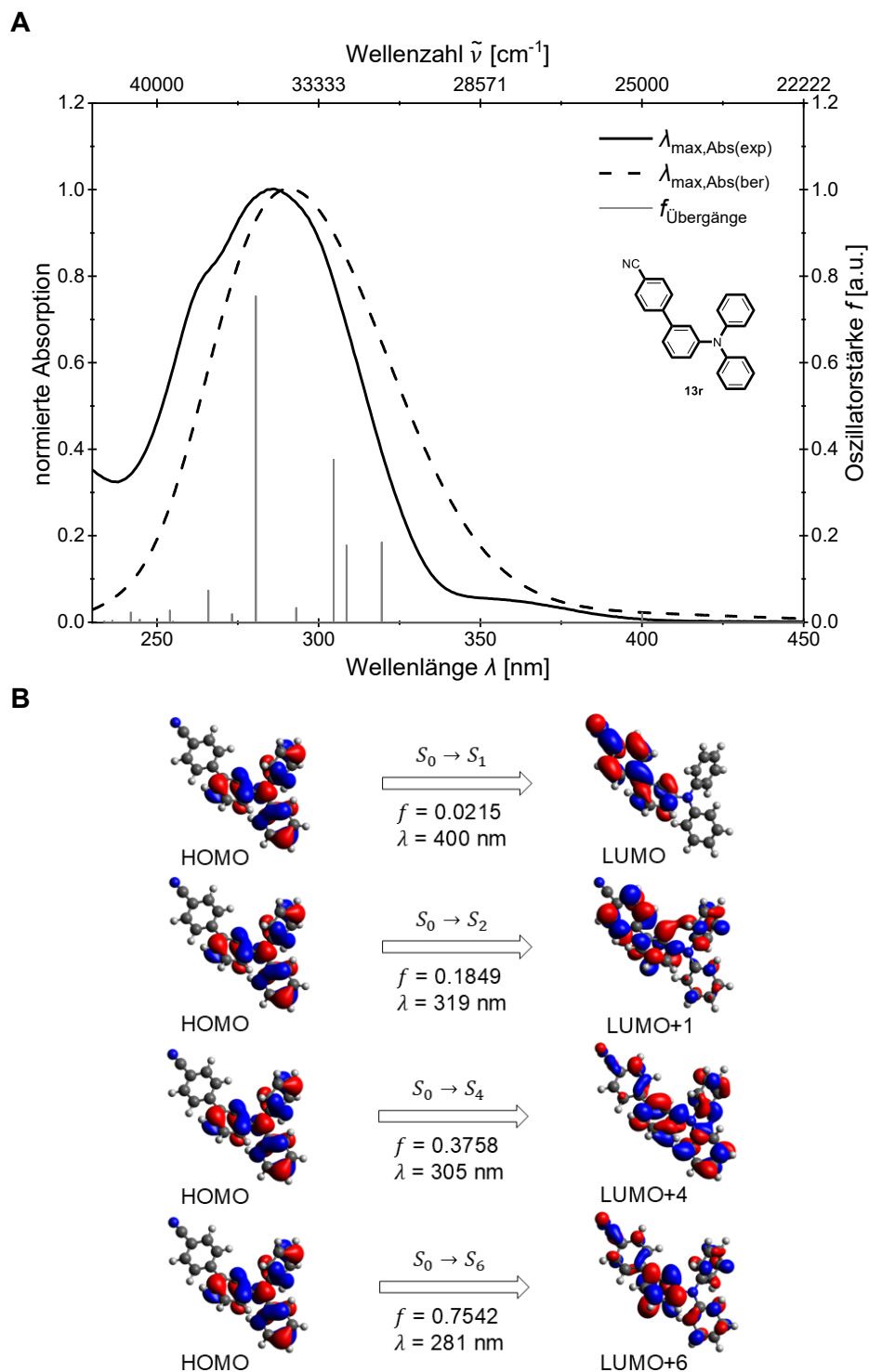


Abbildung 3-163: **(A)** Vergleich des berechneten (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂) und experimentell bestimmten (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$) UV/Vis-Spektrums von *sym-m*-bTAA **13r** mit den berechneten Oszillatorstärken als Balken. **(B)** Berechnete Molekülorbitale (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.) von **13r** für den HOMO→LUMO-Übergang und die drei dominantesten Energieübergänge.

Bei den *sym-m*-bTAA **13b**, **13e**, **13h**, **13j** und **13s** fällt diese Schulter jedoch vollständig mit der längstwelligsten Absorptionsbande zusammen, weshalb die Normierung für alle *sym-m*-bTAA **13** einheitlich auf die Bande und nicht auf die Schulter erfolgt. HOMO und LUMO der *sym-m*-bTAA **13** sind im Vergleich zu denen der *para*-Verbindungen noch strikter auf verschiedene Molekülteile lokalisiert, was in Kombination mit der *meta*-bedingten Kreuzkonjugation vermutlich eine effektive Orbitalüberlappung verhindert.^[408] Die geringe Oszillatorstärke ist somit ein Hinweis auf einen schwach erlaubten Charakter des HOMO→LUMO-Übergangs. Das simulierte Bandenmaximum von 320 nm resultiert daher eher aus den dominanteren Übergängen in höhere Zustände, da bei diesen eine bessere Überlappung der beteiligten Orbitale vorliegt, wie etwa zwischen dem HOMO und LUMO+1.

Zur differenzierten theoretischen Betrachtung der Substituenteneffekte werden im Folgenden die Einflüsse von R¹ und R² getrennt analysiert. Eine detaillierte Untersuchung ihrer individuellen Beiträge ist erforderlich, da beide Positionen die photophysikalischen Eigenschaften auf unterschiedliche Weise beeinflussen (vgl. vorheriges Kapitel 3.3.6.4). Zunächst wird der Einfluss des Arylsubstituenten R² auf das zentrale Stickstoffatom und das Luminophorsystem anhand der konsanguinen Reihen **13h–l** mit konstantem Substituenten an Position R¹ (R¹ = H) im Biarylteil untersucht. Der Effekt von R² auf die elektronischen Eigenschaften lässt sich für die Verbindungen **13h**, **13k** und **13l** mithilfe der FMO in Abbildung 3-164 nachvollziehen.

Gemäß den TD-DFT-Berechnungen kann der S₀→S₁-Übergang der Reihe **13h–l** aufgrund der hohen Beteiligung (≥ 93 %) näherungsweise als HOMO→LUMO-Übergang beschrieben werden. Aus diesem Grund wurde auf die Berechnung der NTO verzichtet, da diese wegen der dominanten Beteiligung nahezu identisch mit den Grenzmolekülorbitalen sind.^[360]

Analog zu den *sym-p*-bTAA **7** sinkt die HOMO-Energie mit abnehmender Donorstärke von -4.851 eV (**13h**) über -5.549 eV (**13k**) auf -5.591 eV (**13l**) (Abbildung 3-164). Bei der LUMO-Energie ist dieser Effekt weniger ausgeprägt. Die berechneten FMO zeigen, dass die Koeffizientendichten der HOMO der Verbindungen **13h–l** auf der TAA-Einheit lokalisiert sind. Durch photonische Anregung kommt es bei den HOMO→LUMO-Übergängen zu einem CT von der Triaryl- zur Biaryleinheit. Das LUMO ist daher hauptsächlich an der Biaryleinheit lokalisiert. Die Ladungstrennung ist umso stärker ausgeprägt, je höher der Donorcharakter des Substituenten in Position R² ist.

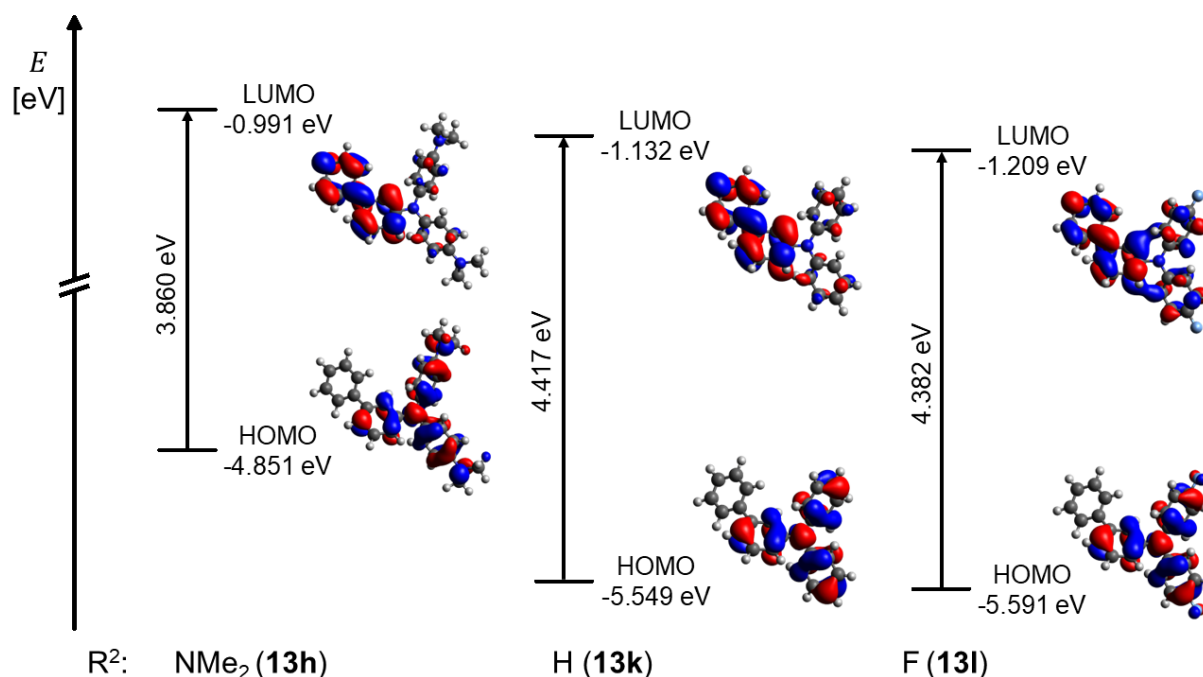


Abbildung 3-164: Ausgewählte *Kohn-Sham*-FMO der Verbindungen **13h**, **13k** und **13l** unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die experimentell ermittelten Absorptionsbanden bei kürzeren Wellenlängen bestehen aus bis zu drei Übergängen in höhere Zustände ($\geq S_7^*$, HOMO-1 \rightarrow LUMO (**13k**, **13i**, **13j** und **13l**), HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (**13h**), HOMO-2 \rightarrow LUMO (**13h**) oder HOMO \rightarrow LUMO+7 (**13i**)). Die TD-DFT-Berechnungen zeigen zudem, dass in den experimentell ermittelten Absorptionsmaxima bei der längsten Wellenlänge bis zu fünf Übergänge in ebenfalls höhere Zustände überlappen ($\geq S_2^*$, HOMO \rightarrow LUMO+1 (**13h**, **13i**, **13j**, **13k** und **13l**), HOMO \rightarrow LUMO+2 (**13j**, **13k** und **13l**), HOMO \rightarrow LUMO+3 (**13h**, **13j**, **13k** und **13l**), HOMO \rightarrow LUMO+4 (**13h**, **13i**, **13j** und **13l**) oder HOMO \rightarrow LUMO+5 (**13h**, **13i** und **13k**)). Bei den Verbindungen **13i** und **13k-l** entspricht die photonische Anregung in den S_1^* -Zustand vereinfacht einem HOMO \rightarrow LUMO-Übergang der im Absorptionsspektrum als bathochrom verschobene Schulter des längstwelligsten Absorptionsmaximums erscheint. Demgegenüber ist bei donorsubstituierten Verbindungen **13h** und **13j** eine solche Schulter nicht zu erkennen, da der HOMO \rightarrow LUMO-Übergang in den S_1^* -Zustand mit dem längstwelligsten Absorptionsmaximum zusammenfällt. Aufgrund der fehlenden Schulter von **13h** und **13j** ließ sich im vorherigen Kapitel 3.3.7.4 keine verlässliche Korrelation der längstwelligsten Absorption mit den *Hammett*-Parametern herstellen. Mithilfe der TD-DFT-Rechnungen konnte jedoch die Energie des reinen HOMO \rightarrow LUMO-Übergangs $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ ermittelt werden, welche der Energie der theoretischen längstwelligsten Absorptionsbande ohne Überlappung entsprechen würde. Die Auftragung dieser Energie $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ gegen den Substituentenparameter σ_p^+ (Abbildung 3-165) resultiert in einer sehr guten Korrelation ($r^2 = 0.998$). Die positive Korrelation indiziert, dass für die längstwellige Absorption eine hypsochrome Verschiebung mit abnehmender Donorstärke des Substituenten an R², also mit steigendem σ_p^+ , zu erwarten ist.

Dies steht im Einklang mit der Korrelation aus Kapitel 3.3.6.4, in die sowohl experimentelle als auch simulierte Daten eingehen. Der simulierte längstwellige Übergang der Verbindungen **13h** und **13j** kann demnach gut mit den tatsächlichen Werten übereinstimmen. In Analogie zu den *sym-p*-bTAA **7** deutet die hervorragende Korrelation mit dem Substituentenparameter σ_p^+ darauf hin, dass Donoren an R² die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ über mesomere Effekte verringern. Sie destabilisieren das HOMO, das an der TAA-Einheit und somit direkt an R² lokalisiert ist, während Akzeptoren dieses stabilisieren. Das LUMO, das sich an der Biaryleinheit befindet, wird hingegen durch Akzeptoren destabilisiert (Abbildung 3-166). Gemäß Abbildung 3-164 wird dabei die HOMO-Energie stärker beeinflusst als die des LUMOs, wodurch sich die Energielücke mit abnehmender Donorstärke vergrößert, was die Korrelation mit σ_p^+ erklärt.

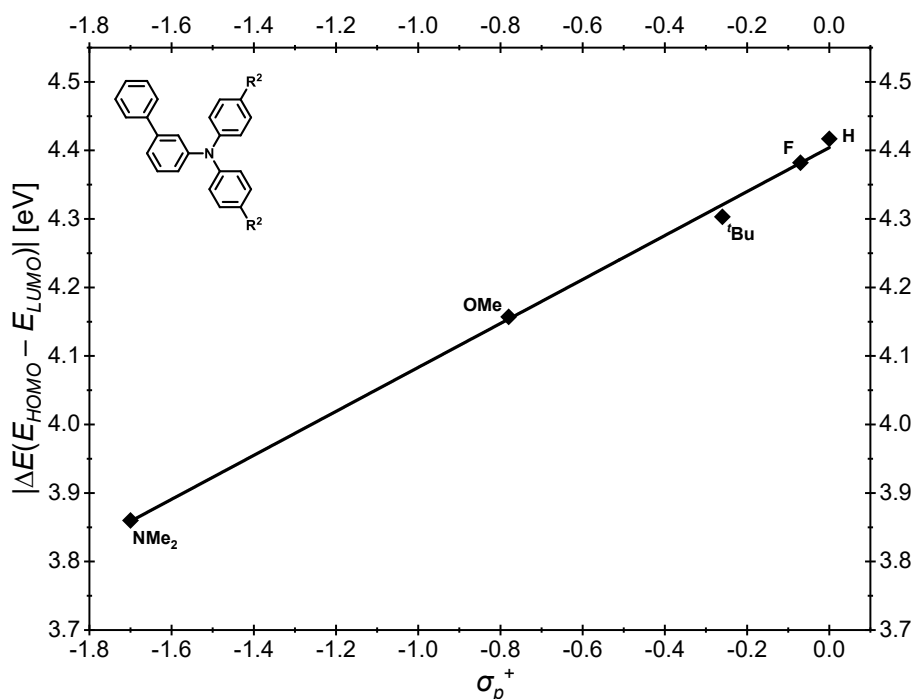


Abbildung 3-165: Korrelation der Energiedifferenz ΔE zwischen der HOMO-Energie E_{HOMO} und der LUMO-Energie E_{LUMO} mit dem Substituentenparameter $\sigma_p^{+[203]}$ der *sym-m*-bTAA **13h–l** mit einem Phenylsubstituenten im Biarylteil ($R^1 = H$ (konstant)) (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO}) = 0.321 \text{ eV} \cdot \sigma_p^+ + 4.404 \text{ eV}$, $r^2 = 0.998$).

Der Vergleich der *Jabłoński*-Diagramme der Verbindungen **13h**, **13k** und **13l** (Abbildung 3-166) verdeutlicht, dass die Energie des schwingungsangeregten S_1^* -Zustands mit abnehmender Donorstärke an Position R² zunimmt. Die Elektronendichte wird im angeregten Zustand durch elektronenschiebende Substituenten an der Position R² stabilisiert, da das LUMO an der Biaryleinheit lokalisiert ist. Mit abnehmendem Donorcharakter verschiebt sich das Emissionsmaximum entsprechend hypsochrom, was im Einklang mit den experimentellen Daten steht.

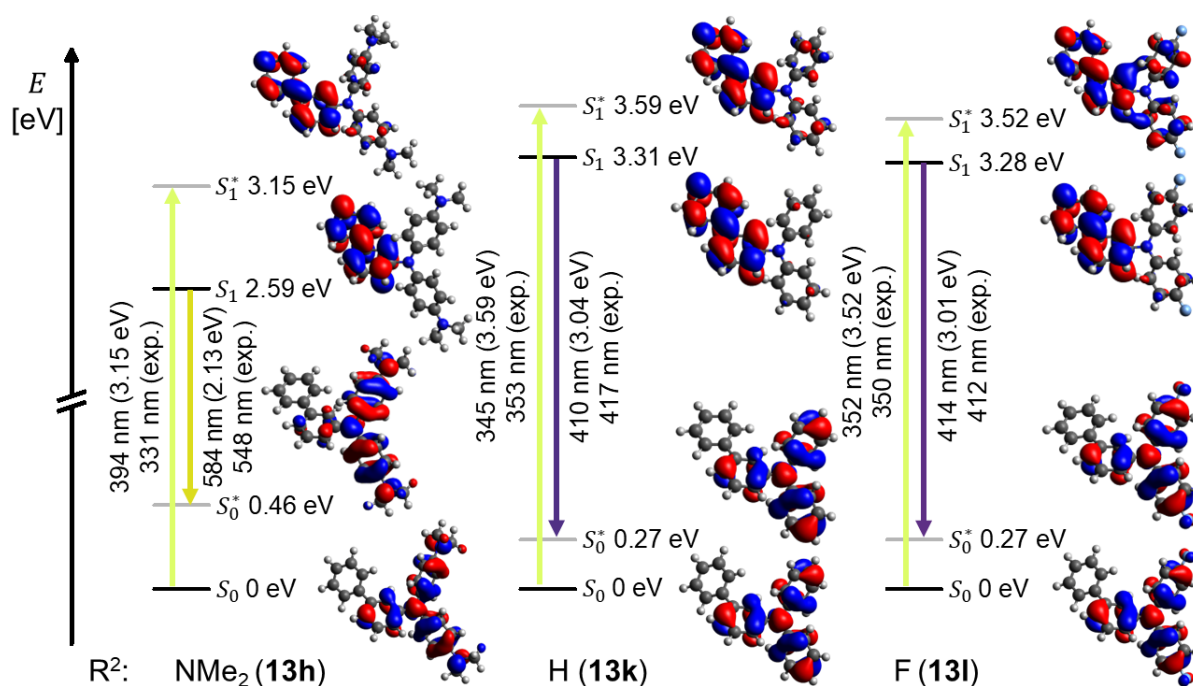


Abbildung 3-166: Mit TD-DFT-berechnete *Jablonski*-Diagramme und *Kohn-Sham*-FMO, die dem S_0 - S_1^* -Übergang (Absorption bei der längsten Wellenlänge) und dem S_1 - S_0^* -Übergang (Fluoreszenz) der Verbindungen **13h**, **13k** und **13l** entsprechen (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Analog zu den experimentellen Daten zeigt auch die Auftragung der berechneten Emissionsmaxima gegen den erweiterten *Hammett*-Parameter σ_p^+ die höchste Korrelation (Abbildung 3-167). Es ergibt sich dabei ein positiver Zusammenhang, da die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^+ , zunimmt und die Emission sich hypsochrom verschiebt.

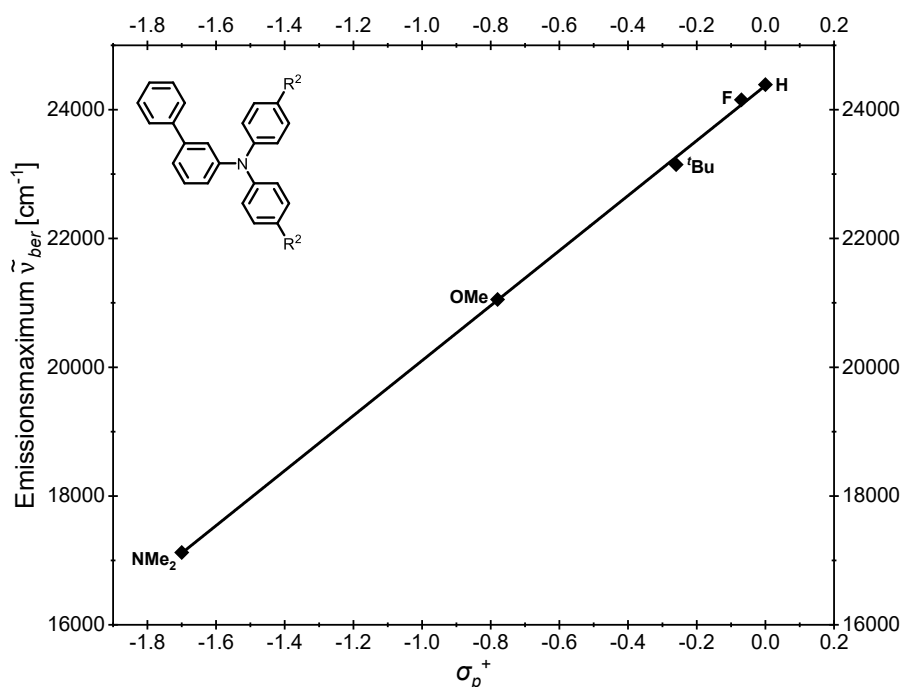


Abbildung 3-167: Korrelation des berechneten Emissionsmaximums mit dem Substituentenparameter σ_p^+ der *sym-m*-bTAA **13h-l** mit einem Phenylsubstituenten im Biarylteil ($R^1 = \text{H}$ (konstant)), Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2 , $\tilde{\nu}_{Em,ber} = 4270 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 24374 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.999$).

Des Weiteren verdeutlichen die *Jabłoński*-Diagramme in Abbildung 3-166, dass sich für Verbindung **13h** mit dem starken *N,N*-Dimethylaminodonor der erste angeregte Zustand S_1^* , der aus dem vertikalen *Franck-Condon*-Übergang resultiert, energetisch deutlich von dem schwingungsrelaxierten ersten angeregten Zustand S_1 unterscheidet. Verantwortlich dafür könnten stärkere Geometrieänderungen gegenüber dem elektronischen Grundzustand S_0 sein, die eine signifikante *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ zur Folge haben.

Die stärkere strukturelle Verdrillung von **13h** lässt sich auch anhand der Änderung des Torsionswinkels α_1 der Triarylgruppen in Bezug auf die Ebene NC_3 -Einheit beim S_0 - S_1 -Übergang demonstrieren (Abbildung 3-168). Der Torsionswinkel von **13h** nimmt durch die photonische Anregung von 27° auf 58° zu, wohingegen der von **13l** nur von 38° auf 40° steigt. Die photonische Anregung bewirkt darüber hinaus beim Biarylteil von **13h** die stärkste Abnahme des Torsionswinkels α_2 zwischen beiden Arylresten von 38° auf 3° , sodass diese annähernd coplanar im schwingungsrelaxierten S_1 -Zustand vorliegen. Bei **13k** und **13l** reduziert sich Torsionswinkel α_2 von 39° auf 9° bzw. von 39° auf 12° .

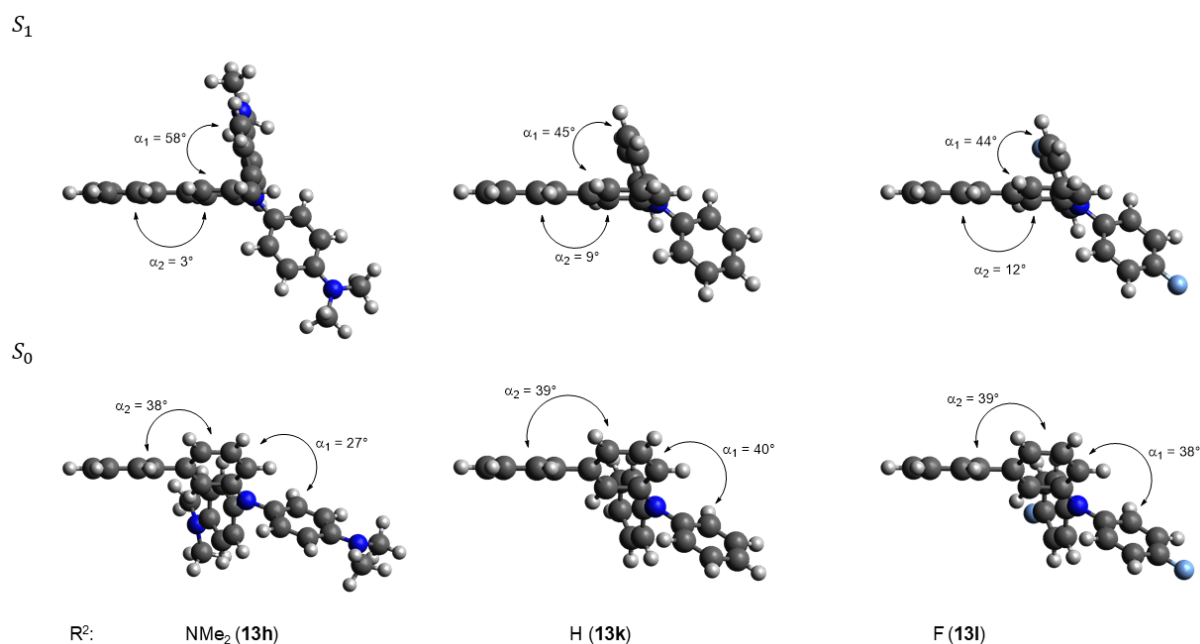


Abbildung 3-168: Graphische Darstellung der schwingungsrelaxierten Minimumgeometrien des S_0 - und S_1 -Zustands der *sym-m*-bTAA **13h**, **13k** und **13l** in der Seitenperspektive auf die Biaryleinheit (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2).

Die Auftragung der quantenchemisch berechneten *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$ gegen die verschiedenen *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergibt die höchste Korrelation mit σ_p^+ (Abbildung 3-169),^[203] was auf eine verstärkte molekulare Relaxation durch elektronenschiebende Reste an R^2 hinweist.

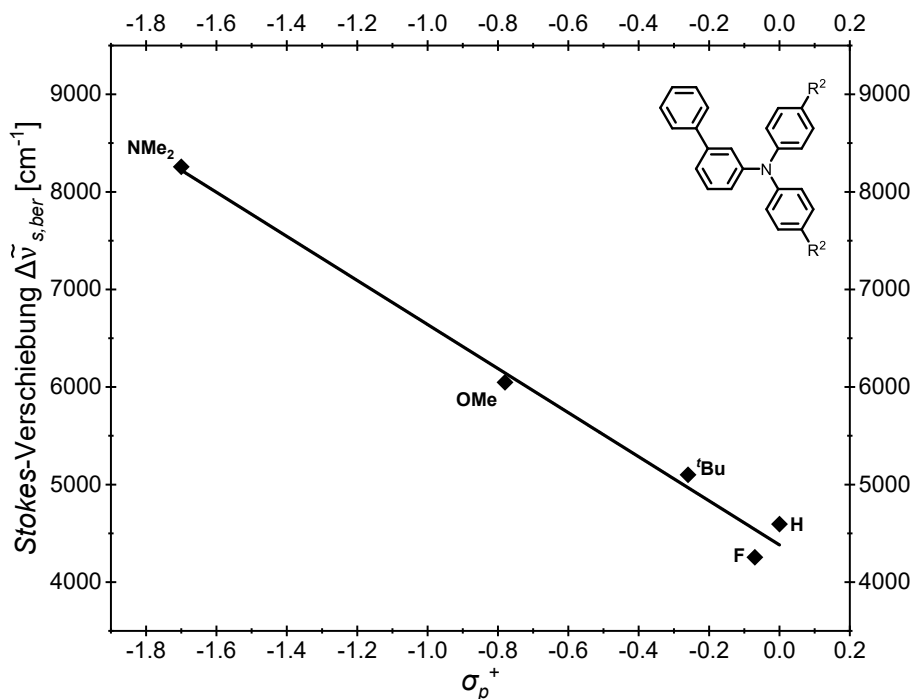


Abbildung 3-169: Korrelation der berechneten Stokes-Verschiebung mit dem Substituentenparameter $\sigma_p^{+[203]}$ der *sym-m*-bTAA **13h-l** mit einem Phenylsubstituenten im Biarylteil ($R^1 = \text{H}$ (konstant)) (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber} = -2259 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 4381 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.985$).

Dies ist in Übereinstimmung mit der Korrelation aus Kapitel 3.3.6.4, bei der neben den experimentellen auch die simulierten Daten eingingen. Die berechnete Stokes-Verschiebung, basierend auf dem simulierten längstwelligem Übergang, bildet für **13h** und **13j** vermutlich die experimentellen Werte zuverlässig ab. In der Reihe mit konstantem Methoxyrest an R¹ zeigte sich ebenfalls für die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ die beste Korrelation mit σ_p^+ . Die quantenchemisch berechneten Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$ befinden sich allgemein in einer ähnlichen Größenordnung wie die experimentell ermittelten Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_s$.

Die konsanguine Reihe der *sym-m*-bTAA **13b**, **13f**, **13k**, **13n**, **13p** und **13r** mit Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom ($R^2 = \text{H}$) soll ebenfalls quantenchemisch analysiert werden, um den allgemeinen Einfluss des Arylsubstituenten R¹ auf das Luminophorsystem zu ermitteln. Dieser Einfluss von R¹ ist für die Verbindungen **13b**, **13k** und **13r** durch die Lage der Energien der FMO in Abbildung 3-170 visualisiert. Zusätzlich wurden von Verbindung **13b** zum besseren Vergleich die NTO ermittelt, da sich die Anregung des S₁-Zustands aus mehreren Übergängen zusammensetzt. Die NTO liefern durch Singulärwertzerlegung der Übergangsdichtematrix eine kompakte Darstellung der elektronischen Anregung.^[360] Jeder Übergang wird dabei in ein einziges komplexeres Orbitalpaar transformiert, bestehend aus besetztem „Teilchen“ und unbesetztem „Loch“.^[409] Die Anregungsamplitude zwischen höchstem besetztem natürlichem Übergangsortal (*highest occupied natural transition orbital*, HONTO) und dem niedrigsten unbesetzten natürlichen Übergangsortal (*lowest unoccupied natural transition orbital*, LUNTO) ist in der

Regel die signifikanteste, wodurch sich ein bestimmter angeregter Zustand mit weniger Orbitalpaaren als bei der FMO-Betrachtung abbilden lässt.^[70, 410]

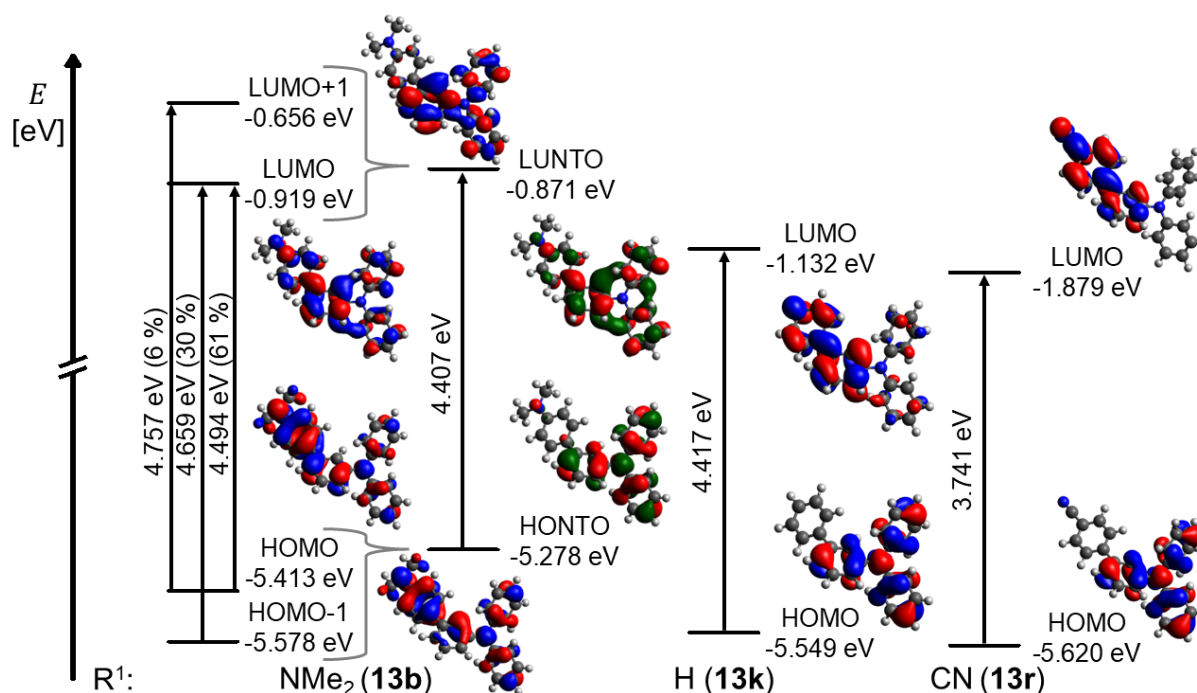


Abbildung 3-170: Ausgewählte *Kohn-Sham*-FMO (rote/blau Phasen) der Verbindungen **13b**, **13k** und **13r** sowie die NTO des S_0 - S_1^* -Übergangs (rote/grüne Phasen) von **13b** unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Obwohl NTO eine nützliche Darstellung für elektronische Übergänge bieten, sind ihre Energien formal nicht exakt definiert, da sie keine Eigenfunktionen des *Fock*-Operators sind. Es können ihnen daher keine spezifischen Orbitalenergien wie den FMO im Sinne der *Hartree-Fock*-Theorie zugeordnet werden.^[360, 411] Aus diesem Grund wurden die Energien von HONTO und LUNTO der Verbindung **13b** in Abbildung 3-170 über die gewichteten Beiträge der am S_0 - S_1 -Übergang beteiligten Orbitale (HOMO (67 %) und HOMO-1 (30 %) / LUMO (91 %) und LUMO+1 (6 %)) gemäß Gleichung 3-31 angenähert.^[360, 412]

$$E_{HONTO/LUNTO} \approx \sum \omega_i \cdot E_{HOMO/LUMO+n}$$

Gleichung 3-31: Annäherung der NTO-Energien mit E_{HONTO} = angenäherte Energie des HONTO bzw. E_{LUNTO} = angenäherte Energie des LUNTO, ω_i = Anteil des jeweiligen Orbitals am NTO des entsprechenden Übergang mit $i = \{\dots, 1, 2, 3, \dots\}$ und E_{HOMO+n} = Energie des HOMO+n bzw. E_{LUMO+n} = Energie des LUMO+n mit $n = \{\dots, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots\}$.

Mit abnehmender Donorstärke und zunehmender Akzeptorstärke sinkt die HOMO-Energie von -5.413 eV (**13b**) über -5.549 eV (**13k**) auf -5.620 eV (**13r**). Bei der LUMO-Energie ist dieser Effekt ebenfalls zu beobachten. Die berechneten FMO zeigen, dass bei den Verbindungen **13f**, **13k**, **13n**, **13p** und **13r** die Koeffizientendichte des HOMO primär auf der TAA-Einheit lokalisiert ist. Die photonische Anregung bewirkt bei den HOMO→LUMO-Übergängen einen CT von der TAA-Einheit zur Biaryleinheit, da sich die Koeffizientendichte im LUMO

überwiegend auf dem Biarylteil befindet. Bei **13b** hingegen liegt die Elektronendichte des HOMO überwiegend auf der Biaryleinheit mit dem starken *N,N*-Dimethylaminodonor. Aus diesem Grund sollte die elektronische Natur dieses Luminophors genauso wie für die entsprechende Verbindung **7d** der *sym-p*-bTAA **7** eine Änderung der Dipolorientierung zur Folge haben, weshalb ein abweichendes Absorptions- und Emissionsverhalten zu erwarten wäre. Die im vorherigen Kapitel 3.3.6.4 dargestellten Korrelationen offenbaren jedoch, dass **13b** kein signifikant anderes Verhalten als die konsanguine Reihe mit konstantem Rest an R² aufweist. Im Gegensatz zu den übrigen Derivaten aus der Reihe und auch zu **7d** setzt sich bei **13b** der *S*₁-Zustand aus mehreren Übergängen zusammen, an denen HOMO und HOMO-1 beteiligt sind. Aus diesen FMO ergibt sich folglich, dass das HONTO, welches aufgrund der unterschiedlichen Phasenverteilungen von HOMO und HOMO-1, im Biarylteil kaum Koeffizientendichte trägt. Die resultierende Elektronenverteilung des HONTO ähnelt somit stark den HOMO der konsanguinen Reihe **13f**, **13k**, **13n**, **13p** und **13r**. Dies könnte erklären, weshalb sich das Absorptions- und Emissionsverhalten von **13b**, trotz der elektronischen Besonderheit im HOMO, nicht von dem der konsanguinen Reihe unterscheidet, anders als im Fall der *para*-biarylsubstituierten Verbindung **7d**.

Die Ladungsdichtedifferenzen des *S*₀→*S*₁-Übergang der konsanguinen Reihe **13f**, **13k**, **13n**, **13p** und **13r** zeigen im Gegensatz zu den *para*-verknüpften Analoga **7** ein einheitliches Verhalten, da sich für alle Substituenten die Elektronendichte bei Anregung konsistent vom TAA-Teil auf die Biaryleinheit verschiebt (Abbildung 3-171). Dies äußert sich in einer Abnahme der Dichte auf der TAA-Einheit (rot) und einer entsprechenden Zunahme auf dem Biarylfragment (blau) und deutet darauf hin, dass der CT-Pfad aufgrund der *meta*-Biarylsubstitution durch den *N,N*-Dimethylaminodonor kaum verändert wird und **13b** somit keinen deutlich abweichenden elektronischen Charakter einnimmt. Die experimentell bestimmte längstwellige Absorption lässt sich daher auch gut mit der berechneten längstwelligen Absorption abbilden (Abbildung 3-172, **A**).

R²: H (konstant)

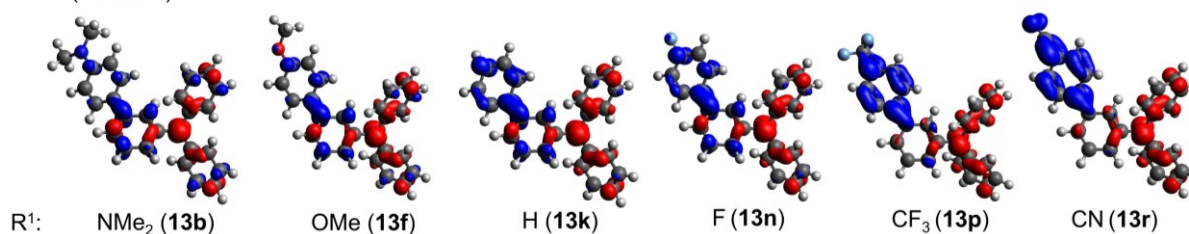


Abbildung 3-171: CT-Charakter der Verbindungen **13b**, **13f**, **13k**, **13n**, **13p** und **13r** im Vergleich, veranschaulicht anhand der Ladungsdichtedifferenz des *S*₀→*S*₁-Übergangs (rot = Abnahme der Ladungsdichte, blau = Zunahme der Ladungsdichte, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Für die experimentell ermittelten Absorptionsbanden bei kürzeren Wellenlängen lassen sich bei der konsanguinen Reihe **13b**, **13f**, **13k**, **13n**, **13p** und **13r** bis zu drei Übergängen in höhere Zustände zuordnen ($\geq S_5^*$, HOMO-1→LUMO (**13f**, **13k**, **13n**, **13p** und **13r**), HOMO→LUMO+5

(**13f**) und HOMO→LUMO+6 (**13p**)) (Tabelle 3-50). Die TD-DFT-Berechnungen zeigen zudem, dass in den experimentell ermittelten längstwelligen Absorptionsmaxima bis zu zehn Übergänge in ebenfalls höhere Zustände überlappen ($\geq S_1^*$, HOMO-1→LUMO (**13b**), HOMO-1→LUMO+1 (**13b**), HOMO-1→LUMO+2 (**13b**), HOMO→LUMO (**13b**), HOMO→LUMO+1 (**13b**, **13k**, **13n**, **13p** und **13r**), HOMO→LUMO+2 (**13b**, **13k** und **13n**), HOMO→LUMO+3 (**13k**, **13p** und **13r**), HOMO→LUMO+4 (**13n**, **13p** und **13r**) oder HOMO→LUMO+5 (**13k**)). Abgesehen von Verbindung **13b** entspricht die photonische Anregung in den S_1^* -Zustand vereinfacht einem HOMO→LUMO-Übergang, der im Absorptionsspektrum als bathochrom verschobene Schulter des längstwelligen Absorptionsmaximums erscheint. Für **13b** ließ sich der $S_0 \rightarrow S_1^*$ -Übergang jedoch im vorherigen Kapitel 3.3.6.4 mithilfe einer Gaußfunktion annähern. Es konnte dabei ein Maximum bei 348 nm bestimmt werden, das gut mit dem berechneten längstwelligen Übergang bei 338 nm übereinstimmt.

Die Auftragung der Energie des reinen HOMO→LUMO-Übergangs $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ gegen den Substituentenparameter σ_p^- (Abbildung 3-172, **B**) resultiert, genauso wie die Auftragung der experimentell bestimmten längstwelligen Absorption gegen σ_p^- , in einer guten Korrelation. Gemäß der negativen Korrelation wird die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ mit abnehmendem Donorcharakter, also steigendem σ_p^- , kleiner. Das längstwellige Absorptionsmaximum sollte sich folglich mit abnehmender Donorstärke bathochrom verschieben, was mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Aufgrund der guten Korrelation mit dem Substituentenparameter σ_p^- kann die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ direkt durch Mesomerieeffekte elektronenziehender Gruppen beeinflusst werden. Das LUMO ist an der Biaryleinheit in direkter Nähe zum Substituenten in Position R¹ lokalisiert, wodurch Donoren an dieser Position eine destabilisierende Wirkung besitzen. Akzeptoren dagegen stabilisieren das LUMO, indem sie Elektronendichte zu sich ziehen.

Gemäß Abbildung 3-170 wird die HOMO-Energie ebenfalls durch Akzeptoren abgesenkt. Akzeptoren ziehen Elektronendichte aus dem Molekül, als Folge davon sind die Elektronen stärker gebunden und weniger reaktiv, wodurch das HOMO insgesamt energetisch abgesenkt wird. Donoren dagegen drücken Elektronen ins Molekül, erhöhen so die Elektronendichte und heben die HOMO-Energie an.^[389] Das Grundzustandsdipolmoment $\vec{\mu}_G$ wird hierbei auch maßgeblich durch die elektronische Natur der Substituenten in R¹ und R² beeinflusst (Abbildung 3-173). Insbesondere Donoren wie der *N,N*-Dimethylaminorest in Position R² (**13h**) oder R¹ (**13b**) induzieren eine signifikante Ladungstrennung, was sich in erhöhten Dipolmomenten äußert. Akzeptoren wie die Trifluormethyl- (**13p**) und Cyanogruppe (**13r**) in R¹ führen ebenso zu stark ausgeprägten Dipolmomenten, da sie Elektronendichte aus dem π -System abziehen und so die Polarisierung verstärken. Sterisch gehinderte oder elektronisch neutralere Gruppen (**13j** und **13k**) resultieren dagegen in geringen Dipolmomenten.

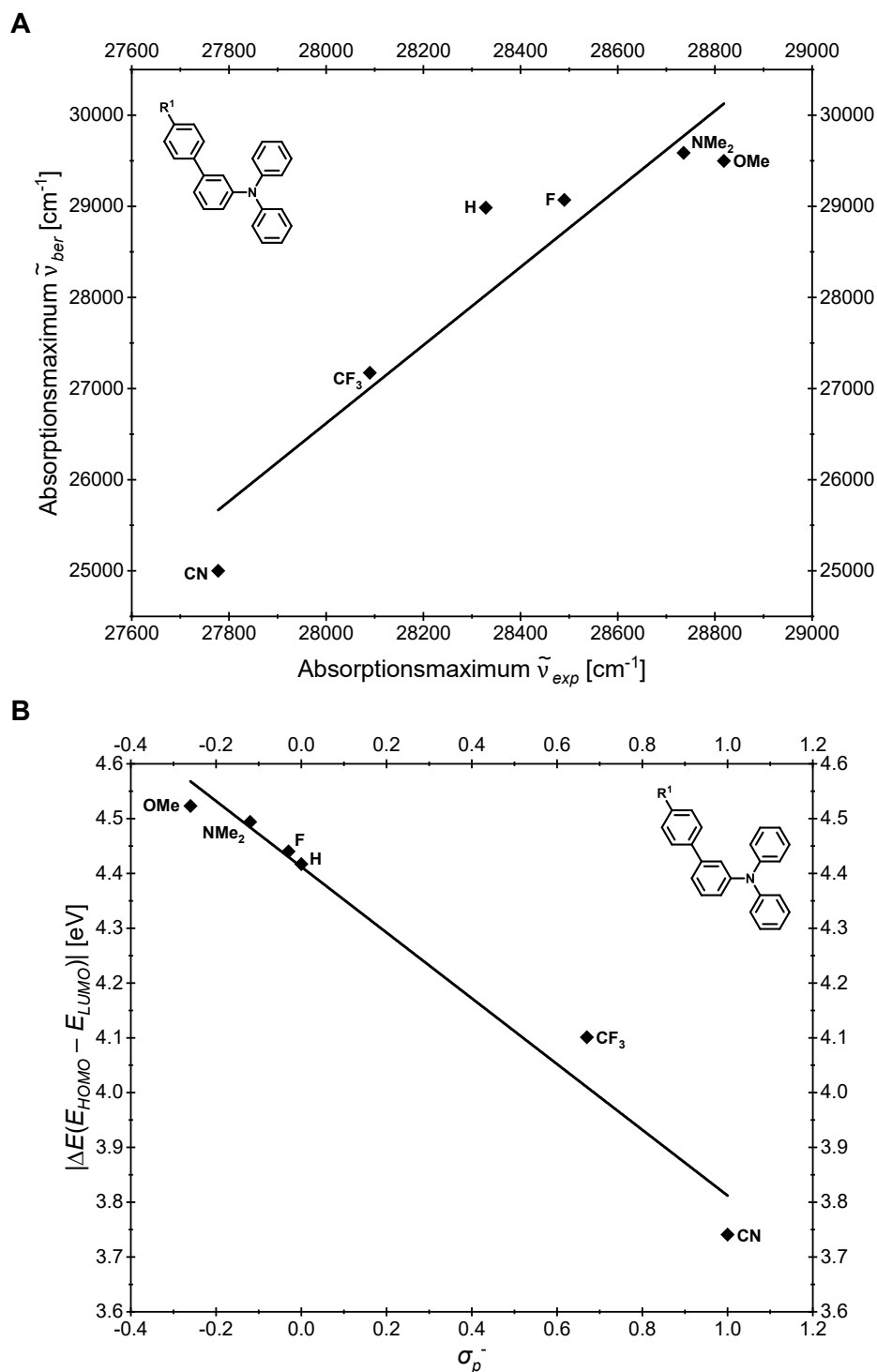


Abbildung 3-172: **(A)** Auftragung der längstwelligen berechneten Absorption gegen die längstwellige experimentelle Absorption ($\tilde{\nu}_{Abs,ber} = 4.286 \text{ cm}^{-1} \cdot \tilde{\nu}_{Abs,exp} - 93383 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.881$) und **(B)** Korrelation der Energiedifferenz ΔE zwischen der HOMO-Energie E_{HOMO} und der LUMO-Energie E_{LUMO} mit dem Substituentenparameter σ_p^- ^[203] ($\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO}) = -0.600 \text{ eV} \cdot \sigma_p^- + 4.412 \text{ eV}$, $r^2 = 0.967$) der *sym-m*-bTAA **13b**, **13f**, **13k**, **13n**, **13p** und **13r** mit Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom ($R^2 = \text{H}$ (konstant), Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2).

Im Gegensatz zu den *sym-p*-bTAA **7** zeigen die *sym-m*-bTAA **13** insgesamt geringere Dipolmomente, insbesondere bei stark elektronschiebenden und -ziehenden Substituenten wie in den Verbindungen **13h** und **13r**. Dies weist auf eine weniger ausgeprägte

intramolekulare Ladungstrennung hin. Bei den *sym-p*-bTAA **7** ist das Dipolmoment tendenziell stärker entlang der Molekülachse ausgerichtet, was auf eine effizientere Konjugation zwischen Substituenten und π -System schließen lässt. Im Vergleich deutet dies bei den *sym-m*-bTAA **13** auf eine geringe Polarisierbarkeit sowie eine reduzierte Delokalisierung innerhalb des Molekülgerüsts hin.

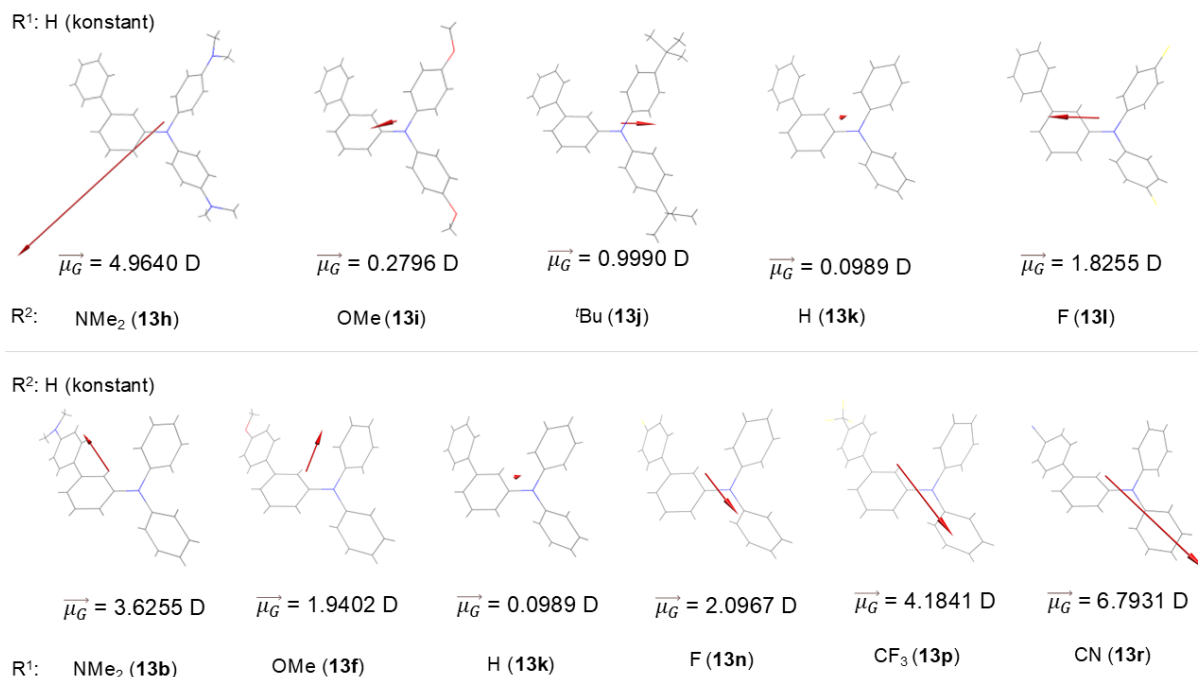


Abbildung 3-173: Grundzustandsdipolmomente $\vec{\mu}_G$ der *sym-m*-bTAA **13b**, **13f**, **13h–l**, **13n**, **13p** und **13r** (Pfeil von positiver zu negativer Ladung, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Im Gegensatz zur konsanguinen Reihe **13h**, **13k** und **13l** mit variablem R² verhalten sich die Energien von HOMO und LUMO der konsanguinen Reihe **13b**, **13k** und **13r** nicht gegenläufig, sondern nehmen mit sinkendem Donorcharakter von R¹ gemeinsam ab. Abbildung 3-174 zeigt die vereinfachten *Jabloński*-Diagramme der Verbindungen **13f**, **13k** und **13r**, wobei **13f** angesichts der Einheitlichkeit zu den *sym-p*-bTAA **7** als donorsubstituiertes Beispiel anstelle von **13b** dargestellt ist. Die *Jabloński*-Diagramme offenbaren ebenfalls ein umgekehrtes Verhalten zu denen der konsanguinen Reihe **13h**, **13k** und **13l** (Abbildung 3-166), da die Energien des schwingungsangeregten S₁^{*}-Zustands mit abnehmendem Donorcharakter von R¹ sinken. Folglich wird die Elektronendichte des angeregten Zustands durch elektronenziehende Substituenten an der Position R¹ stabilisiert, da das LUMO überwiegend an der Biaryleinheit lokalisiert ist. Die Emission verschiebt sich somit bathochrom mit abnehmendem Donorcharakter, was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt (Tabelle 3-50). Die experimentell bestimmten Emissionsmaxima lassen sich daher gut mit den berechneten Emissionsmaxima simulieren (Abbildung 3-175, **A**). Im Gegensatz dazu können die quantenchemischen Rechnungen das experimentelle Emissionsverhalten der *sym-p*-bTAA **7** nur eingeschränkt wiedergeben, da das Emissionsmaximum von **7d** mit starkem

N,N -Dimethylaminodonor von der konsanguinen Reihe abweicht (vgl. Kapitel 3.3.2.5). Diese Abweichung lässt sich möglicherweise durch die effektive Konjugation des Donors aufgrund der *para*-Biarylsubstitution erklären, die zu einer stärkeren Beeinflussung der elektronischen Struktur und damit des Luminophors führt. In der *meta*-substituierten Verbindung **13b** hingegen ist der N,N -Dimethylaminodonor vermutlich weniger gut konjugativ in das π -System eingebunden, wodurch dessen elektronendonierende Wirkung lokal begrenzt bleiben könnte. Die energetische und elektronische Struktur der *meta*-Reihe bleibt dadurch vergleichsweise homogener, was sich auch im HONTO widerspiegelt, das den HOMO der konsanguinen Reihe ähnelt. Das Emissionsverhalten der *sym-m*-bTAA **13** wird wahrscheinlich durch den N,N -Dimethylaminodonor somit weniger beeinflusst als bei den *sym-p*-bTAA **7**.

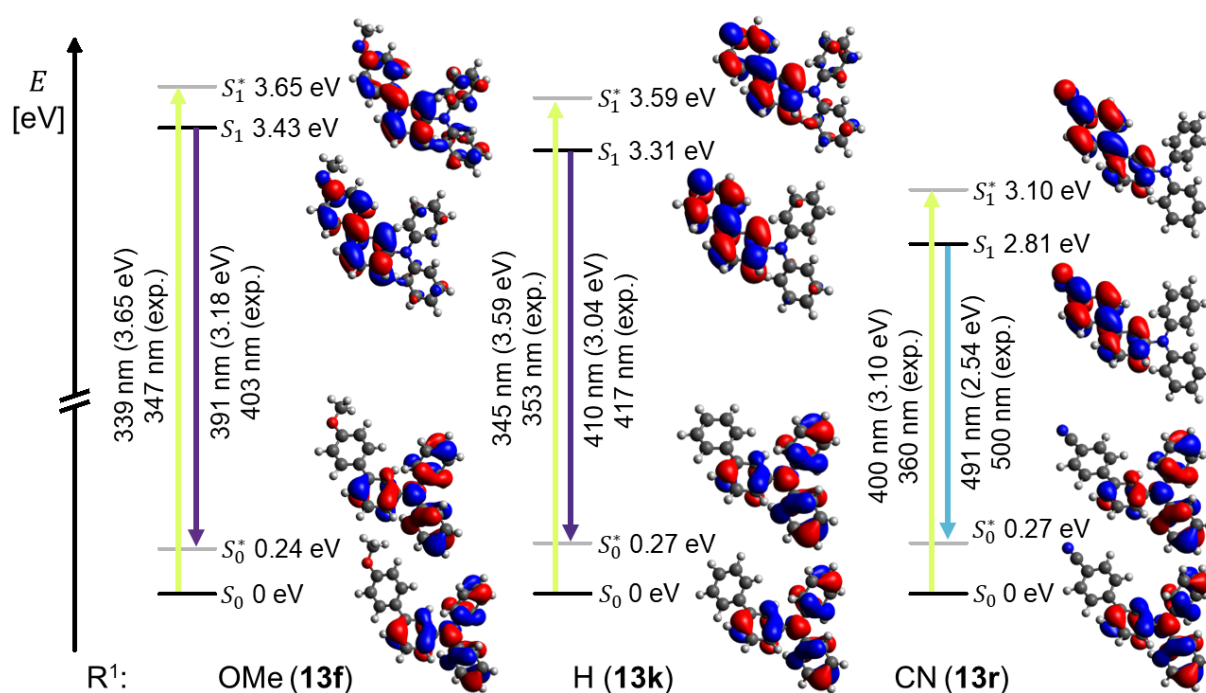


Abbildung 3-174: TD-DFT-berechnete *Jablonski*-Diagramme und *Kohn-Sham*-FMO, die dem S_0 - S_1^* -Übergang (Absorption bei der längsten Wellenlänge) und dem S_1 - S_0^* -Übergang (Fluoreszenz) der Verbindungen **13f**, **13k** und **13r** entsprechen (Gaussian 16 PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Im Gegensatz zur Auftragung der experimentellen Emissionsmaxima wird für die der berechneten Emissionsmaxima nicht die höchste Korrelation mit dem Substituentenparameter σ_p erreicht, sondern mit dem erweiterten *Hammett*-Parameter σ_p^- (Abbildung 3-175).^[203] Dies ist in Analogie zur experimentellen Korrelation für die konsanguinen Reihen mit einem Methoxyrest an R² (vgl. Kapitel 3.3.6.4). Es ergibt sich somit eine negative Korrelation, da die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^- , sinkt und die Emission sich bathochrom verschiebt.

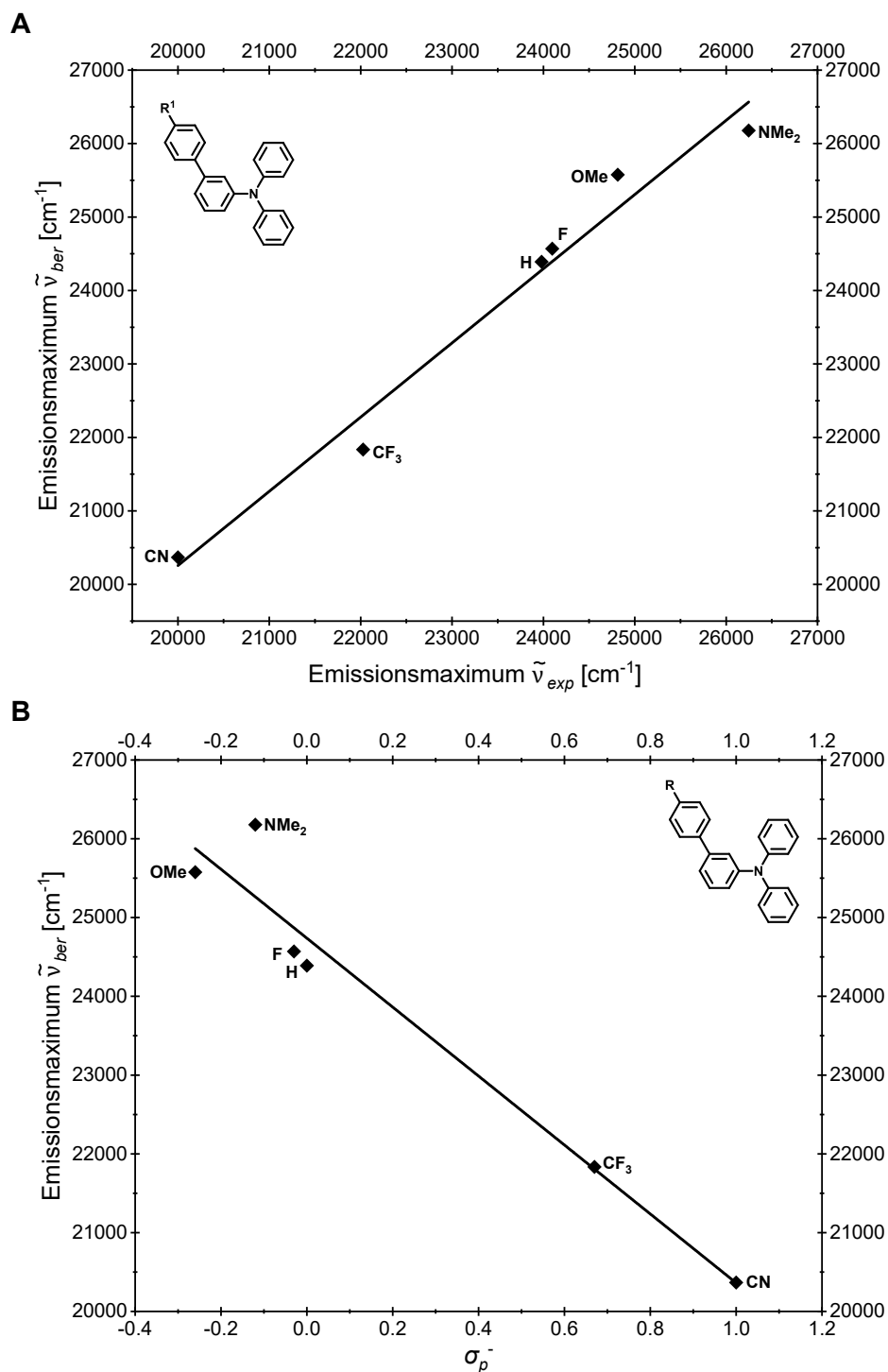


Abbildung 3-175: **(A)** Auftragung des berechneten Emissionsmaximums gegen das experimentelle Emissionsmaximum ($\tilde{\nu}_{Em,ber} = 1.01 \text{ cm}^{-1} \cdot \tilde{\nu}_{Em,exp} + 56 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.975$) und **(B)** Korrelation des berechneten Emissionsmaximums mit dem Substituentenparameter σ_p^- [203] ($\tilde{\nu}_{Em,ber} = -4376 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 24734 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.955$) der *sym-m*-bTAA **13b**, **13f**, **13k**, **13n**, **13p** und **13r** mit Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom ($R = \text{H}$ (konstant), Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Die quantenchemisch berechneten Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$ der konsanguinen Reihe **13f**, **13k** und **13r** sind in einer ähnlichen Größenordnung wie die experimentell ermittelten Stokes-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_s$ ($\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}(\mathbf{13f}) = 3900 \text{ cm}^{-1}$ vs. $\Delta\tilde{\nu}_s(\mathbf{13f}) = 4000 \text{ cm}^{-1}$). Die Auftragung der quantenchemisch berechneten Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$ gegen die

verschiedenen *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergibt die höchste Korrelation mit σ_p (Abbildung 3-176).^[203]

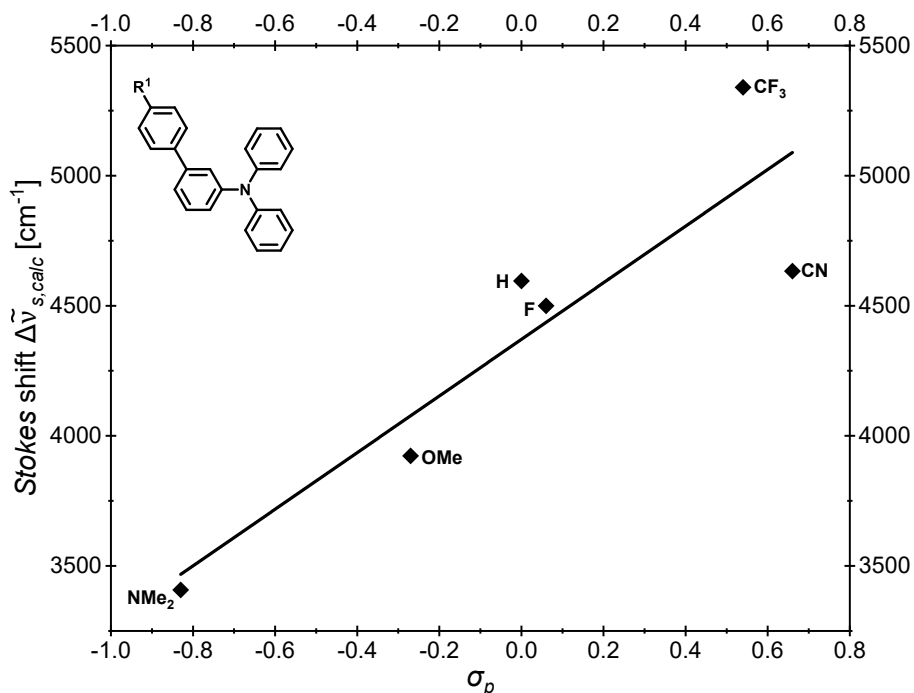


Abbildung 3-176: Korrelation der berechneten *Stokes*-Verschiebung mit dem Substituentenparameter σ_p ^[203] der *sym-m*-bTAA **13b**, **13f**, **13k**, **13n**, **13p** und **13r** mit Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom ($R^2 = \text{H}$ (konstant), Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber} = 1088 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p + 4371 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.802$).

Sowohl induktive Effekte als auch Resonanzeffekte des Substituenten ($\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$) in Position R^1 nehmen somit Einfluss auf die molekulare Relaxation und strukturelle Änderungen im angeregten Zustand. Die positive Steigung der Korrelation weist darauf hin, dass Akzeptoren den Energieunterschied zwischen schwingungsangeregtem und -entspanntem S_1 -Zustand vergrößern, wodurch die $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$ mit steigendem σ_p zunimmt. Dies stimmt mit der Korrelation aus Kapitel 3.3.6.4 überein, in die sowohl experimentelle als auch simulierte Daten einfließen. Im Gegensatz zu den *sym-p*-bTAA **7** ist die $\Delta\tilde{\nu}_s$ der *sym-m*-bTAA **13** somit nicht nur mit R^2 , sondern auch gezielt über R^1 einstellbar.

Die größte Änderung des Torsionswinkels α_1 der Triarylgruppen relativ zur Ebene der NC_3 -Einheit beim S_0 - S_1 -Übergang zeigt sich bei Verbindung **13r**, was bestätigt, dass Akzeptoren die *Stokes*-Verschiebung stärker verändern (Abbildung 3-177). Die photonische Anregung führt, analog zur konsanguinen Reihe **13h**, **13k** und **13l**, beim Biarylteil zu einer Verringerung des Torsionswinkels α_2 zwischen beiden Arylresten, sodass diese im schwingungsrelaxierten S_1 -Zustand stärker coplanar vorliegen. Sowohl Donoren als auch Akzeptoren an R^1 wirken dieser Planarisierung jedoch leicht entgegen.

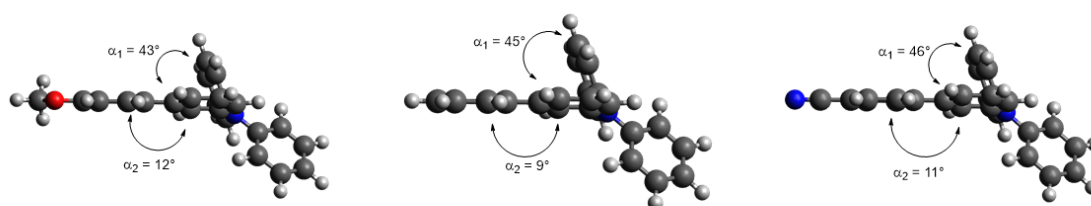
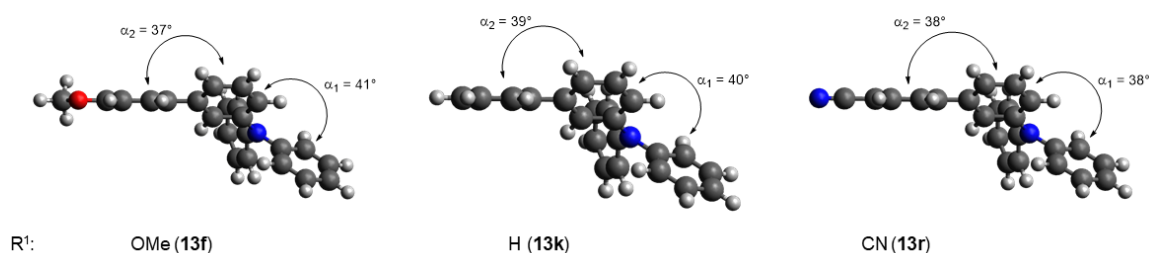
S_1  S_0 

Abbildung 3-177: Graphische Darstellung der schwingungsrelaxierten Minimumgeometrien des S_0 - und S_1 -Zustands der *sym-m*-bTAA **13f**, **13k** und **13r** in der Seitenperspektive auf die Biaryleinheit (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2).

Für die konsanguine Reihe **13h–l** mit variierendem Rest R^2 zeigt sich im Vergleich zur Reihe mit variierendem R^1 ein stärkerer Einfluss auf die Änderung des Dipolmoments beim S_0 - S_1 -Übergang $\Delta\vec{\mu}$ (Abbildung 3-178). Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass der Substituent R^2 aufgrund seiner zweifachen chemischen Äquivalenz im Molekül einen ausgeprägteren Effekt auf den Übergang ausübt als R^1 . Donoren wie *N,N*-Dimethylamino- oder Methoxyreste an R^2 führen im Vergleich zur neutralen Referenzverbindung **13k** sowohl zu hohen Dipolmomenten im angeregten Zustand $\vec{\mu}_E$ als auch zu einer deutlich erhöhten Änderung des Dipolmoments beim S_0 - S_1 -Übergang $\Delta\vec{\mu}$. Dies lässt sich möglicherweise damit begründen, dass Donoren an R^2 eine starke intramolekulare Ladungstrennung im angeregten Zustand begünstigen und gleichzeitig zweifach im Molekül vorhanden sind (vgl. Abbildung 3-164). Elektronenziehende Substituenten an R^1 oder R^2 erzeugen ebenfalls hohen $\vec{\mu}_E$, jedoch nur moderate $\Delta\vec{\mu}$.

Im Vergleich zu den *sym-p*-bTAA **7** weisen die *sym-m*-bTAA **13** deutlich höhere $\Delta\vec{\mu}$ auf. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der CT infolge der *meta*-Biarylsubstitution nicht linear von der TAA-Einheit zur Biaryleinheit verläuft. Die *sym-p*-bTAA **7** besitzen dagegen eine nahezu symmetrische Struktur, weshalb sich der CT-Charakter wahrscheinlich partiell kompensiert und zu geringeren Dipolmomentänderungen führt. Aufgrund der größeren Dipolmomentänderung $\Delta\vec{\mu}$, wäre für die *sym-m*-bTAA **13** eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F als für die *sym-p*-bTAA **7** zu erwarten.^[398] Tatsächlich zeigen jedoch die *sym-p*-bTAA **7** erheblich höhere Φ_F -Werte. Die quantenchemisch berechnete Emission für den HOMO→LUMO-Übergang ergibt für die *sym-m*-bTAA **13** im Gegensatz zu den *sym-p*-bTAA **7** eine deutlich geringere Oszillatorstärke (Tabelle 3-50), was auf einen

schwach erlaubten Übergang hindeutet und somit die geringe Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F erklären könnte. Die lineare Symmetrie der *sym-p*-bTAA **7** begünstigt wahrscheinlich eine bessere Orbitalüberlappung, was zu einer höheren Oszillatorstärke und damit zu einer effizienteren Emission mit größeren Φ_F -Werten führt.

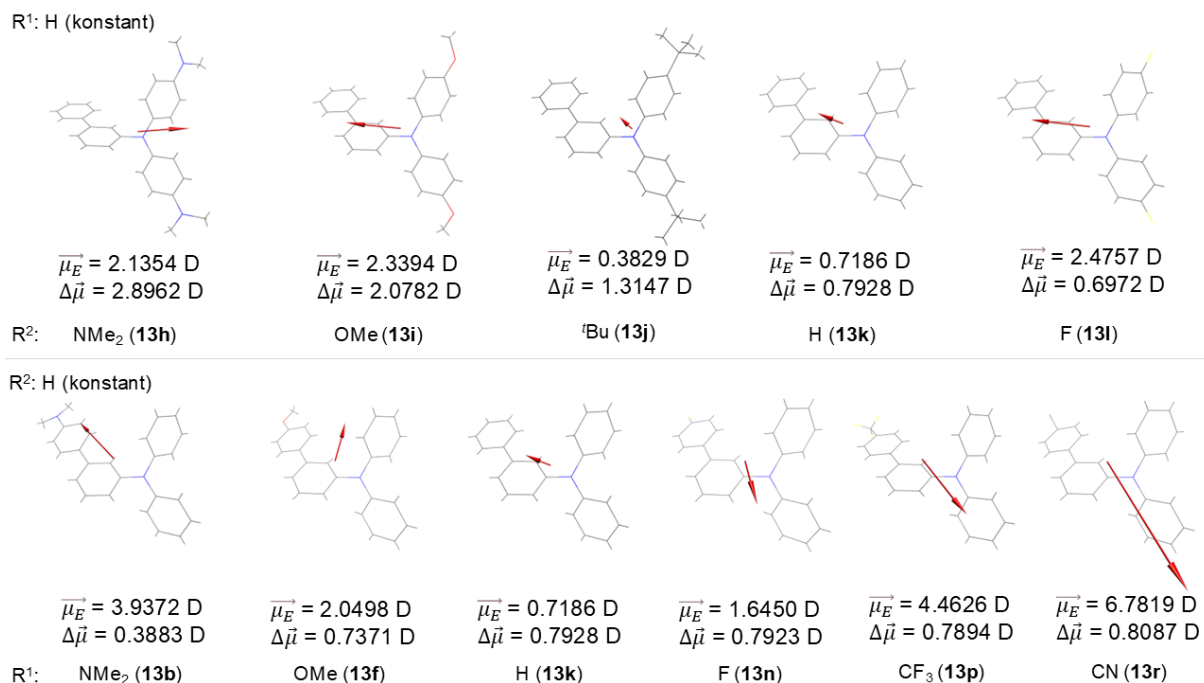


Abbildung 3-178: Dipolmomente der angeregten Zustände $\vec{\mu}_E$ und die berechneten Änderungen der Dipolmomente bei den S_0 - S_1 -Übergängen $\Delta\vec{\mu}$ der *sym-m*-bTAA **13b**, **13f**, **13h–l**, **13n**, **13p** und **13r** (Pfeil von positiver zu negativer Ladung, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Die in diesem Kapitel abgeleiteten theoretischen Vorhersagemodelle mit guten Korrelationskoeffizienten ($r^2 = 0.802 - 0.998$) belegen, dass ein rationales Moleküldesign auf Basis quantenchemischer Rechnungen auch ein effektives Werkzeug zur Entwicklung maßgeschneiderter *sym-m*-bTAA **13** darstellt. In den folgenden beiden Kapiteln soll in Analogie zu den *sym-p*-bTAA **7** auf weitere photophysikalische Phänomene der *sym-m*-bTAA **13** eingegangen werden.

Neben den zuvor theoretisch betrachteten Singulett-Zuständen sind auch die Triplett-Zustände zu berücksichtigen, da sich exemplarisch am *sym-m*-bTAA **13p** eine experimentelle Phosphoreszenz bei 77 K nachweisen ließ. Analog zum S_1 - S_0^* -Übergang ist auch bei der Phosphoreszenz der HOMO→LUMO-Übergang dominierend. Mit einem quantenchemisch berechneten ΔE_{ST} -Wert von 0.18 eV, der deutlich unter dem experimentell bestimmten Wert von 0.30 eV liegt, erscheint das Auftreten von TADF bei Raumtemperatur theoretisch möglich (Abbildung 3-179). Die bei 77 K experimentell beobachtete Phosphoreszenz bei 492 nm (2.52 eV) liegt energetisch deutlich über dem berechneten T_1 - S_0^* -Übergang bei 632 nm (1.96 eV). Die orbitaltopologische Ähnlichkeit zwischen T_1 - und S_1 -Zustand weist jedoch auf eine vergleichbare Elektronenverteilung im angeregten Zustand hin.

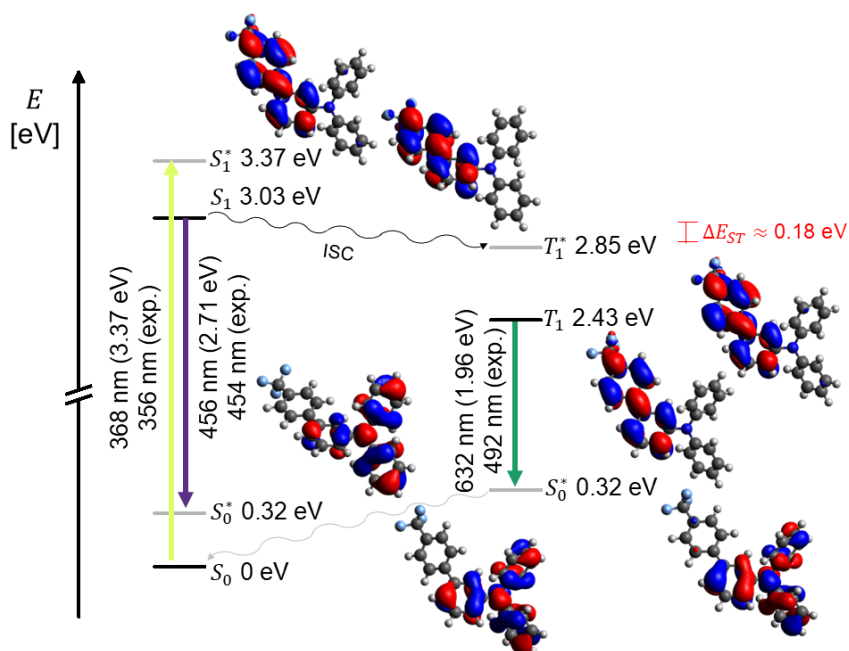


Abbildung 3-179: Schematisches Energiediagramm und *Kohn-Sham*-FMO der berechneten S_0 -, S_1 - und T_1 -Zustände mit dem S_0 - S_1^* -Übergang (Absorption bei der längsten Wellenlänge), dem S_1 - S_0^* -Übergang (Fluoreszenz), dem S_1 - T_1^* -Übergang (ISC) sowie dem T_1 - S_0^* -Übergang (Phosphoreszenz) von *sym-m-bTAA 13p* (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

3.3.6.6 Solvatochromie Eigenschaften der *sym-m-bTAA 13*

Im Folgenden sollte die Solvatochromie von *sym-m-bTAA 13q* zunächst in einer qualitativen Reagenzglasstudie analysiert werden, da für das Push-Pull-System **13q** innerhalb der *sym-m-bTAA 13* eine besonders ausgeprägte Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ zu erwarten ist. Die Reagenzglasstudie ergab, dass **13q** eine deutlich lösungsmittelabhängige Emission aufweist, die sich von Blau (Cyclohexan) bis Orange (Dichlormethan) verschiebt (Abbildung 3-180). Die steigende Lösungsmittelpolarität bewirkt demnach eine Rotverschiebung, weshalb es sich um eine positive Emissions-solvatochromie handelt. Die steigende Polarität schwächt jedoch die Emission augenscheinlich ab.

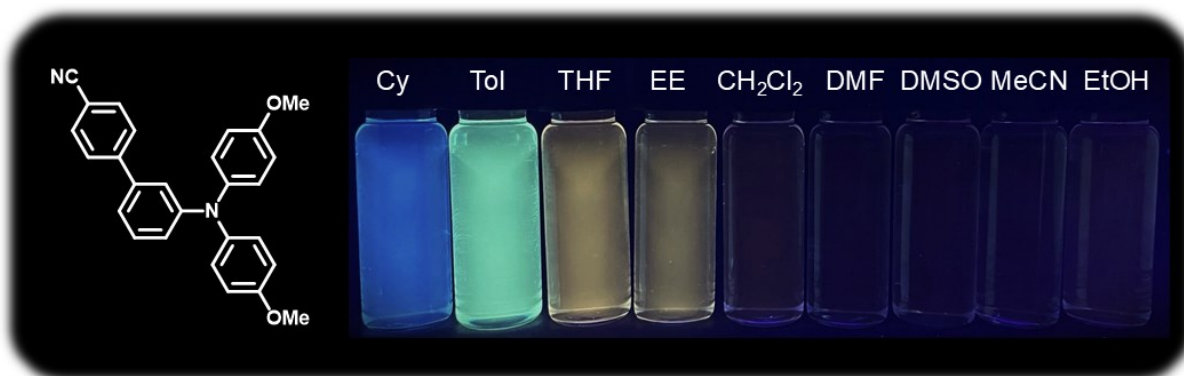


Abbildung 3-180: Emissionsverhalten von *sym-m-bTAA 13q* in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität (von links nach rechts: Cyclohexan, Toluol, THF, Ethylacetat, Dichlormethan, DMF, DMSO, Acetonitril und Ethanol; $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M, $\lambda_{exc} = 365$ nm).

Die Aufnahme von Absorptions- und Emissionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln sollte den Effekt der Emissionssolvatochromie quantifizieren (Abbildung 3-181). Anders als in Kapitel 3.3.6.4 wurde die Normierung hierbei für alle Spektren auf die längstwellige Absorption vorgenommen, da diese bei Verbindung **13q** in allen Lösungsmitteln experimentell eindeutig bestimmbar ist. Die Auswahl der geeigneten Lösungsmittel erfolgte hierbei auf Basis der $E_T(30)$ -Werte nach C. Reichardts Polaritätsskala.^[362]

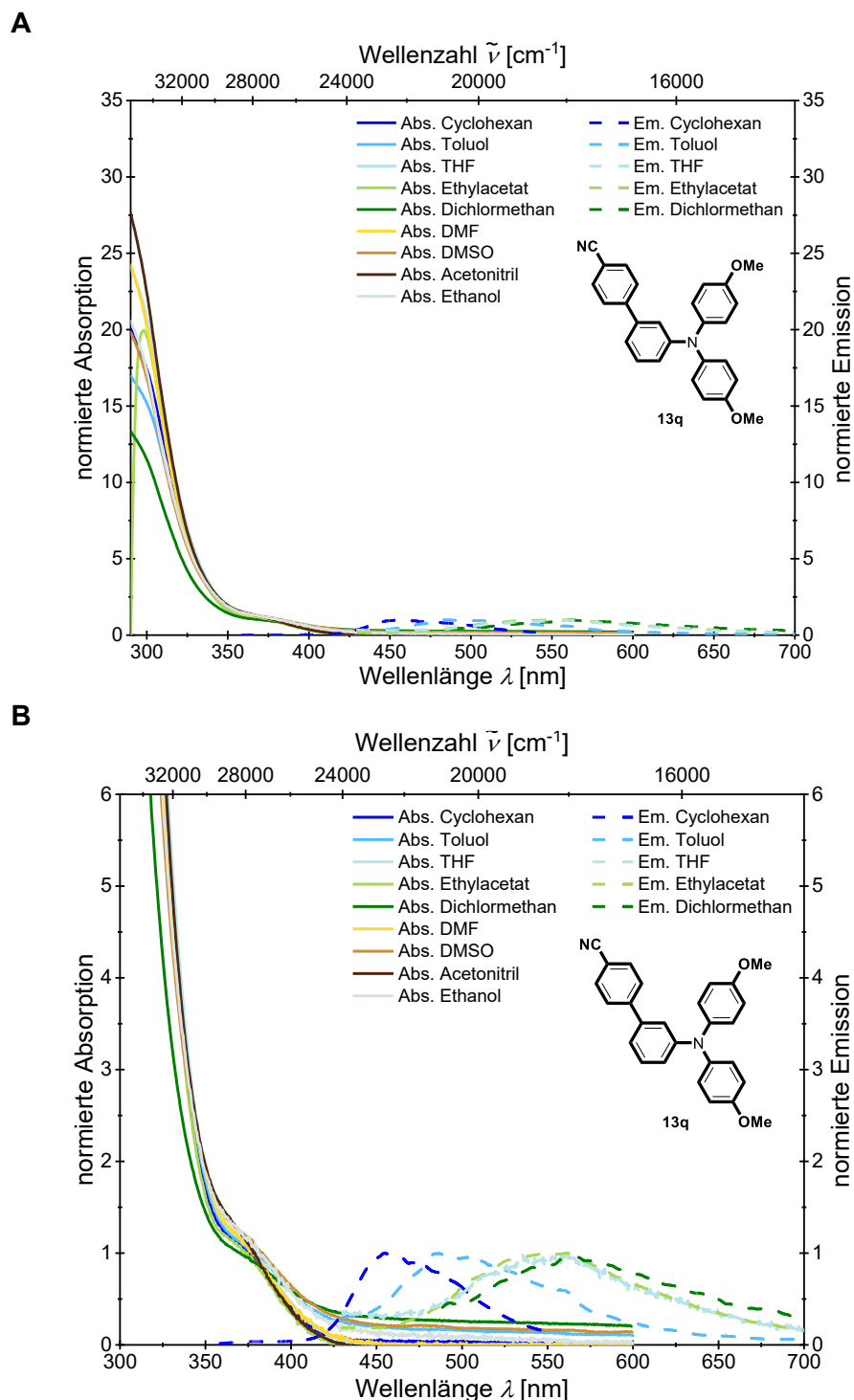


Abbildung 3-181: Vergleich der normierten Absorptions- (aufgenommen bei $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) von *sym-m*-bTAA **13q** in verschiedenen Lösungsmitteln (**A**: gesamtes Absorptionsspektrum; **B**: längstwellige Absorption und Emission im Detail).

Während die Polarität des Lösungsmittels die Lage der Absorptionsschulter nur geringfügig in einem engen Bereich von 376 bis 384 nm beeinflusst, weisen die Emissionsspektren eine ausgeprägte positive Solvatochromie auf. Die Absorptions- und Emissionseigenschaften von Verbindung **13q** in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 3-51 aufgeführt. Im unpolaren Cyclohexan liegt das Emissionsmaximum bei 455 nm, während es sich im polaren Dichlormethan bei 562 nm befindet, was einer solvatochromen Verschiebung von etwa 4200 cm^{-1} entspricht. Ab DMF ließ sich keine Emission detektieren, möglicherweise aufgrund der verringerten Fluoreszenzintensität.

Tabelle 3-51: $E_T(30)$ -Werte^[362], ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ mit absoluter Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) und Onsager-Radien a von *sym-m*-bTAA **13q** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Lösungsmittel	$E_T(30)$ [kcal mol ⁻¹]	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]	a [Å] ^[e]
Cyclohexan	30.9	282 (42200), 376 (sh, 2100)	455 (0.70)	4600	6.1
Toluol	33.9	287 (33600), 380 (sh, 1900)	487 (0.18)	5800	5.9
THF	37.4	282 (35800), 378 (sh, 1279)	562 (0.03)	8700	6.1
Ethylacetat	38.1	283 (26700), 376 (sh, 1400)	560 (0.03)	10800	5.7
Dichlormethan	40.7	281 (38400), 379 (sh, 8700)	562 (0.01)	8600	6.1
DMF	43.2	280 (33200), 378 (sh, 1800)	-	-	5.7
DMSO	45.1	282 (38300), 384 (sh, 1700)	-	-	5.7
Acetonitril	45.6	278 (56100), 379 (sh, 2000)	-	-	5.8
Ethanol	51.9	280 (12100), 381 (sh, 1000)	-	-	5.8

^[a] Aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$. ^[b] Aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$.

^[e] TD-DFT-Berechnungen des Onsager-Radius a (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, dipole, volume, $a_0 = 5.92\text{ \AA}$)^[f] mit verschiedenen Lösungsmitteln. ^[f] Onsager-Radius a_0 der Gasphasengeometrie (in Å).

Der Effekt der positiven Emissionssolvatochromie von **13q** lässt sich durch die Auftragung der Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ gegen die $E_T(30)$ -Werte nach *C. Reichardt*^[362] veranschaulichen. Abbildung 3-182 (A) visualisiert, dass mit zunehmendem $E_T(30)$ -Wert, also steigender Lösungsmittelpolarität, die $\Delta\tilde{\nu}_s$ von **13q** zunimmt und sich die Emission entsprechend bathochrom verschiebt. Die Auftragung führt zu einer akzeptablen Korrelation ($r^2 = 0.706$). Die experimentell bestimmten lösungsmittelabhängigen Stokes-Verschiebungen von **13q** wurden anschließend gegen die berechnete Orientierungspolarisierbarkeit Δf (Gleichung 3-29, Kapitel 3.3.2.6) aufgetragen (Abbildung 3-182, B), um die Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ zu ermitteln. Die Auftragung ergab eine gute Korrelation ($r^2 = 0.914$), was den Einfluss des Lösungsmittels auf die Emission nochmals verdeutlicht.

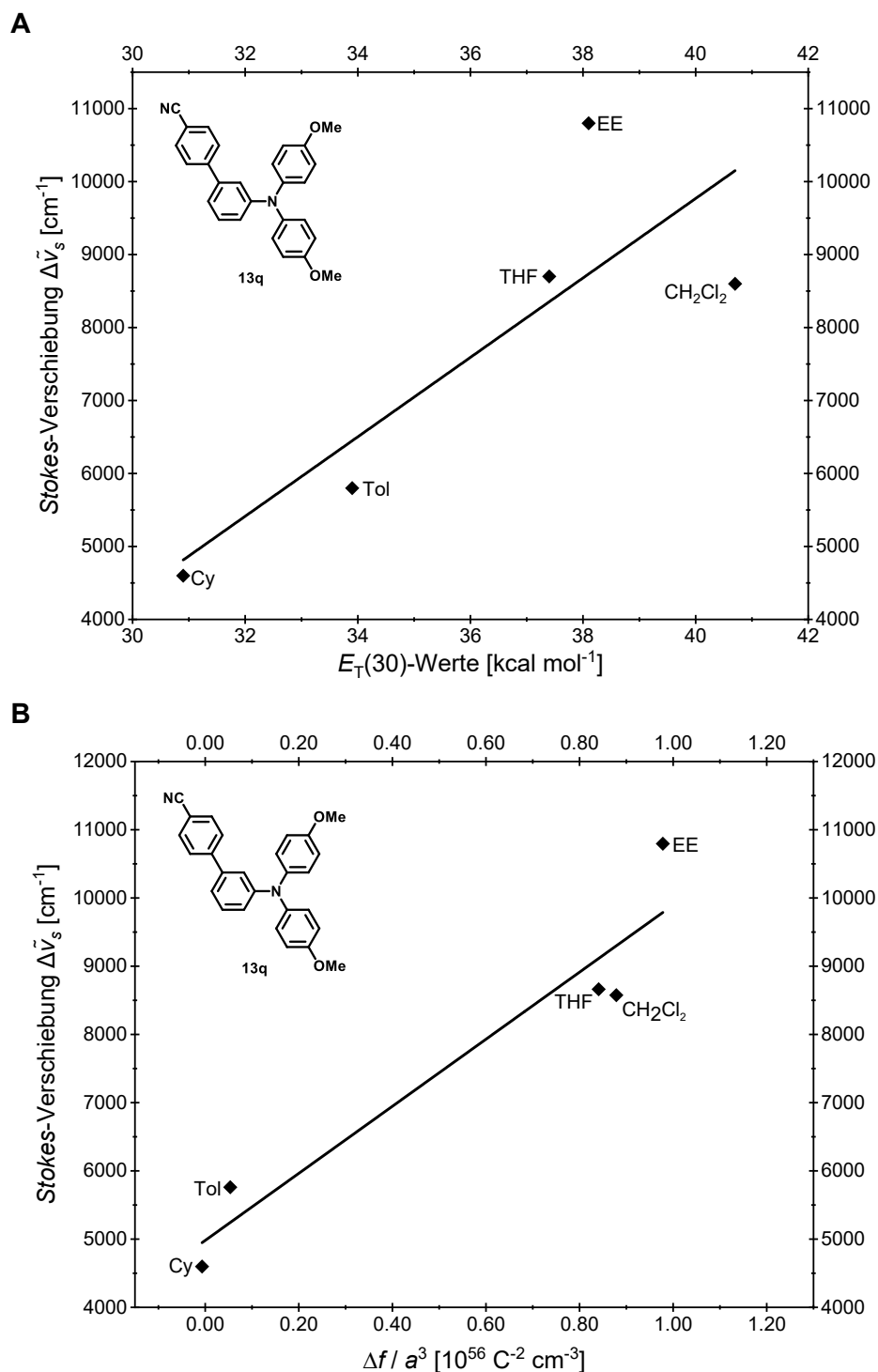


Abbildung 3-182: Auftragung der lösungsmittelabhängigen Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ von *sym-m*-bTAA **13q** (**A**) gegen die $E_T(30)$ Werte nach C. Reichardt^[362] ($\Delta\tilde{\nu}_s = 544 \text{ cm}^{-1} \cdot E_T(30) - 12004 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.706$) und (**B**) gegen die Orientierungspolarisierbarkeit Δf und den Onsager-Radius a ($\Delta\tilde{\nu}_s = 4.92 \cdot 10^{-53} \text{ C}^2 \text{ cm}^2 \cdot \frac{\Delta f}{a^3} + 4980 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.914$).

Die Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ vom elektronischen Grundzustand zum schwingungsangeregten Zustand von **13q** ließ sich schließlich über die *Lippert-Mataga*-Gleichung 3-30 (Kapitel 3.3.2.6) ermitteln und beträgt 21.0 D ($7.01 \cdot 10^{-29} \text{ Cm}$). Die Dipolmomentänderungen $\Delta\mu$ von **13q** liegt damit höher als die von *sym-p*-bTAA **7aa** ($\Delta\mu = 18.4 \text{ D}$) mit identischem Substitutionsmuster. Eine größere Dipolmomentänderung beim

S_0 - S_1 -Übergang geht mit einer stärkeren Emissionssolvatochromie einher.^[225] Dies zeigt sich auch daran, dass das Emissionsmaximum von **13q** in Ethylacetat bei 560 nm liegt und damit weiter bathochrom verschoben ist als das von **7aa** bei 524 nm. In Ethylacetat fluoresziert **13q** entsprechend gelb, während **7aa** grün emittiert. Diese Unterschiede könnten auf einen ausgeprägteren CT-Charakter der *sym-m*-bTAA **13** zurückzuführen sein. Im Vergleich zu den *sym-p*-bTAA **7** sind HOMO und LUMO bei den *sym-m*-bTAA **13** infolge der *meta*-Biarylsubstitution räumlich stärker voneinander getrennt (vgl. Kapitel 3.3.6.5). Die Elektronendichteverchiebung erfolgt daher vermutlich nicht symmetrisch vom zentralen TAA-Kern zum Biarylteil, wie es bei den *sym-p*-bTAA **7** der Fall ist. Diese asymmetrische Ladungstrennung im angeregten Zustand führt folglich bei den *sym-m*-bTAA **13** wahrscheinlich zu einer größeren Änderung des Dipolmoments $\Delta\mu$ verglichen mit dem Grundzustand.

3.3.6.7 Aggregations induzierte Emission der *sym-m*-bTAA **13**

Es galt ebenfalls, die AIE-Eigenschaften von *sym-m*-bTAA **13q** in DMSO-Wasser-Mischungen mit unterschiedlichen Wasseranteilen von 0 bis 95 % zu untersuchen. In reinem DMSO fluoresziert **13q** augenscheinlich sehr schwach (Abbildung 3-183). Bei einem Wasseranteil von etwa 60 % wird schließlich eine blaue Emission induziert, was auf die Bildung von Aggregaten zurückzuführen ist.

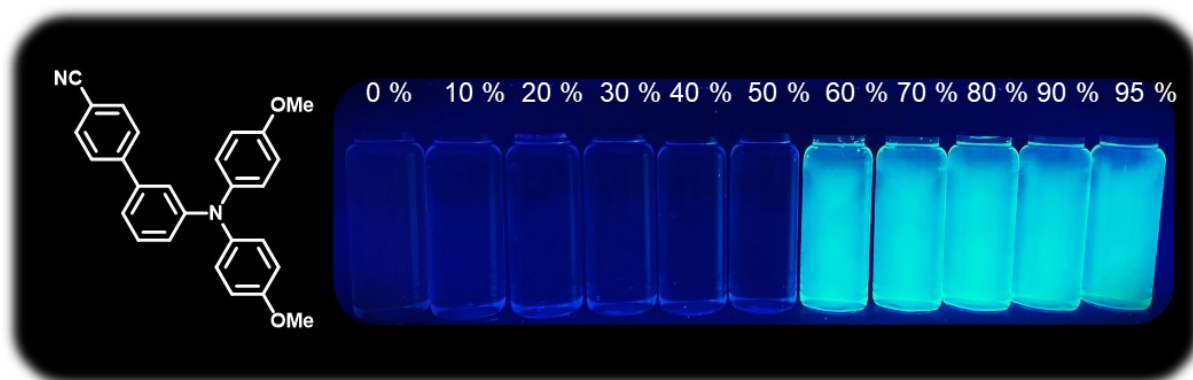


Abbildung 3-183: Emissionsverhalten von *sym-m*-bTAA **13q** in binären Lösungsmittelgemischen bestehend aus DMSO und Wasser mit verschiedenen Wasseranteilen in Prozent ($T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M, $\lambda_{exc} = 365$ nm).

Die Emissionsspektren (**A**) und die Funktion des Wasseranteils gegenüber der relativen Intensität der Emission (**B**) von Verbindung **13q** sind in Abbildung 3-184 dargestellt. In reinem DMSO lässt sich für **13q** bis zu einem Wasseranteil von 60 % keine Emission detektieren.

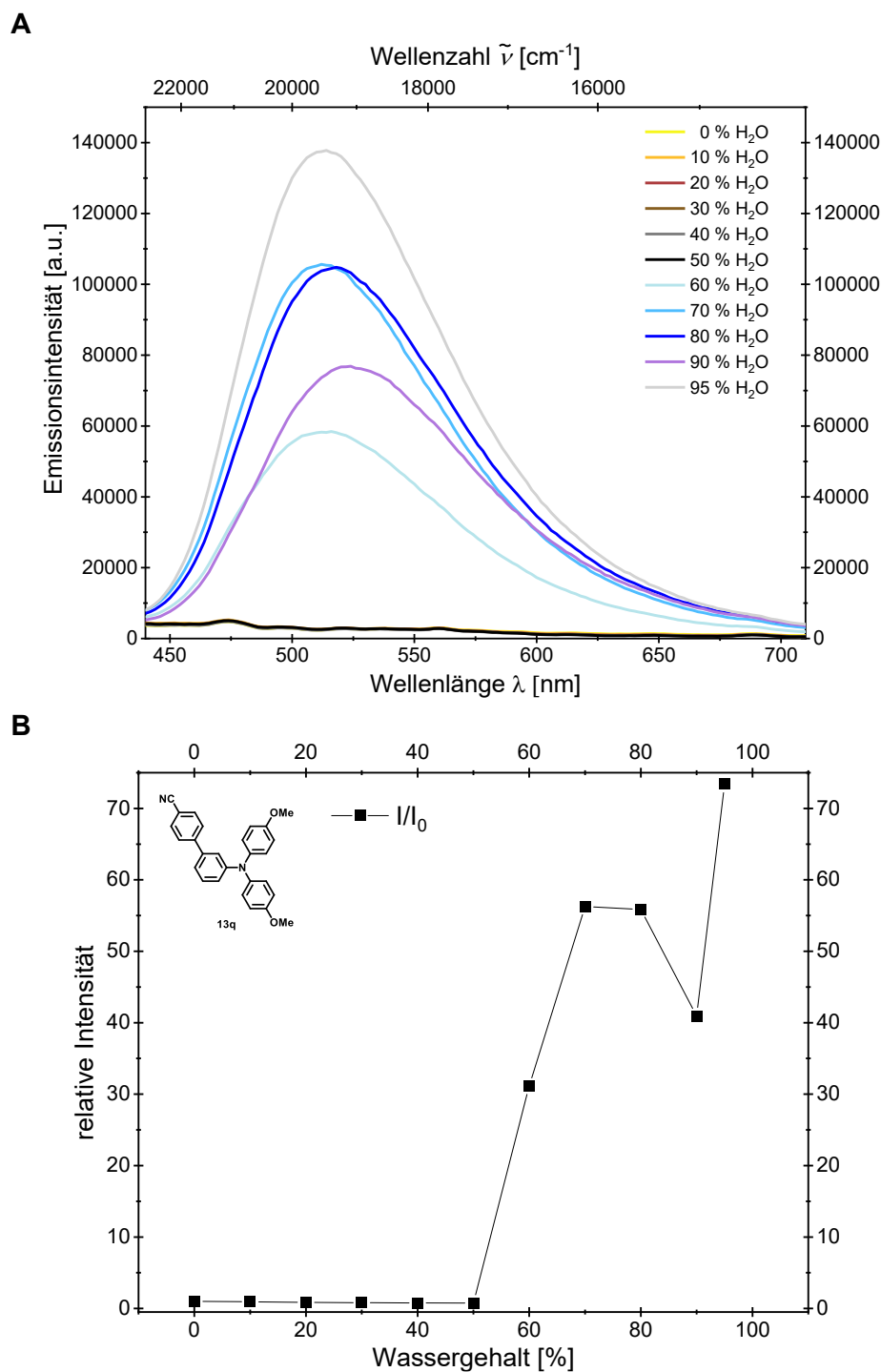


Abbildung 3-184: **(A)** Emissionsspektren von *sym-m*-bTAA **13q** in DMSO/Wasser-Gemischen bei unterschiedlichen Wasseranteilen und **(B)** Auftragung des Emissionsintensitätsverhältnisses I/I_0 gegen den Wasseranteil ($T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M, $\lambda_{exc} = 384$ nm).

Ab einem Wasseranteil von 60 % erscheint schließlich ein aggregationsinduziertes Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 514 nm. Die Emissionsintensität nimmt dabei stark zu und erreicht Werte, die um das 30-fache über dem Ausgangssignal liegen, das zunächst unterhalb der Nachweisgrenze lag (Abbildung 3-184, **B**). Danach steigt die Intensität bis zu einem Wasseranteil von 70 % weiter an, mit einem leicht hypsochrom verschobenen Emissionsmaximum bei 512 nm und erreicht die 55-fache Intensität wie in reinem DMSO. Die

Emissionsbande bei einem Wasseranteil von 80 % befindet sich bei 518 nm mit der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von 0.02. Anschließend nimmt die Intensität wieder ab und liegt bei einem Wasseranteil von 90 % bei der 40-fachen Anfangsintensität, was möglicherweise mit der Bildung größerer Aggregate zusammenhängt.^[70] Das Emissionsmaximum von 524 nm ist darüber hinaus bei diesem Wasseranteil relativ zu dem bei einem Wasseranteil von 60 % leicht bathochrom verschoben. Bei einem Wasseranteil von 95 % kommt es daraufhin zu einer erneuten erheblichen Steigerung der Emissionsintensität um das etwa 85-fache der ursprünglichen Intensität in reinem DMSO. Das Emissionsmaximum bei 514 nm ist jedoch wieder leicht hypsochrom verschoben.

Des Weiteren wurde die zeitliche Veränderung der Emissionsintensität untersucht (Abbildung 3-185). Die Aggregate von *sym-m*-bTAA **13q** zeigten sich im Gegensatz zum *sym-p*-bTAA **7aa** als weniger stabil (vgl. Abbildung 3-90, Kapitel 3.3.2.7). Nach zwei Tagen sank die Emissionsintensität der Aggregate von **13q** auf etwa 75 % der Ausgangsintensität, während **7aa** noch rund 90 % aufwies. Nach zehn Tagen lag die Intensität von **13q** nur noch bei etwa 25 %, wohingegen **7aa** etwa 60 % der ursprünglichen Emissionsintensität beibehielt. Eine Regeneration der Aggregate durch Ultraschallwellenbehandlung war nicht möglich.

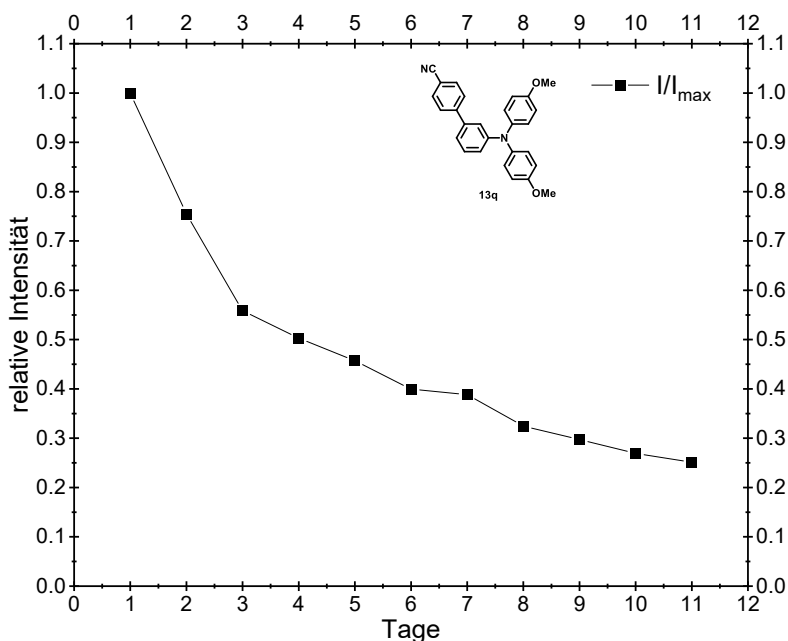
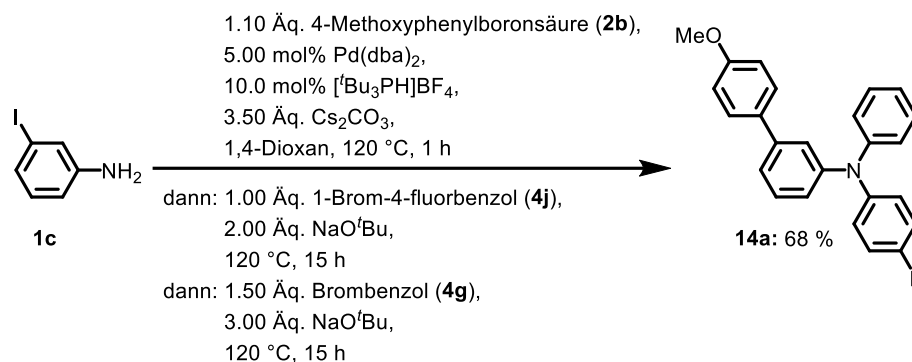


Abbildung 3-185: Zeitabhängige Emissionsintensität von *sym-m*-bTAA **13q** bei einem Wasseranteil von 80 % ($T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 384 \text{ nm}$).

3.3.7 Unsymmetrisch-*N,N*-meta-biaryl-substituierte Triarylamine (*unsym-m*-bTAA) **14**

3.3.7.1 Vierkomponentensynthese von *unsym-m*-bTAA **14**

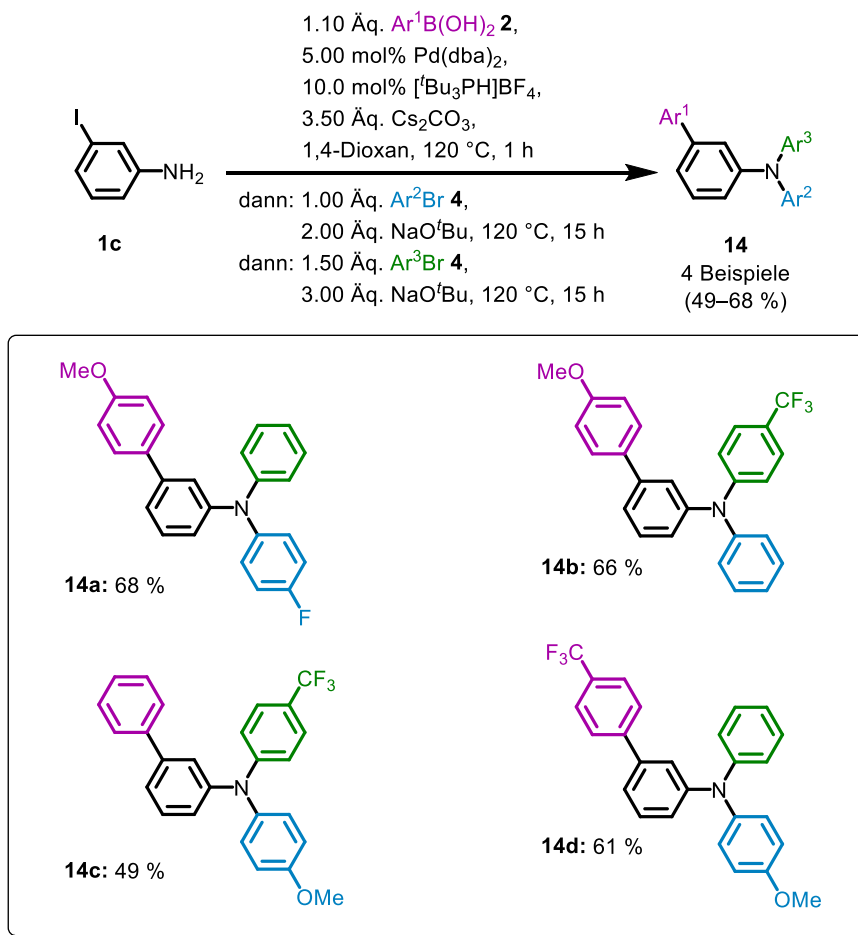
Der selektive Zugang zu *unsym-m*-bTAA **14** ist unter denselben Reaktionsbedingungen wie für die *unsym-p*-bTAA **8** möglich.^[237] Das *unsym-m*-bTAA **14a** ließ sich mit einer Ausbeute von 68 % isolieren, sodass auf weitere Optimierungen verzichtet wurde (Schema 3-44).



Schema 3-44: Optimierte Reaktionsbedingungen der Vierkomponentensynthese zur Darstellung des *unsym-m*-bTAA **14a**.

T. Lippert gelang es im Rahmen seiner Bachelorarbeit, drei weitere *unsym-m*-bTAA **14b–d** mittels dieser Vierkomponentensynthese mit Ausbeuten zwischen 49 und 68 % darzustellen (Schema 3-45).^[399] Im Vergleich zur *Pseudo*-Vierkomponentensynthese der *sym-m*-bTAA **13** führt die Vierkomponentensynthese der *unsym-m*-bTAA **14** zu etwas geringeren Ausbeuten, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass während der Reaktion auch das *sym-m*-bTAA **13** als Nebenprodukt gebildet wird. Diese Reaktionssequenz ermöglicht es außerdem, im Gegensatz zur Synthese der symmetrischen Verbindungen **13**, auch stärker elektronenziehende Arylbromide in der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung einzusetzen (vgl. Verbindungen **14b** und **14c**). Dies lässt sich auf die erhöhte Nucleophilie des Stickstoffatoms zurückführen, die durch die initiale Kupplung mit einem elektronenreichen Arylrest in der ersten *Buchwald-Hartwig*-Aminierung hervorgerufen wird. Dies begünstigt die Koordination des Amins an das elektronenärmere Palladium, sodass sich auch elektronenziehende Arylhalogenide in der nachfolgenden *Buchwald-Hartwig*-Aminierung kuppeln lassen.

Im Folgenden sollen die Strukturen aufgeklärt und die photophysikalischen sowie elektrochemischen Eigenschaften der *unsym-m*-bTAA **14** untersucht werden.


 Schema 3-45: Vierkomponentensynthese von *unsym-m*-bTAA **14** mit verschiedenen Arylsubstituenten.

3.3.7.2 Strukturaufklärung der *unsym-m*-bTAA **14**

Die Strukturen der *unsym-m*-bTAA **14** ließen sich mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. HPLC mit nachgeschalteter hochaufgelöster Massenspektrometrie eindeutig charakterisieren. Alle *unsym-m*-bTAA **14** weisen aufgrund des gemeinsamen biarylsubstituierten TAA-Gerüsts ähnliche Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum auf. Eine exemplarische Auswertung der NMR-Spektren erfolgt anhand der Verbindung **14a**, wobei die Zuordnung der Signale mithilfe der NMR-Spektren der symmetrischen Verbindung **13g** unterstützt wird. Zur Visualisierung der charakteristischen Signale ist das ^1H -NMR-Spektrum in deuteriertem Aceton in Abbildung 3-186 dargestellt.

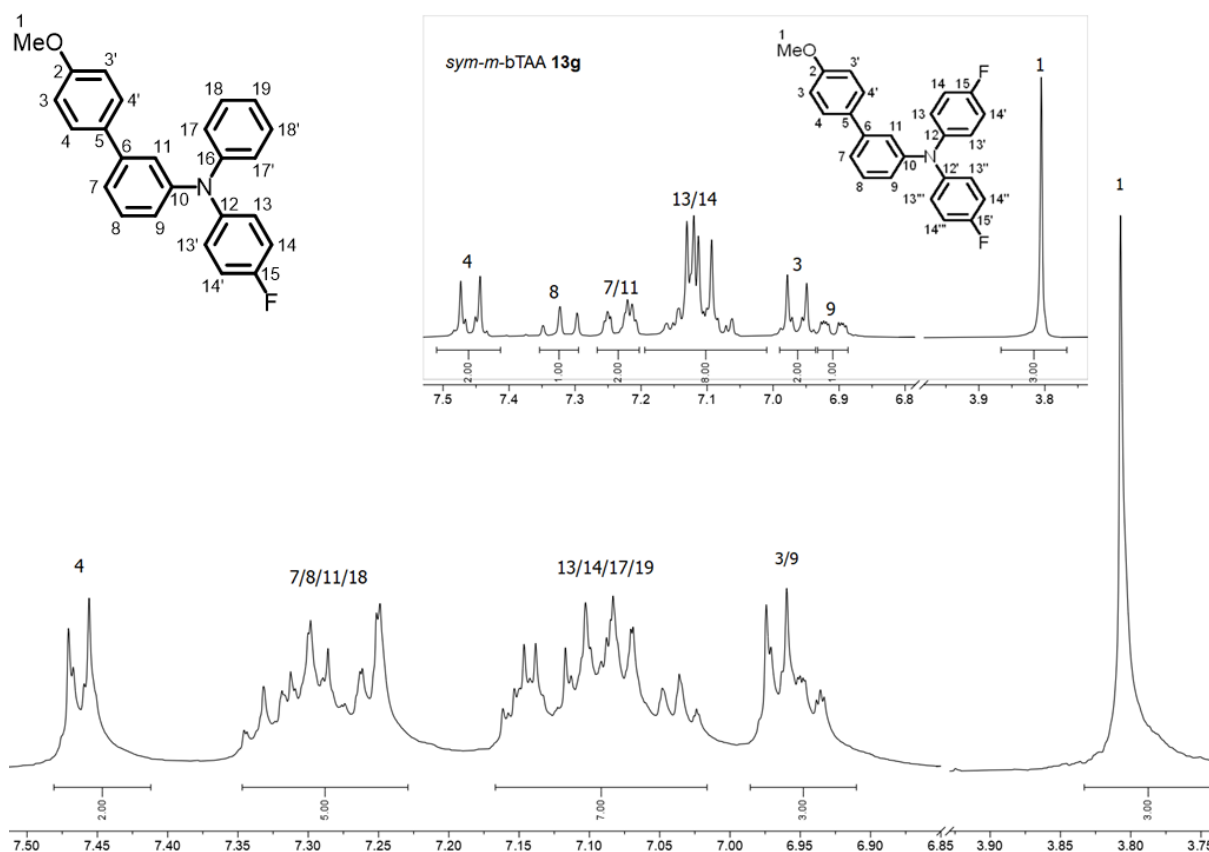


Abbildung 3-186: ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **14a** und **13g** (oben) (Aceton- d_6 , 600 MHz, 293 K).

Das Singulett im aliphatischen Bereich des Spektrums bei δ 3.81 lässt sich den Methylprotonen H^1 der Methoxygruppe zuweisen. Alle weiteren Signale befinden sich im aromatischen Bereich. Die Protonen H^3 und $\text{H}^{3'}$ sind chemisch, aber nicht magnetisch äquivalent, da jeweils unterschiedliche Kopplungskonstanten zu den Protonen H^4 und $\text{H}^{4'}$ bestehen. Dies gilt ebenfalls für die Protonen H^{13} , H^{14} , H^{17} und H^{18} . Angesichts der Nähe der Protonen H^3 zum Methoxyrest ist ein stark hochfeldverschobenes Signal zu erwarten. Ein Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **13g** zeigt, dass die Signale für die Protonen H^3 und H^9 bei δ 6.87-7.00 überlagern. Analog zu Verbindung **13g** lässt sich das Multiplett bei δ 7.40-7.51 den Protonen H^4 zusprechen. Die Protonen H^{14} , H^{13} und H^{17} sind durch die Nachbarschaft zum Stickstoff oder zum Fluor hochfeldverschoben und lassen sich daher dem Multiplett bei δ 7.01-7.17 zuordnen. Für das Proton H^{19} wird aufgrund der Kopplung mit den beiden Protonen H^{17} und H^{18} ein Triplet von Triplet erwartet. Dieses Signal lässt sich jedoch nicht beobachten, weil es mit dem Multiplett bei δ 7.01-7.17 zusammenfällt. Die Signale der Protonen H^7 , H^8 , H^{11} und H^{18} lassen sich dem übrigen Multiplett bei δ 7.20-7.37 zuweisen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **14a** ist zur Visualisierung in Abbildung 3-187 dargestellt. Diese Verbindung enthält ebenfalls Fluor, wodurch für die Kohlenstoffkerne, die in Nachbarschaft zu Fluorkernen stehen, ein Dublett erwartet wird.

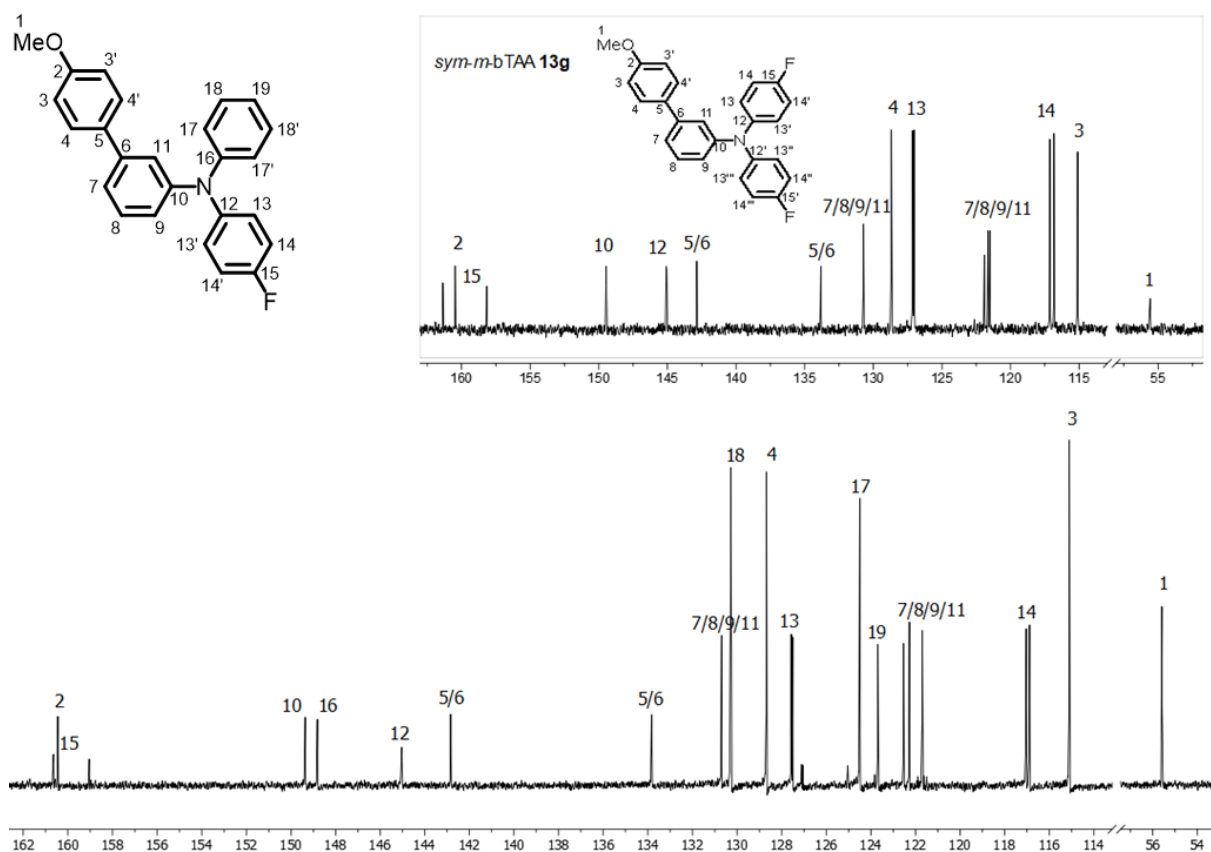


Abbildung 3-187: ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung **14a** und **13g** (oben) (Aceton- d_6 , 150 MHz, 293 K).

Im aliphatischen Bereich des Spektrums befindet sich das charakteristische Signal des primären Kohlenstoffkerns C¹ der Methoxygruppe bei δ 55.6. Der aromatische Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums weist achtzehn verschiedene Signale auf. Mithilfe des 135-DEPT-Spektrums lassen sich die Signale in sieben quartäre Kohlenstoffsignale im Bereich von δ 133.8-160.6 und elf tertiäre Kohlenstoffsignale im Bereich von δ 115.1-133.8 unterteilen. Unter den sieben Signalen der quartären Kohlenstoffkerne befinden sich zwei Signale, die zu einem Dublett aufspalten und anhand der Kopplungskonstante eindeutig zugeordnet werden können. Das Dublett bei δ 159.8 weist eine $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplung ($^1J_{\text{CF}} = 243.8$ Hz) auf und ist angesichts der direkten Nähe zum Fluor stark tieffeldverschoben, wodurch das Signal dem quartären Kohlenstoffkern C¹⁵ zuzuweisen ist. Das andere Dublett bei δ 145.0 ist wegen der $^4J_{\text{CF}}$ -Kopplung ($^4J_{\text{CF}} = 2.8$ Hz) dem Kohlenstoffkern C¹² zuzuordnen. Zwischen des Dubletts für C¹⁵ liegt ein weiteres Singulett bei δ 160.5 vor. Da dieses stark tieffeldverschoben ist, lässt es sich dem quartären Kohlenstoffkern C² zusprechen, da dieser direkt neben (*ipso*) einer Methoxygruppe lokalisiert ist. Das Signal bei δ 149.4 ist analog zum ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **13g** dem Kohlenstoffkern C¹⁰ zuzuordnen und ist aufgrund der direkten Nähe (*ipso*) zum Stickstoffatom tieffeldverschoben. Analog zu **13g** sind die Signale der Kohlenstoffkerne C⁵ und C⁶ bei δ 142.5 und δ 133.8 zu finden. Das noch übrige Signal bei δ 148.8 ist dem quartären Kohlenstoffkern C¹⁶ zuzuweisen, das aufgrund der direkten Nähe (*ipso*) zum Stickstoffatom ebenfalls tieffeldverschoben ist.

Unter den elf tertiären Kohlenstoffsignalen befinden sich ebenfalls zwei Signale, die aufgrund der Kohlenstoff-Fluor-Kopplung zu einem Dublett aufspalten und sich anhand ihrer Kopplungskonstanten zuweisen lassen. Das Dublett bei δ 127.5 mit der ${}^3J_{CF}$ -Kopplung (${}^3J_{CF} = 8.3$ Hz) ist somit den Kohlenstoffkernen C^{13} und das Dublett bei δ 117.0 mit der ${}^2J_{CF}$ -Kopplung (${}^2J_{CF} = 22.6$ Hz) den Kohlenstoffkernen C^{14} zuzuordnen. Für die tertiären Kohlenstoffkerne C^3 , C^4 , C^{17} und C^{18} sind wegen der chemischen Äquivalenz jeweils doppelte Signalintensitäten zu erwarten. Das Signal bei δ 115.1 kann analog zu **13g** den Kohlenstoffkernen C^3 zugewiesen werden, da dieses wegen der Nachbarschaft zur abschirmenden Methoxygruppe hochfeldverschoben ist. Für die Kohlenstoffkerne C^{17} ist das Signal bei δ 124.5 zu finden, da es aufgrund der Nähe zum Stickstoffatom ebenfalls hochfeldverschoben ist. Für die Kohlenstoffkerne C^4 ergibt sich analog zu **13g** das Signal bei δ 128.7. Das übrige Signal mit höherer Intensität bei δ 130.3 ist den Kohlenstoffkernen C^{18} zuzuordnen. Schließlich lassen sich die tertiären Kohlenstoffkerne C^7 , C^8 , C^9 und C^{11} den Signalen bei δ 121.7, δ 122.3, δ 122.5 und δ 130.7 zuweisen. Eine genaue Zuordnung ist hierbei genauso wie bei Verbindung **13g** nicht möglich. Das im Vergleich zum Spektrum von Verbindung **13g** neue Signal bei δ 123.7 lässt sich abschließend dem Kohlenstoffkern C^{19} zuordnen.

EI-Spektren belegen darüber hinaus die zugehörige Struktur, da sich in den Spektren die entsprechenden Molpeaks sowie charakteristische Fragmente identifizieren lassen.

3.3.7.3 Elektrochemischen Eigenschaften der *unsym-m*-bTAA **14**

Die Untersuchung des elektronischen Grundzustands der synthetisierten *unsym-m*-bTAA **14** erfolgte experimentell durch cyclovoltammetrische Messungen. Die cyclovoltammetrisch bestimmten Messgrößen der *unsym-m*-bTAA **14** sind in Tabelle 3-52 zusammengefasst. Das Cyclovoltammogramm von Verbindung **14c** zeigt im Messfenster von Dichlormethan einen reversiblen Redoxprozess mit einem Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ von 0.53 V (Abbildung 3-188, **A**). Dieser Redoxprozess erfüllt die Bedingung der chemischen Reversibilität ($I_{pa}/I_{pk} = 1$). Alle gemessenen Redoxpotentiale wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Reversibilität untersucht (vgl. Kapitel 3.2.2). Demzufolge kann bei den untersuchten Redoxpotentialen neben einer chemischen auch von einer elektrochemischen Reversibilität (*Nernst*-Verhalten) ausgegangen werden. Die Verbindung lässt sich auch dem mehrstufigen Redoxsystem nach *Wurster*-Typ zuordnen.

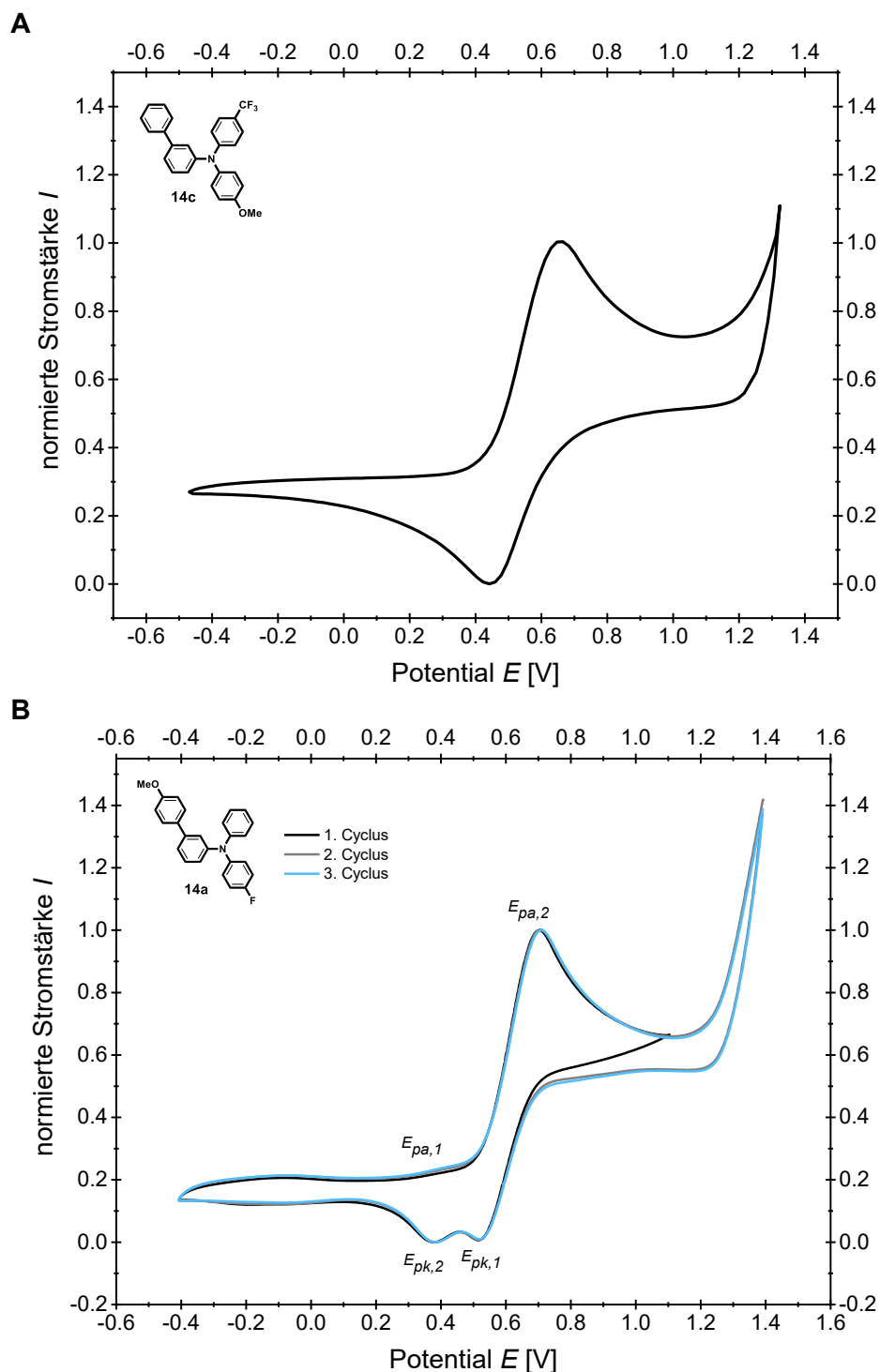
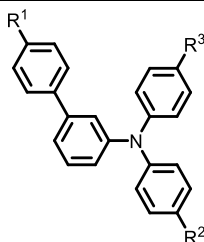


Abbildung 3-188: **(A)** Normiertes Cyclovoltammogramm des *unsym-m*-bTAA **14c** und **(B)** Cyclovoltammogramme der ersten drei Messcyclen von Verbindung **14a** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 0.1 \text{ V/s}$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen $[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]/[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = -0.54 \text{ V}$ (vs. $[(\text{Cp})_2\text{Fe}]/[(\text{Cp})_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = 0.00 \text{ V}$)).

Die restlichen *unsym-m*-bTAA **14a–b** und **14d** zeigen analog zu den *sym-m*-bTAA **13f–g**, **13k–l**, **13n** und **13p–r** chemisch irreversible Cyclovoltammogramme ($I_{pa}/I_{pk} \neq 1$), die sich vermutlich in Übereinstimmung mit den Cyclovoltammogrammen des unsubstituierten TPA auf Dimerisierungsprozesse zurückführen lassen.^[252] In Abbildung 3-188 **(B)** sind die ersten drei Messcyclen der Verbindung **14a** detailliert dargestellt. Im ersten anodischen Halbcyclus

erscheint zunächst ein Spitzenpotential $E_{pa,2}$ hoher Intensität, was wahrscheinlich der Bildung des Radikalkations zuzuschreiben ist. Dieses dimerisiert anschließend gemäß der Literatur unter Protonenabspaltung^[252] und das entstehende Dimer oxidiert in zwei Schritten zum Dimerdikation, was zu einem überlagerten Signal höherer Intensität führt. Der kathodische Halbcyclus weist anschließend zwei Spitzenpotentiale $E_{pk,1}$ und $E_{pk,2}$ auf, die vermutlich der Reduktion zum Dimerradikal und zum neutralen Dimer entsprechen. Ab dem zweiten Messcyclus erscheint im anodischen Halbcyclus ein zusätzliches Spitzenpotential $E_{pa,1}$ mit geringerer Intensität im Vergleich zum Spitzenpotential $E_{pa,2}$, was der Bildung des Dimerradikals zuzuordnen ist. Die *unsym-m-bTAA* **14b** und **14d** zeigen ein analoges Verhalten. Anhand der Spitzenpotentiale lässt sich für diese Verbindungen dennoch ein Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ des Monomers im Bereich von 0.51 und 0.64 V abschätzen. Für das Dimer liegt das erste Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ zwischen -0.07 und 0.38 V und das zweite Halbstufenpotential $E_0^{+1/+2}$ zwischen 0.51 und 0.64 V.

Tabelle 3-52: Ausgewählte elektrochemische Eigenschaften (anodische und kathodische Spitzenpotentiale E_{pa} bzw. E_{pk} , erstes Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ des Monomers **14** sowie die ersten und zweiten Redoxpotentiale $E_{0,Dimer}^{0/+1}$ bzw. $E_{0,Dimer}^{+1/+2}$ des Dimers) der *unsym-m-bTAA* **14**.



Verbindung	R ¹	R ²	R ³	$E_{pa,1}$ [V]	$E_{pa,2}$ [V]	$E_{pk,1}$ [V]	$E_{pk,2}$ [V]	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_{0,Dimer}^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_{0,Dimer}^{+1/+2}$ [V] ^[a]
14a	OMe	F	H	0.34	0.63	0.52	0.41	0.58	0.38	0.58
14b	OMe	H	CF ₃	-0.04	0.69	0.59	-0.10	0.64	-0.07	0.64
14c	H	OMe	CF ₃	0.58	-	-	0.48	0.53	-	-
14d	CF ₃	OMe	H	0.21	0.55	0.46	0.22	0.51	0.21	0.51

^{a)} Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt [tBu₄N][PF₆], Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz-, Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp*)₂Fe]/[(Cp*)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V), Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei $\nu = 0.10$ V/s, 0.25 V/s, 0.50 V/s und 1.0 V/s mit $E_0 = \frac{(E_{pa} - E_{pc})}{2}$.

Auffällig ist, dass alle *unsym-m-bTAA* **14**, die zur Dimerisierung neigen, einen Wasserstoffsubstituenten entweder in Position R² oder R³ tragen. Bei den *sym-m-bTAA* **13** zeigte sich bereits ein Dimerisierungsverhalten bei allen Verbindungen mit einem Wasserstoffsubstituenten an Position R². Ein Donorsubstituent an dieser Position konnte die Dimerisierung hingegen unterbinden. Ein einzelner elektronenschiebender Rest in *para*-Position zum Stickstoffatom scheint jedoch nicht auszureichen, um die Dimerisierung zu verhindern (vgl. **14d**). Die Verbindung **14c** trägt hingegen an Position R² und R³ keinen Wasserstoffsubstituenten, aber in Position R³ eine für das entstehende Radikalkation

destabilisierende Trifluormethylgruppe. Obwohl die elektronische Natur dieses Substituenten eine Dimerisierung erwarten lassen würde, wird kein Dimerisierungsprozess beobachtet. Da die Dimerisierung vermutlich immer in *para*-Position zum Stickstoffatom erfolgt,^[75-76] sind bei Verbindung **14c** zwei dieser drei möglichen Positionen substituiert, was die Dimerisierungswahrscheinlichkeit im Gegensatz zu den anderen *unsym-m*-bTAA **14** verringert und daher der Prozess wahrscheinlich nicht stattfindet.

3.3.7.4 Photophysikalische Eigenschaften der *unsym-m*-bTAA **14**

Neben dem Grundzustand der synthetisierten *unsym-m*-bTAA **14** sollten analog zu den symmetrischen Derivaten **13** auch die angeregten Zustände mittels stationärer UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht werden. Es ließen sich die jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die damit verbundenen molaren Absorptionskoeffizienten ϵ , die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ sowie die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F ermitteln (Tabelle 3-53).

Tabelle 3-53: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ und im Festkörper $\lambda_{max,Em(s)}$ mit absoluten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) der *unsym-m*-bTAA **14**.

Verbin- dung	R ¹	R ²	R ³	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c] / $\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]	$\lambda_{max,Em(s)}$ [nm] ^[e] (Φ_F) ^[f]
14a	OMe	F	H	270 (sh, 45800), 285 (48700), 347 (sh, 2800)	393 (0.04)/3400	383 (0.05)
14b	OMe	H	CF ₃	283 (22800), 321 (sh, 12300)	396 (0.08)/5900	384 (0.01)
14c	H	OMe	CF ₃	258 (18300), 303 (15700)	425 (0.07)/9500	430 (0.05)
14d	CF ₃	OMe	H	258 (20800), 303 (17700)	424 (0.02)/9400	421 (0.04)

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$. ^[e] Aufgenommen bei $T = 293$ K. ^[f] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen bei $T = 293$ K.

Die *unsym-m*-bTAA **14** weisen in ihren Absorptionsspektren zwei Absorptionsmaxima im UV-Bereich zwischen 258 und 283 nm sowie zwischen 285 und 321 nm auf. Die Lösungen erscheinen entsprechend farblos, was auf das Fehlen von Absorptionen im sichtbaren Bereich zurückzuführen ist. Genauso wie bei den *sym-m*-bTAA **13** zeigen die Verbindungen **14a** und **14b** darüber hinaus eine kleine Schulter bei 347 bzw. 321 nm. Für die übrigen *unsym-m*-bTAA **14** ist eine solche Schulter nicht erkennbar, was auf mögliche Überlagerungen mit anderen

Absorptionsbanden hinweisen könnte. Auf eine Approximation der potenziellen längstwelligen Schulter wurde in diesen Fällen jedoch verzichtet, da das Spektrum anders als bei den *sym-m*-bTAA **13** nach dem Absorptionsmaximum steil zur Basislinie abfällt. Die Normierung erfolgte daher für alle *unsym-m*-bTAA **14** einheitlich auf das längstwellige Absorptionsmaximum (Abbildung 3-189). Die molaren Absorptionskoeffizienten ε befinden sich im Bereich von 2800 bis 48700 M⁻¹ cm⁻¹.

Die *unsym-m*-bTAA **14** decken bei photonischer Anregung mit Maxima in ihren Fluoreszenzspektren zwischen 393 und 425 nm den blauen Spektralbereich ab. Alle Derivate **14** fluoreszieren darüber hinaus im festen Zustand mit Emissionsmaxima zwischen 383 und 430 nm. Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute erreicht Werte bis zu 8 % in Dichlormethan und 5 % im Festkörper (Tabelle 3-53).

In Abbildung 3-189 (**A**) sind vergleichend die Absorptions- und Emissionsspektren der *unsym-m*-bTAA **14** visualisiert. Die Absorptionsspektren der Verbindungen **14a** und **14b** verlaufen sehr ähnlich und verfügen jeweils über eine längstwellige Absorptionsschulter, was möglicherweise auf die gemeinsame Methoxysubstitution an R¹ zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu weisen **14c** und **14d**, bei denen der Methoxyrest an der Triaryleinheit in Position R² bzw. R³ liegt, zwei separierte Absorptionsmaxima auf und zeigen ebenfalls vergleichbare Spektren. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass der Methoxysubstituent im Vergleich zu den anderen funktionellen Gruppen (H, F und CF₃) den stärksten Einfluss auf die Überlagerung der Absorptionsbanden ausübt. Zur Bestätigung dieser Annahme sind jedoch weitere Daten erforderlich.

Die Emissionsspektren von **14c** und **14d** verlaufen ebenfalls sehr ähnlich und ihre Maxima sind gegenüber denen von **14a** und **14b** bathochrom verschoben. Die Emissionsmaxima von **14a** und **14b** liegen nah beieinander, wobei das von **14b** mit dem etwas stärker elektronenziehenden Trifluormethylsubstituenten im Vergleich zu **14a** leicht bathochrom verschoben ist. Aufgrund der Analogie in Struktur und Eigenschaften lässt sich nicht nur ein stärkerer Einfluss der Methoxygruppe auf die Absorption, sondern auch auf die Emission vermuten.

Ein Vergleich der Absorptionsmaxima vom *unsym-m*-bTAA **14a** mit denen der *sym-m*-bTAA **13f** und **13g** zeigt, dass die unsymmetrische Substitution nur einen geringen Einfluss auf die Absorptionsbanden nimmt (Abbildung 3-189, **B**). Im Gegensatz dazu ist das Emissionsmaximum von **14a** gegenüber dem von **13f** hypsochrom und im Vergleich zu **13g** nur leicht bathochrom verschoben.

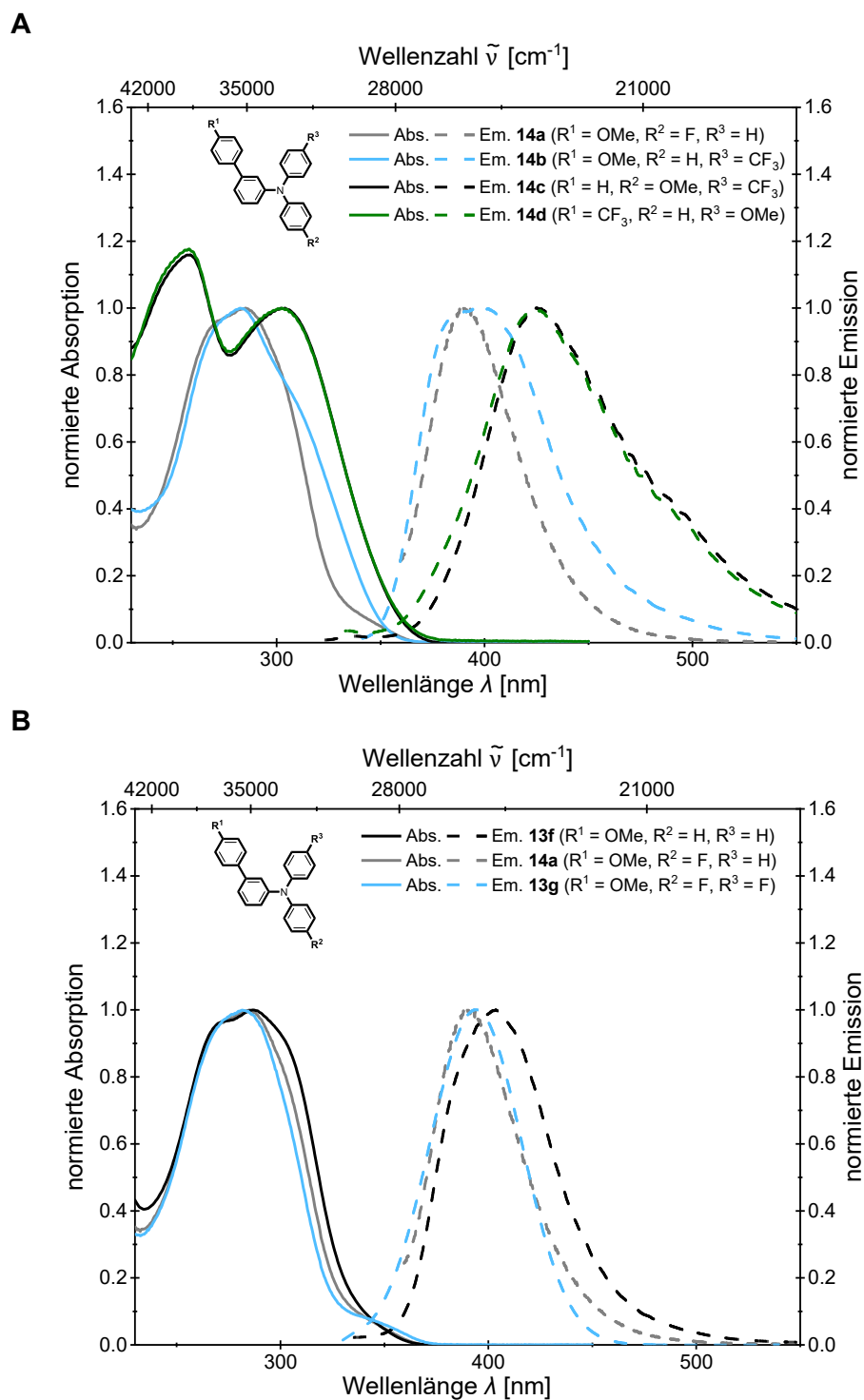
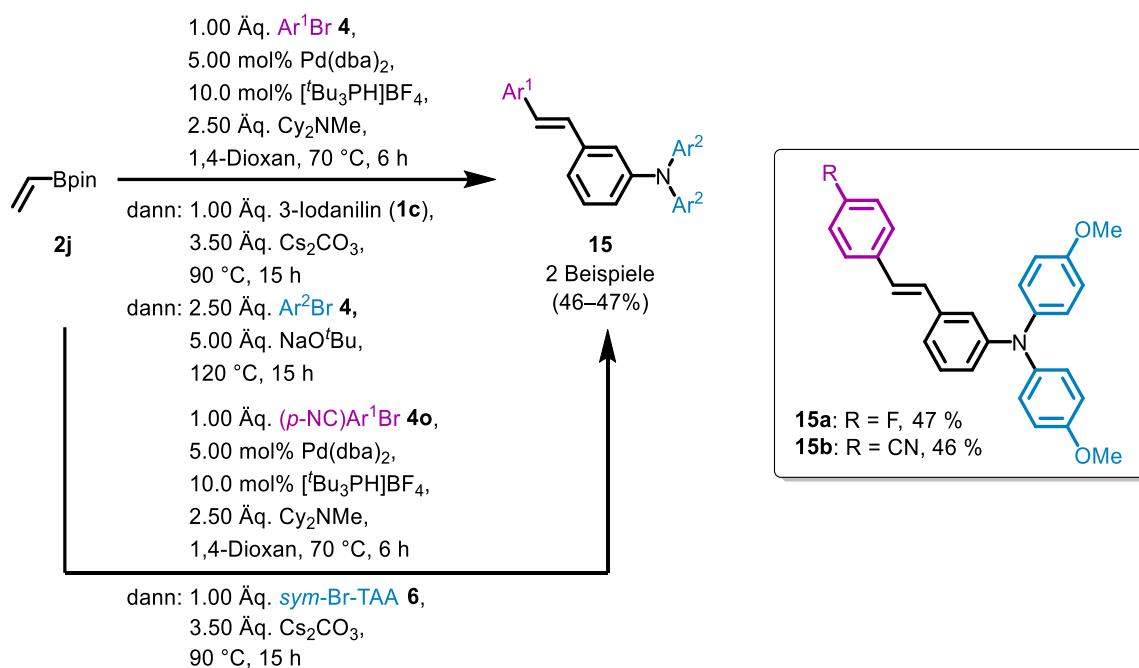


Abbildung 3-189: Normierte Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) (A) der *unsym-m*-bTAA **14a–d** und (B) des *unsym-m*-bTAA **14a** im Vergleich mit *sym-m*-bTAA **13f** und **13g**.

3.3.8 Symmetrisch-*N,N*-*meta*-styryl-substituierte Triarylamine (*sym-m*-sTAA) **15**

3.3.8.1 *Pseudo*-Fünfkomponentensynthese von *sym-m*-sTAA **15**

Des Weiteren bestand das Ziel darin, zu prüfen, ob die HSBH-Sequenz auch für die Darstellung von symmetrischen-*N,N*-*meta*-styryl-substituierten Triarylaminen (*sym-m*-sTAA) geeignet ist. Unter den optimierten Reaktionsbedingungen für die *Pseudo*-Fünfkomponentensynthese von *sym-p*-sTAA **9** war das *sym-m*-sTAA **15a** mit einer Ausbeute von 47 % zugänglich (Schema 3-46). Der stark elektronenziehende Arylboronsäureester **2g** mit einem Cyanosubstituenten ließ sich in der *Pseudo*-Fünfkomponentenreaktion jedoch nicht einsetzen. Die Zielverbindung **15b** war stattdessen über eine Dreikomponentenreaktion mit einer Ausbeute von 46 % zugänglich. In dieser *Heck-Suzuki*-Kupplungssequenz wurde im letzten Schritt das zuvor hergestellte *sym*-Br-TAA **6f** eingesetzt (siehe Kapitel 3.3.7).



Schema 3-46: *Pseudo*-Fünfkomponentensynthese zur Darstellung von *sym-m*-sTAA **15**.

Bei der Synthese wurden exemplarisch ausschließlich die *Push-Pull*-Systeme **15a** und **15b** dargestellt. Im Folgenden sollen diese hinsichtlich der photophysikalischen sowie elektrochemischen Eigenschaften untersucht sowie ihre Struktur aufgeklärt werden.

3.3.8.2 Strukturaufklärung der *sym-m*-sTAA 15

Die Strukturen der dargestellten *sym-m*-sTAA **15** ließen sich mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. HPLC mit nachgeschalteter hochaufgelöster Massenspektrometrie eindeutig charakterisieren. Die Verbindungen **15a** und **15b** verfügen aufgrund des gemeinsamen styrylsubstituierten TAA-Gerüsts über ähnliche Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum. Eine exemplarische Auswertung der NMR-Spektren erfolgt anhand der Verbindung **15a**. Zur Visualisierung der charakteristischen Signale ist das ^1H -NMR-Spektrum von **15a** in deuteriertem Aceton in Abbildung 3-190 gezeigt.

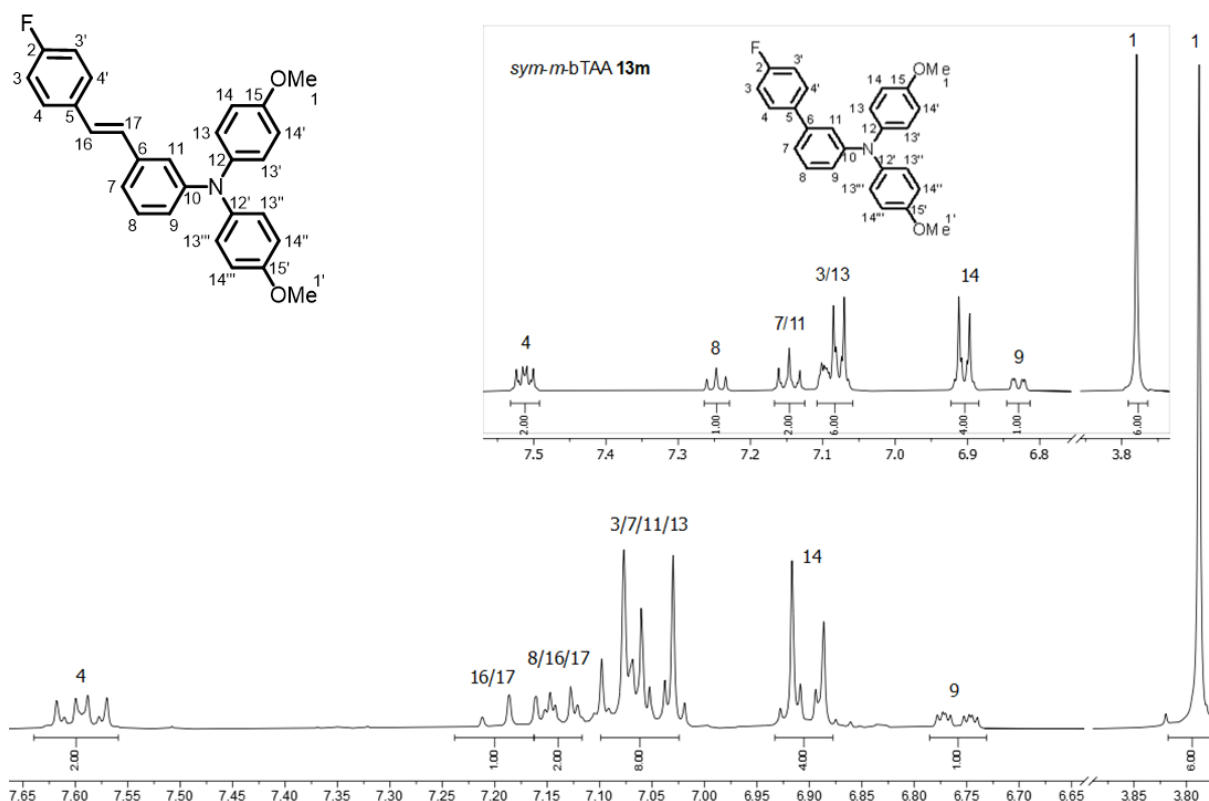


Abbildung 3-190: ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **15a** und **13m** (oben rechts) (Aceton- d_6 , 300 MHz, 293 K).

In Abbildung 3-190 ist zusätzlich oben rechts das ^1H -NMR-Spektrum vom *sym-m*-bTAA **13m** dargestellt, um einen unmittelbaren Vergleich zu ermöglichen. Die Verbindung **13m** unterscheidet sich von Verbindung **15a** durch das Fehlen der Doppelbindung zwischen dem Biaryl. Die Signale von **13m** lassen sich denen von Verbindung **13g** ähnlich zuordnen, wobei zur erleichterten Vergleichbarkeit die nicht chronologische Nummerierung der Methoxygruppe mit der Nummer eins beibehalten wird (vgl. Kapitel 3.3.6.2). Bei der Atomnummerierung von Verbindung **15a** erhalten die Atome der Styryldoppelbindung mit den Nummern sechzehn und siebzehn auch keine chronologischen Nummern, um ebenfalls eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Im aliphatischen Bereich des Spektrums befindet sich das charakteristische Singulett der Methylprotonen H^1 der Methoxygruppe bei δ 3.79. Die übrigen Signale sind im aromatischen Bereich des Spektrums zu verorten. Das hochfeldverschobene Signal bei δ 6.76 spaltet analog zum *sym-m*-bTAA **13m** durch die $^3J_{HH}$ -Kopplung ($^3J_{HH} = 7.9$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^8 und den beiden $^4J_{HH}$ -Kopplungen ($^4J_{HH} = 2.3$ Hz, 1.2 Hz) mit dem Wasserstoffkern H^7 und H^{11} zu einem Dublett von Dublett von Dublett auf. Das zweite hochfeldverschobene Multipllett bei δ 6.87-6.95 ist ebenso wie bei **13m** den Protonen H^{14} zuzuweisen, bei denen die Nähe zur abschirmenden Methoxygruppe die Hochfeldverschiebung bedingt. Anders als bei Verbindung **13m** fallen die Protonen H^3 , H^7 , H^{11} und H^{13} bei δ 7.02-7.11 zu einem gemeinsamen Multipllett mit einem Integral von acht zusammen. Das Dublett bei δ 7.20 mit einer $^3J_{HH}$ -Kopplung ($^3J_{HH} = 7.4$ Hz) ist den Protonen der Styryldoppelbindung H^{16} und H^{17} zuzuordnen. Das zweite zu erwartende Dublett von H^{16} und H^{17} fällt bei δ 7.12-7.17 mit dem Proton H^8 zusammen. Analog zu **13m** lässt sich das tieffeldverschobene Multipllett bei δ 7.56-7.64 den Protonen H^4 zuordnen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **15a** ist in Abbildung 3-191 gezeigt und weist ebenfalls die charakteristischen Signale des styrylsubstituierten TAA-Gerüsts auf.

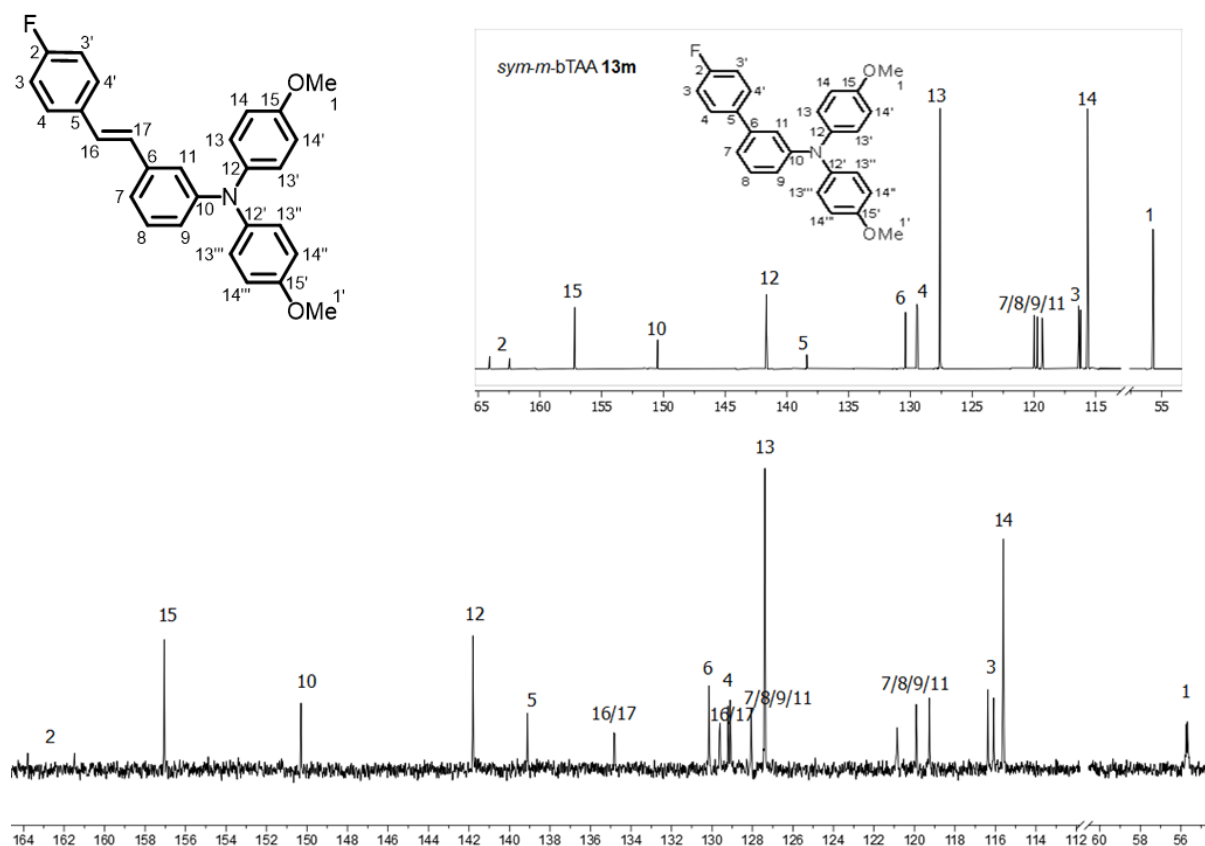


Abbildung 3-191: ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung **15a** und **13m** (oben rechts) (Aceton- d_6 , 75 MHz, 293 K).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden Dubletts für die Kohlenstoffkerne erwartet, die in Nachbarschaft zum Fluorkern stehen, denn Fluor besitzt einen Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ und ist somit NMR aktiv. Die hierbei resultierenden Dubletts lassen sich analog zu **13m** den Kohlenstoffkernen C^2 , C^3 , C^4 und C^5 zuordnen. Die Kohlenstoffkerne C^1 und C^{6-15} lassen sich analog zu **13m** zuordnen. Die beiden neuen Signale im Vergleich zum ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **13m** bei δ 134.8 und δ 129.6 lassen sich den Kohlenstoffkernen C^{16} und C^{17} der Styryldoppelbindung zuweisen.

Darüber hinaus belegen EI-Spektren die zugehörige Struktur, da sich in den Spektren die entsprechenden Molpeaks sowie charakteristische Fragmente identifizieren lassen.

3.3.8.3 Elektrochemische Eigenschaften der *sym-m*-sTAA 15

Die elektronischen Eigenschaften der zwei neu synthetisierten *sym-m*-bTAA **15** wurden ebenfalls experimentell mittels cyclovoltammetrischer Messungen untersucht. Die cyclovoltammetrisch bestimmten Messgrößen sowie die daraus abgeleitete Semichinonbildungskonstante K_{SEM} sind der Tabelle 3-54 zu entnehmen.

Tabelle 3-54: Ausgewählte elektrochemische Eigenschaften (erstes und zweites Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ bzw. $E_0^{+1/+2}$ sowie Semichinonbildungskonstante K_{SEM}) der *sym-m*-bTAA **15**.

Verbindung	R ¹	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]	K_{SEM} ^[b]
15a	F	0.24	0.93	$4.95 \cdot 10^{11}$
15b	CN	0.27	0.96	$5.42 \cdot 10^{11}$

^[a] Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz-, Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen $[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]/[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = -0.54 \text{ V}$ (vs. $[(\text{Cp})_2\text{Fe}]/[(\text{Cp})_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = 0.00 \text{ V}$), Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei $\nu = 0.10 \text{ V/s}$, 0.25 V/s , 0.50 V/s und 1.0 V/s mit $E_0 = \frac{(E_{pa} - E_{pc})}{2}$. ^[b] Semichinonbildungskonstante K_{SEM} . ^[c] Außerhalb des Messbereichs von CH_2Cl_2 .

Die Cyclovoltammogramme zeigen innerhalb des lösungsmittelbedingten Messfensters bis zu zwei Redoxprozesse mit jeweils einem Ein-Elektronenübergang, (Abbildung 3-192), welche die Bedingung der chemischen Reversibilität ($I_{pa}/I_{pk} = 1$) erfüllen. Alle gemessenen Redoxpotentiale wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Reversibilität untersucht (vgl. Kapitel 3.2.2). Demzufolge kann bei den untersuchten Redoxpotentialen neben einer chemischen auch von einer elektrochemischen Reversibilität (*Nernst*-Verhalten) ausgegangen

werden. Die Verbindungen **15a** und **15b** lassen sich darüber hinaus dem mehrstufigen Redoxsystem nach *Wurster*-Typ zuordnen. Das erste Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ tritt hierbei zwischen 0.24 und 0.27 V auf und das zweite Halbstufenpotential $E_0^{+1/+2}$ zwischen 0.93 und 0.96 V.

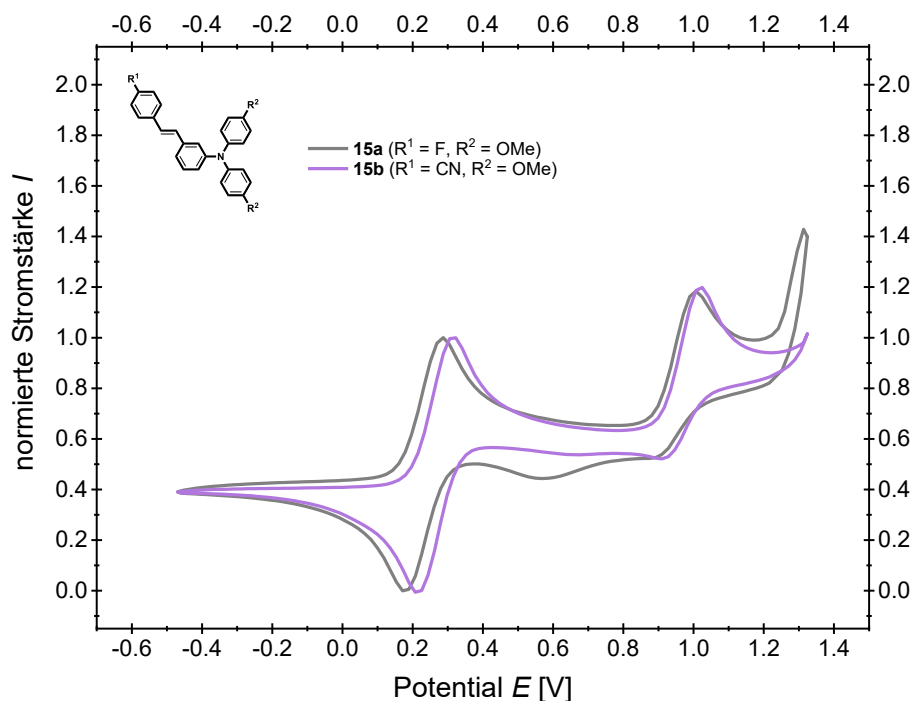


Abbildung 3-192: Normierte Cyclovoltammogramme der *sym-m*-bTAA **15a** und **15b** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt $[\text{tBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 0.1 \text{ V/s}$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen $[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]/[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = -0.54 \text{ V}$ (vs. $[(\text{Cp})_2\text{Fe}]/[(\text{Cp})_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = 0.00 \text{ V}$)).

Die Werte des ersten und zweiten Redoxpotentials von **15a** sind vergleichbar mit denen des *sym-m*-bTAA **13m** mit analogem Substitutionsmuster (vgl. Tabelle 3-42, Kapitel 3.3.7.3). Der erste Redoxprozess kann daher der Oxidation zum Radikalkation und der zweite der Oxidation zum Dikation zugeordnet werden. Dies führt zu einem ähnlichen K_{SEM} -Wert wie für **13m** und weist auf eine ähnliche Stabilität des Radikalkations hin. Im Gegensatz zum *sym-m*-bTAA **13q** zeigt **15b** mit identischem Substitutionsmuster keinen Dimerisierungsprozess während cyclovoltametrischer Messungen. Es ist daher davon auszugehen, dass die zusätzliche Doppelbindung zwischen den Arylen das entstehende Radikalkation besser stabilisiert und so die Dimerisierung verhindert. Die ersten und zweiten Redoxpotentiale von **15b** sind vergleichbar mit **15a**, weshalb vermutlich ein ähnlich stabiles Radikalkation entsteht.

3.3.8.4 Photophysikalische Eigenschaften der *sym-m*-sTAA 15

Analog zu den *sym-p*-sTAA 11 sollten neben dem Grundzustand der neuartigen *sym-m*-sTAA 15 auch die angeregten Zustände mittels stationärer UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie betrachtet werden. Es ließen sich die jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die damit verbundenen molaren Absorptionskoeffizienten ε , die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ sowie die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F ermitteln (Tabelle 3-55).

Tabelle 3-55: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ε , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ und im Festkörper $\lambda_{max,Em(s)}$ mit absoluten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) der *sym-m*-sTAA 15.

Verbindung	R ¹	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ε [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c] / $\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]	$\lambda_{max,Em(s)}$ [nm] ^[e] (Φ_F) ^[f]
15a	F	300 (61700), 312 (sh, 57500), 327 (sh, 32000), 380 (2800)	521 (0.03)/7100	480 (0.10)
15b	CN	235 (30600), 314 (63900), 344 (sh, 36600), 399 (2300)	635 (0.01)/9300	534 (0.09)

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$. ^[e] aufgenommen bei $T = 293$ K. ^[f] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen bei $T = 293$ K.

Die Absorptionsspektren der *sym-m*-sTAA 15 in Dichlormethan weisen ein charakteristisches Absorptionsmaximum im UV-Bereich zwischen 300 und 314 nm auf (Abbildung 3-193, **A**). Es zeigt sich zudem ein kleines längstwelliges Absorptionsmaximum zwischen 380 und 399 nm. In Dichlormethan gelöst erscheinen beide *sym-m*-sTAA 15 farblos. Die molaren Absorptionskoeffizienten ε befinden sich im Bereich von 2300 bis 63900 M⁻¹ cm⁻¹ und liegen damit höher als die *sym-p*-sTAA 9 mit analogem Substitutionsmuster. Die Absorptionsmaxima von 15b mit starkem Cyanorest an R¹ sind gegenüber 15a bathochrom verschoben. Die Absorptionsmaxima der *sym-m*-sTAA 15 sind zudem im Vergleich zu denen der *sym-m*-bTAA 13 mit analogem Substitutionsmuster bathochrom verschoben (Abbildung 3-193, **B**). Bei den *sym-m*-bTAA 13 erscheint der HOMO→LUMO-Übergang im Absorptionsspektrum infolge von Überlagerungen anderer Banden als längstwellige Schulter mit geringer Intensität (vgl. Kapitel 3.3.6.4). In den Spektren der *sym-m*-sTAA 15 tritt dieser Übergang hingegen als separates bathochrom verschobenes längstwelliges Absorptionsmaximum auf, mit ebenfalls geringer Intensität. Die Styrylsubstitution verringert daher vermutlich den Abstand zwischen den Energieniveaus von HOMO und LUMO, sodass

diese Bande weiter bathochrom verschoben ist und nicht mit dem signifikanten Absorptionsmaximum bei kürzerer Wellenlänge überlagert. Die quantenchemische Betrachtung im nachfolgenden Kapitel 3.3.8.5 soll Aufschluss über die damit verbundenen elektronischen Zusammenhänge geben und diese Vermutung stützen.

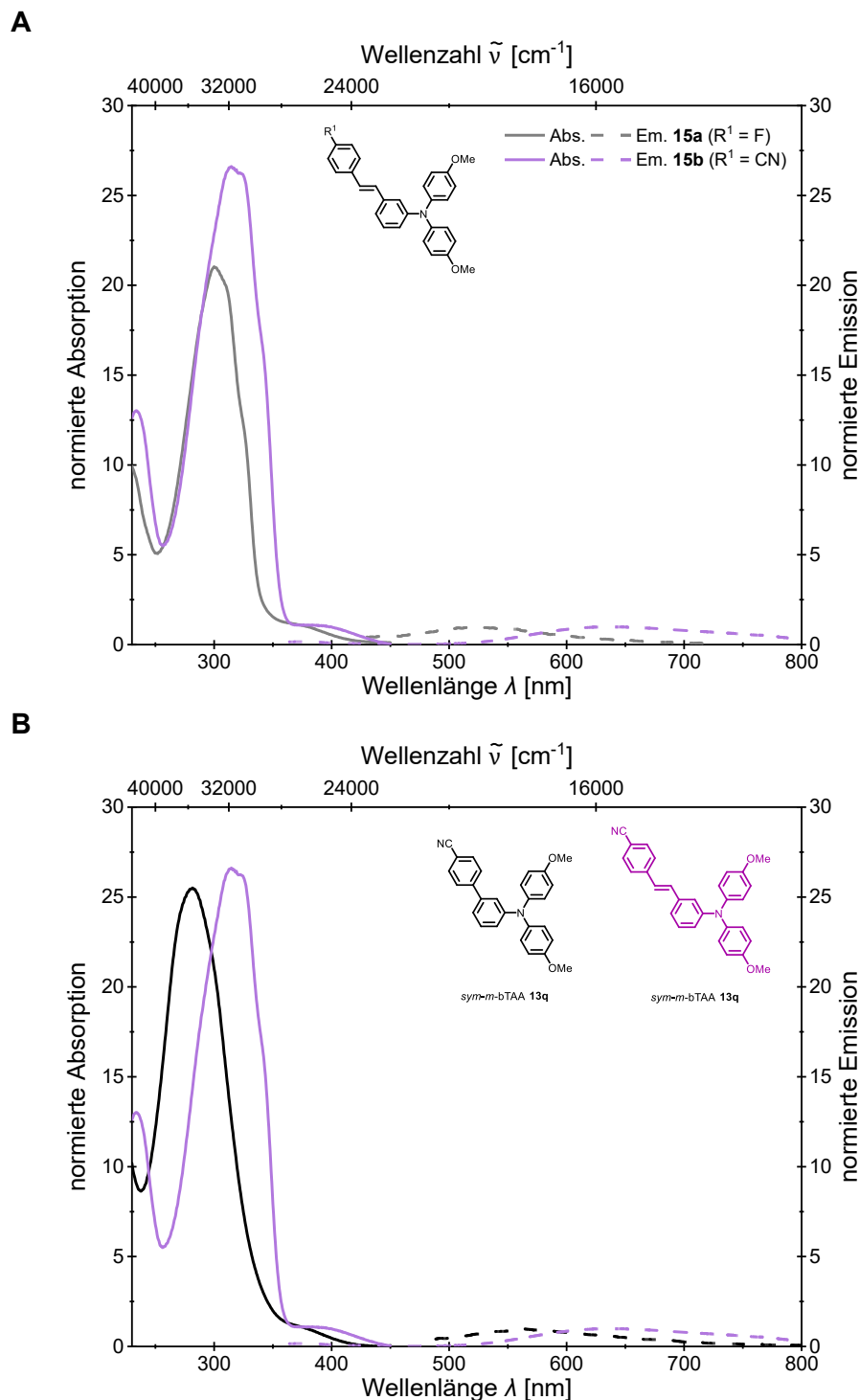


Abbildung 3-193: Normierte Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M (gestrichelte Linien)) (A) der *sym-m*-sTAA **15a-b** und (B) des *sym-m*-sTAA **15a** im Vergleich zu *sym-m*-bTAA **13a**.

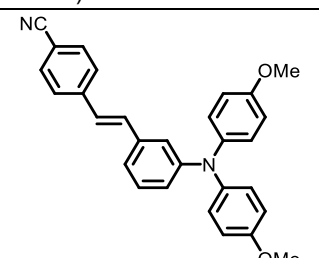
Verbindung **15a** emittiert nach photonischer Anregung gelb und Verbindung **15b** orange mit Maxima in ihren Fluoreszenzspektren bei 521 (**15a**) und 635 nm (**15b**). Sie emittieren darüber

hinaus im festen Zustand mit Emissionsmaxima bei 480 (**15a**) und 534 nm (**15b**). Die Emissionsmaxima in Lösung sind im Gegensatz zu denen der *sym-m*-bTAA **13** mit analogem Substitutionsmuster bathochrom verschoben (Abbildung 3-193, **B**). Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F erreicht Werte bis 3 % in Dichlormethan und 10 % im Festkörper und liegt damit in einer ähnlichen Größenordnung wie die der *sym-m*-bTAA **13**.

3.3.8.5 Quantenchemische Betrachtung der *sym-m*-sTAA **15**

Für den Vergleich mit den *sym-m*-bTAA **13** sollten exemplarisch für das *sym-m*-sTAA **15b** TD-DFT-Rechnungen mit Gaussian 16^[355] durchgeführt werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde ebenfalls das PBE1PBE-Funktional^[356-357] und der *Pople*-Basissatz 6-31+G**^[358] verwendet. Die Minimalstruktur von **15b** konnte eindeutig durch die analytische Frequenzanalyse (NImag=0) bestätigt werden. In Übereinstimmung mit den Absorptions- und Emissionseigenschaften in Lösung wurden die quantenchemischen Rechnungen unter Anwendung des PCM mit Dichlormethan als Dielektrikum realisiert.^[359] Sowohl die berechnete Anregungsenergie als auch die Emissionsenergie von **15b** werden jedoch im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen unterschätzt (Tabelle 3-56).

Tabelle 3-56: TD-DFT-Berechnungen zu dem UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmaximum von *sym-m*-sTAA **15b** (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).



Ver- bindung	$\lambda_{max, Abs(exp)}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max, Abs(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag	$\lambda_{max, Em(exp)}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{max, Em(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag
15b	235 (30600)	252 (0.0515) HOMO-5 → LUMO (52 %) HOMO-1 → LUMO+1 (29 %)	635	658 (0.0138) HOMO → LUMO (98 %)
	314 (63900)	301 (0.2899) HOMO → LUMO+4 (83 %) 318 (0.1646) HOMO → LUMO+3 (50 %) HOMO → LUMO+2 (24 %)		
	344 (sh, 36600)	361 (1.5571) HOMO-1 → LUMO (95 %)		
	399 (2300)	491 (0.0914) HOMO → LUMO (98 %)		

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁷ M.

In Abbildung 3-194 (**A**) ist das berechnete und das experimentelle Absorptionsspektrum vom *sym-m*-sTAA **15b** vergleichend dargestellt. Die Balken repräsentieren die berechneten Übergänge und veranschaulichen, dass die längstwellige Absorptionsbande, genauso wie die des *sym-m*-bTAA **13r**, aus dem HOMO→LUMO-Übergang (*S*₁^{*}-Zustands) resultiert. Die

Abbildung 3-194 (B) veranschaulicht die besetzten und unbesetzten Molekülorbitale des HOMO→LUMO-Übergangs sowie die der drei dominantesten Energieübergänge.

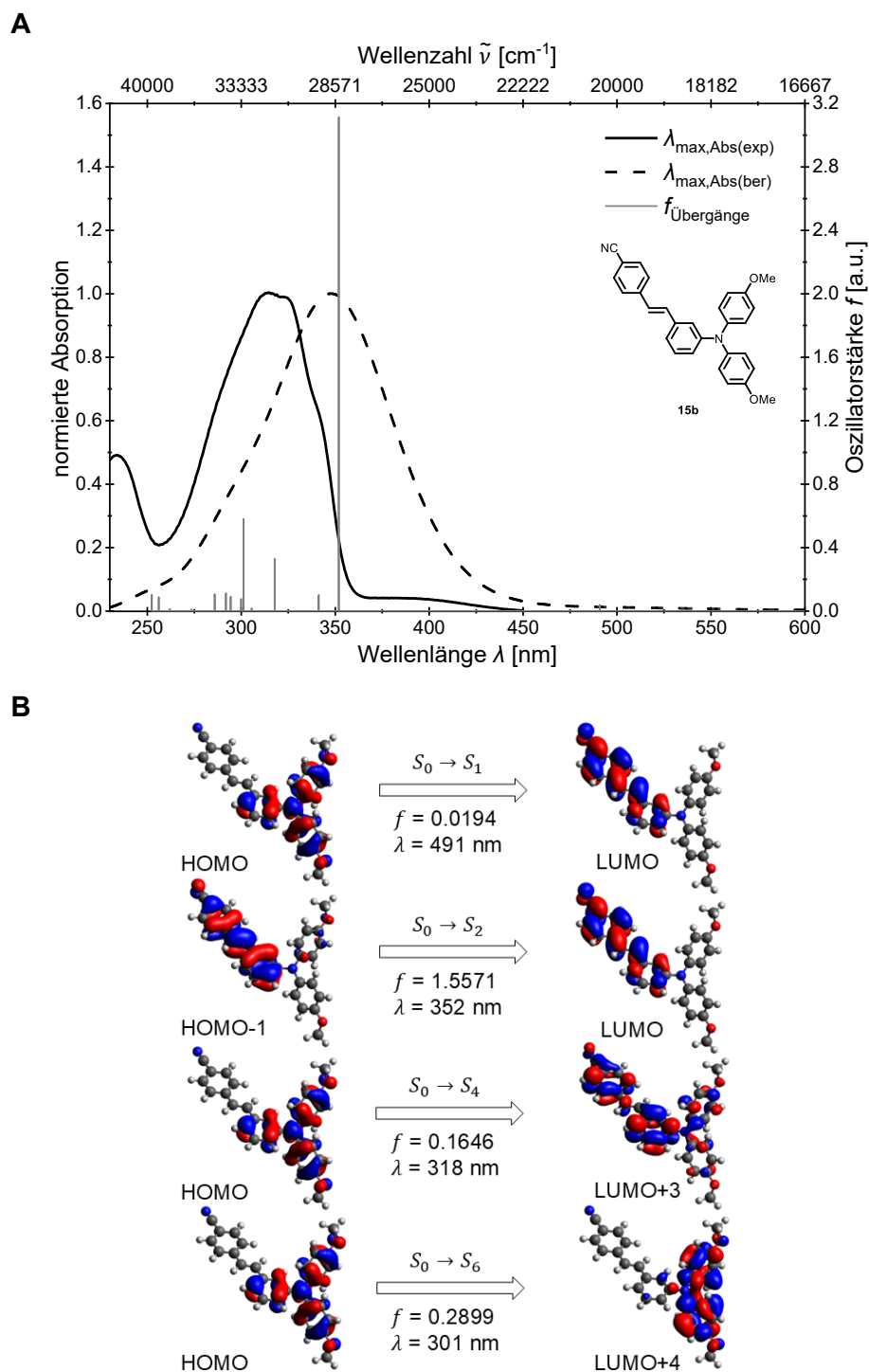


Abbildung 3-194: (A) Vergleich des berechneten (Gaussian 16, PBE1PBE/6 31+G**, PCM CH_2Cl_2) und experimentell bestimmten (aufgenommen in CH_2Cl_2 $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$) UV/Vis-Spektrums von *sym-m-sTAA* **15b** mit den berechneten Oszillatorstärken als Balken. (B) Berechnete Molekülorbitale (Gaussian 16, PBE1PBE/6 31+G**, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.025 a.u.) von **15b** für den HOMO→LUMO-Übergang und die drei dominantesten Energieübergänge.

Der berechnete HOMO→LUMO-Übergang bei 491 nm besitzt eine sehr geringe Oszillatorstärke und erscheint im Spektrum nur als gering ausgeprägtes längstwelliges Absorptionsmaximum. Die geringe Oszillatorstärke kann ein Hinweis auf einen schwach erlaubten Charakter des HOMO→LUMO-Übergangs sein. Die kürzerwellige Absorptionsbande wird dagegen vom HOMO-1→LUMO-Übergang ($S_0 \rightarrow S_2$) dominiert. Dieser Übergang weist den Charakter eines LE-Zustands auf, da die Elektronendichten der beiden Orbitale stark überlappen, was in einer hohen Oszillatorstärke f resultiert (Abbildung 3-194, **B**). Die Übergänge $S_0 \rightarrow S_4$ und $S_0 \rightarrow S_6$ tragen dagegen mit etwas geringeren Oszillatorstärken zur Überlagerung der längstwelligen Absorptionsbande, gemeinsam mit weiteren schwach erlaubten Übergängen, bei.

Die Energien der FMO sind vergleichend für *sym-m-bTAA* **13q** und *sym-m-sTAA* **15b** in Abbildung 3-195 abgebildet. Die HOMO-Energien steigen geringfügig mit Vergrößerung des π -Systems von -5.322 eV (**13q**) auf -5.300 eV (**15b**). Die Vergrößerung beeinflusst die LUMO-Energien signifikanter, da diese von -1.846 eV (**13q**) auf -2.228 eV (**15b**) sinkt. Die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO} - E_{LUMO})$ von **15b** ist entsprechend geringer als die von **13q**, was mit der bathochrom verschobenen experimentell bestimmten längstwelligen Absorptionsbande übereinstimmt. Die Emission sollte sich gemäß den quantenchemischen Rechnungen ebenfalls von *sym-m-bTAA* **13q** zu *sym-m-sTAA* **15b** bathochrom verschieben, da die LUMO-Energie mit zunehmender π -Konjugation sinkt. Dies steht im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen. Für *sym-m-sTAA* **15b** ist darüber hinaus eine ähnlich ausgeprägte Ladungstrennung wie für *sym-m-bTAA* **13q** zu erkennen, die sich in der unterschiedlich lokalisierten Koeffizientendichte von HOMO und LUMO widerspiegelt. Die Koeffizientendichte des HOMO ist dabei auf der TAA-Einheit lokalisiert und die photonische Anregung bewirkt beim Übergang zum LUMO einen CT von der TAA-Einheit zur Styryleinheit (Abbildung 3-195).

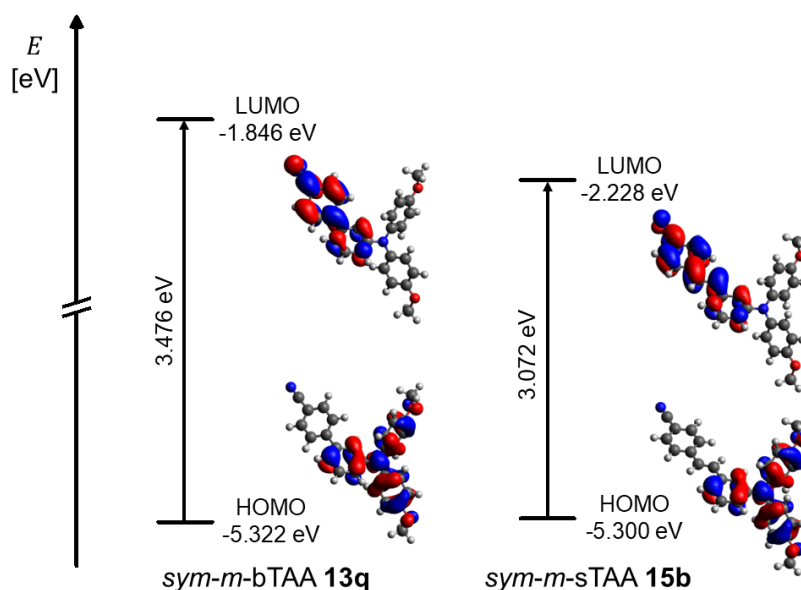


Abbildung 3-195: Kohn-Sham-FMO von *sym-m-bTAA* **13q** und *sym-m-sTAA* **15b** im Vergleich unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die ähnliche Ladungstrennung von **15b** und **13q** spiegelt sich in der vergleichbaren Änderung des Dipolmoments beim S_0 - S_1 -Übergang $\Delta\vec{\mu}$ wider (Abbildung 3-196). Aus diesem Grund wäre es für zukünftige Arbeiten interessant, auch für die *sym-m*-sTAA **15** Solvatochromiestudien durchzuführen.

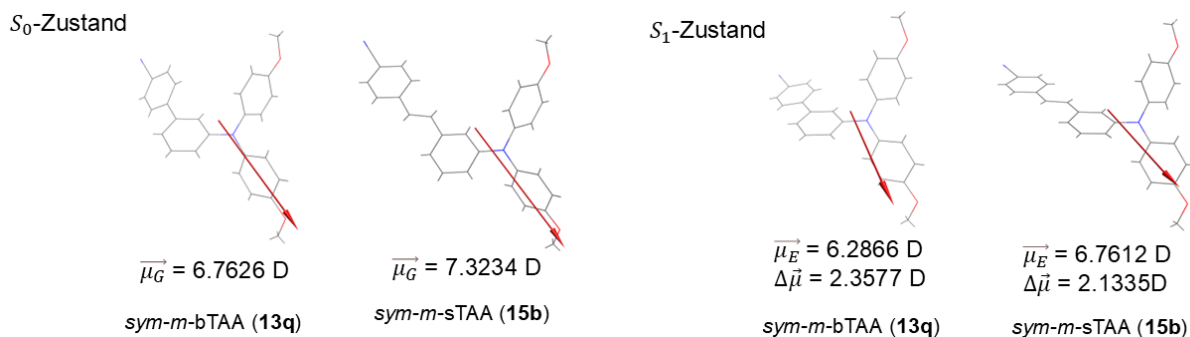


Abbildung 3-196: Grundzustandsdipolmomente $\vec{\mu}_G$, Dipolmomente der angeregten Zustände $\vec{\mu}_E$ und die berechneten Änderungen der Dipolmomente bei den S_0 - S_1 -Übergängen $\Delta\vec{\mu}$ von *sym-m*-bTAA **13q** und *sym-m*-sTAA **15b** im Vergleich (Pfeil von positiver zu negativer Ladung, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

3.3.9 Symmetrisch-*N,N*-*meta*-biaryl-substituierte Triarylamindimere (*sym-m*-(bTAA)₂) **16**

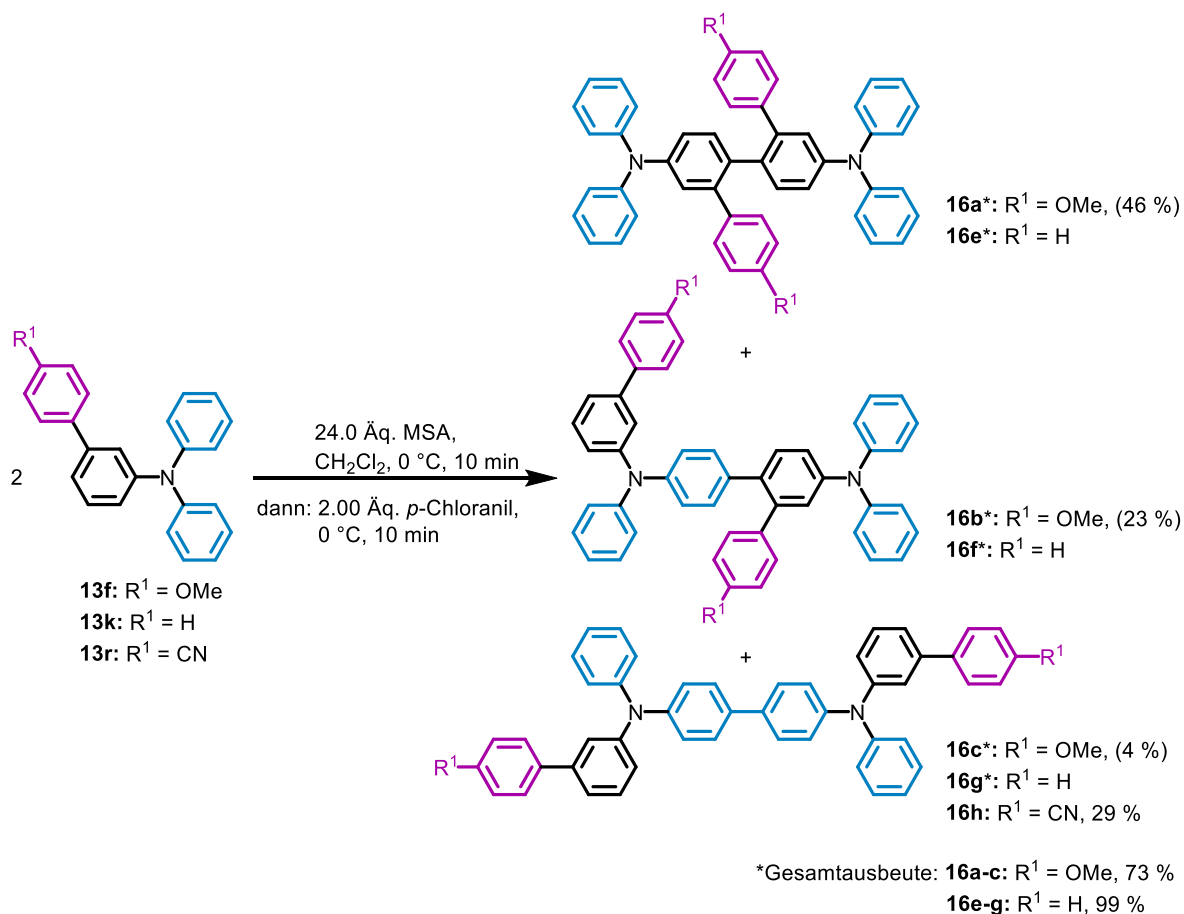
3.3.9.1 Dimerisierungsreaktion der *sym-m*-(bTAA)₂ **16**

Wie den vorherigen Kapiteln zu entnehmen, treten bei einigen *m*-bTAA während cyclovoltammetrischer Messungen Dimerisierungsprozesse auf. Ziel war es daher, ausgewählte *sym-m*-bTAA **13** zu dimerisieren und deren Eigenschaften mit denen der entsprechenden Monomere zu vergleichen. Außerdem sollte überprüft werden, ob die in den Cyclovoltammogrammen der Monomere entstehenden Signale, mit denen der Dimere korrelieren. Unter den von *S. Maddala et al.* etablierten Reaktionsbedingungen ließ sich die Dimerisierung der *sym-m*-bTAA **13** erfolgreich durchführen (Schema 3-47).^[74] Auffällig ist, dass die Reaktion im Vergleich zur Dimerisierung der *sym-p*-bTAA **7** um 10 Minuten schneller verliefen.

Bei der Dimerisierung von *sym-m*-bTAA **13f** wurde ein Produktgemisch von **16a**, **16b** und **16c** mit einer Gesamtausbeute von 73 % erhalten. Die Produkte lassen sich aufgrund der ähnlichen Polaritäten chromatographisch nicht voneinander trennen und ergeben sowohl in der Dünnschichtchromatographie als auch in der HPLC ein überlappendes Signal. Die relativen Ausbeuten können jedoch anhand des charakteristischen Integrals der Methoxyprotonen im gemeinsamen ¹H-NMR-Spektrum bestimmt werden, wobei Verbindung **16a** als Hauptprodukt hervorgeht (vgl. Strukturaufklärung, Kapitel 3.3.9.2).

Die Dimerisierung des *sym-m*-bTAA **13k** mit einem neutralen Substituenten führt ebenfalls zu einem Produktgemisch von **16e**, **16f** und **16g** mit einer Gesamtausbeute von 99 %. Eine chromatographische Trennung der Produkte ist aufgrund der ähnlichen Polaritäten auch hier nicht möglich. Eine Aufschlüsselung der relativen Produktanteile war mittels ein- und zweidimensionaler ¹H-NMR-Spektroskopie jedoch nicht möglich, da im Gegensatz zum Produktgemisch **16a/16b/16c** mit einer Methoxygruppe kein charakteristischer Substituent zur eindeutigen Signalzuordnung vorhanden ist.

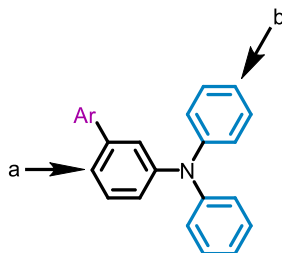
Nach der Dimerisierungsreaktion von **13r** zeigt die Dünnschichtchromatographie die Bildung eines Nebenprodukts, das zwar abgetrennt, aber wegen zu geringer Ausbeute nicht isoliert werden konnte. Bei dem Nebenprodukt könnte es sich aufgrund ähnlicher Polaritäten möglicherweise ebenfalls um ein Dimer handeln. Im Gegensatz zu den Verbindungen **16a–c** und **16e–g** bestätigt die ¹H-NMR-Spektroskopie, dass ausschließlich Dimer **16h** und damit kein Produktgemisch vorliegt.



Schema 3-47: Dimerisierung der *sym-m*-bTAA **13** nach S. Maddala et al. um *sym-m*-(bTAA)₂ **16** darzustellen.

Die Dimerisierung erfolgt beim TPA stets in *para*-Position zum Stickstoff.^[75-76] Für die Dimerisierung der *sym-m*-bTAA **13** ergeben sich daraus die zwei potentiellen Reaktionsstellen a und b, deren Kombinationen a+a, a+b und b+b zur Bildung von drei theoretisch möglichen Dimeren führen (Schema 3-48). Die aus den Kombinationen a+a und b+b entstehenden

Verbindungen entsprechen symmetrischen Homodimeren, während das Produkt aus a+b als asymmetrisches Homodimer bezeichnet werden kann.



Schema 3-48: Mögliche Dimerisierungspositionen der *sym-m*-bTAA **13**.

Die quantenchemisch berechnete Spindichteverteilung (uPBE1PBE/6-31+G**) der methoxysubstituierten Verbindung **13f⁺** zeigt, dass die Spindichte an der leicht sterisch gehinderten Position a am höchsten ist, was die Bildung von Dimer **16a** als Hauptprodukt im Produktgemisch erklären könnte (Abbildung 3-197, links). Für die unsubstituierte Verbindung **13k⁺** ist die Spindichte an Position a ebenfalls am höchsten, was darauf hindeutet, dass Dimer **16e** im Produktgemisch das Hauptprodukt sein könnte (Abbildung 3-197, Mitte). Für **13r⁺** mit einer stark elektronenziehenden Cyanogruppe an R¹ ist die Spindichte an Position a nur minimal größer als an Position b. Unter Berücksichtigung der geringeren sterischen Hinderung an Position b ist anzunehmen, dass die Dimerisierung bevorzugt dort erfolgt, was die ausschließliche Isolierung von Dimer **16h** erklärt.

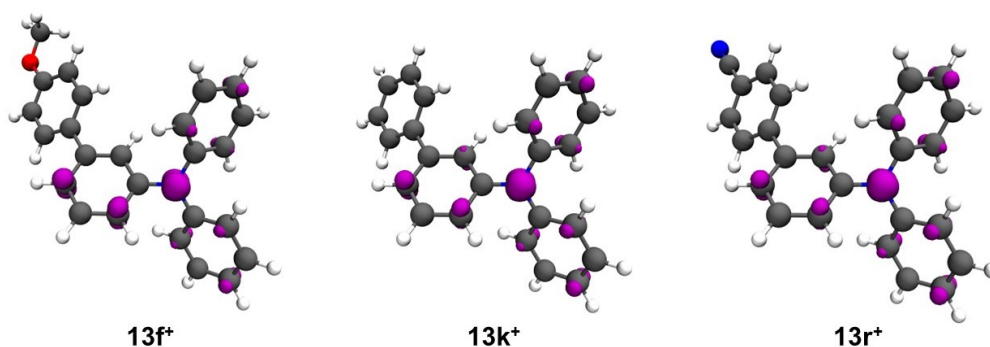
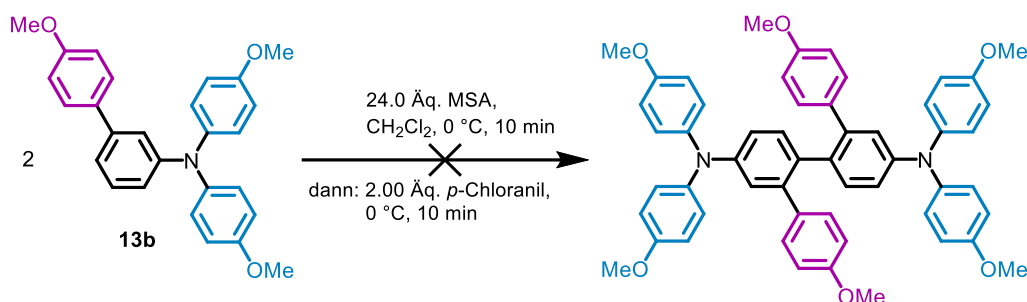
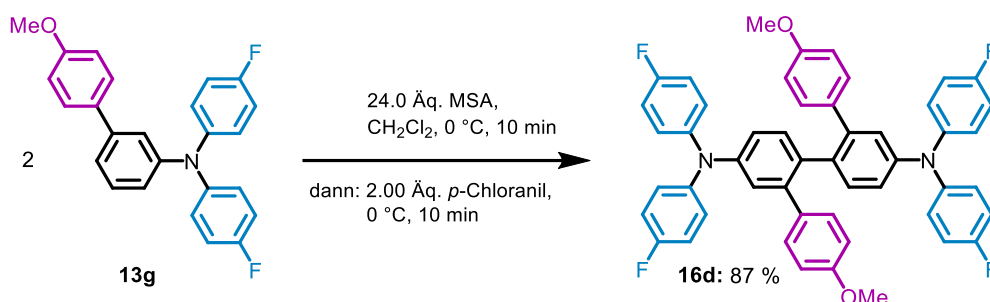


Abbildung 3-197: Spindichteverteilung der Radikalkationen **13f⁺** (R¹ = OMe, R² = H), **13k⁺** (R¹ = H, R² = H) und **13r⁺** (R¹ = CN, R² = H) (uPBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.011 a.u.).

In Übereinstimmung mit der cyclovoltammetrischen Messung von **13b** kann für dieses *sym-m*-bTAA kein Dimerisierungsprozess mit den Reaktionsbedingungen von *S. Maddala et al.* erzielt werden (Schema 3-49). Da **13b** sowohl an R¹ als auch an R² Substituenten trägt, sollte hier eine gezielte Dimerisierung an Position a provoziert werden. Die elektronenschiebenden Methoxygruppen stabilisieren möglicherweise das entstehende Radikalkation und setzen dadurch dessen Reaktivität herab.


 Schema 3-49: Dimerisierungsprozess von Verbindung *sym-m*-bTAA **13b**.

Für die Verbindungen **13g** und **13q** ließ sich dagegen die Dimerisierung während cyclovoltammetrischer Messungen beobachten (siehe Kapitel 3.3.6.3). Aus diesem Grund wurde die Dimerisierungsreaktion nach *S. Maddala et al.* exemplarisch mit Verbindung **13g** durchgeführt. Das so gebildete Dimer **16d** ließ sich mit einer Ausbeute von 87 % isolieren (Schema 3-50). Folglich ist die Position a durch den Austausch der Methoxygruppen gegen schwach elektronenziehende Fluoratome an R^2 für die Dimerisierung adressierbar.


 Schema 3-50: Dimerisierungsprozess von Verbindung *sym-m*-bTAA **13g**.

Quantenchemische Berechnungen offenbaren, dass die Spindichte an Position a von Verbindung **13b**⁺ deutlich geringer ist als die von Verbindung **13g**⁺, was die erfolgreiche Dimerisierung von nur Verbindung **13g** erklärt (Abbildung 3-198). Die Verbindung **13q** mit einer stark elektronenziehenden Cyanogruppe an R^1 und zwei Methoxygruppen an R^2 dimerisiert, während cyclovoltammetrischer Messungen, obwohl die Spindichte an Position a niedrig ist. Die etwas schwächer elektronenziehenden Trifluormethyl- und Fluorgruppen an R^1 induzieren hingegen keine Dimerisierungsprozesse während der cyclovoltammetrischen Messungen. Dies lässt vermuten, dass die stark elektronenziehende Cyanogruppe an R^1 das entstehende Radikalkation erheblich destabilisiert und trotz der geringen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektronenspins an Position a die Dimerisierung begünstigt. Die quantenchemische Berechnung der hypothetischen Verbindung **13α**⁺ veranschaulicht jedoch, dass ein Tausch der Cyano- und Methoxygruppen zu einer deutlich höheren Spindichte an Position a führen würde. Die Dimerisierung von **13α** wäre vermutlich ebenso möglich wie die von Verbindung **13g**, jedoch ließ sich **13α** nicht über die etablierte MCR darstellen.

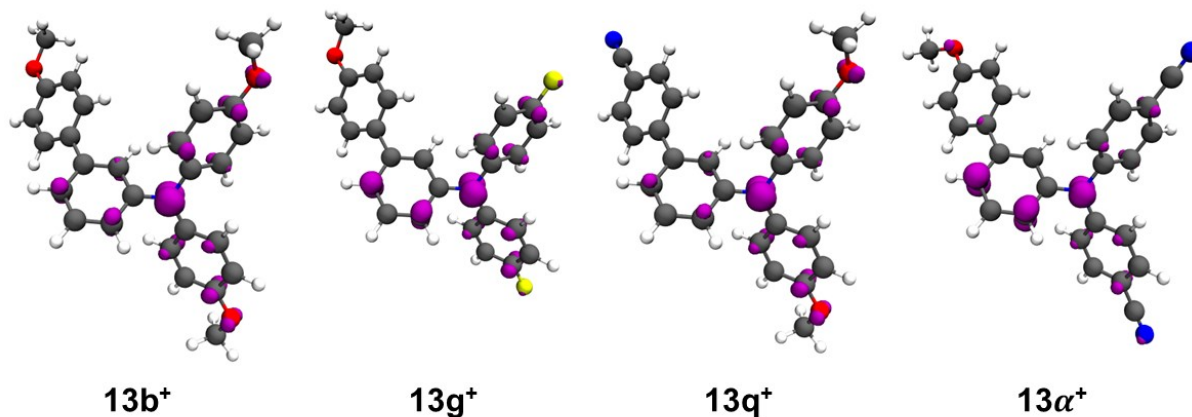


Abbildung 3-198: Spindichteverteilung der Radikalkationen **13b⁺** ($R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{OMe}$), **13g⁺** ($R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{F}$), **13q⁺** ($R^1 = \text{CN}$, $R^2 = \text{OMe}$) und **13α⁺** ($R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{CN}$; entspricht einer hypothetisch berechneten nicht synthetisierten Verbindung) (uPBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.008 a.u.).

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Dimerisierung der *sym-m*-bTAA **13** zu Produktgemischen führt, sofern die Positionen a und b unsubstituiert vorliegen. Die Position a ist zwar aufgrund der erhöhten Spindichte für die Dimerisierung bevorzugt, gleichzeitig ist diese aber im Vergleich zu Position b sterisch gehindert, sodass die Dimerisierung an beiden Positionen stattfindet und zu Produktgemischen führt. Ein elektronenziehender Rest an R^1 kann die Spindichte an Position a verringern und so das Entstehen eines Produktgemischs umgehen.

Im Folgenden sollen Strukturaufklärungen die Dimerisierungsprozesse belegen. Zudem sollen die photophysikalischen sowie elektrochemischen Eigenschaften der *sym-m*-(bTAA)₂ **16** untersucht werden.

3.3.9.2 Strukturaufklärung der *sym-m*-(bTAA)₂ **16**

Die Strukturen der dargestellten *sym-m*-(bTAA)₂ **16** ließen sich mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. HPLC mit nachgeschalteter hochaufgelöster Massenspektrometrie eindeutig charakterisieren. Eine exemplarische Auswertung der NMR-Spektren erfolgt zunächst anhand des Dimers **16d**, bei dem die symmetrische Homodimerisierung an Position a erfolgte. Zur Visualisierung der charakteristischen Signale ist das ¹H-NMR-Spektrum von **16d** in deuteriertem Benzol in Abbildung 3-199 gezeigt. Die Verbindung war in dem standardmäßig verwendeten deuterierten Aceton nicht löslich.

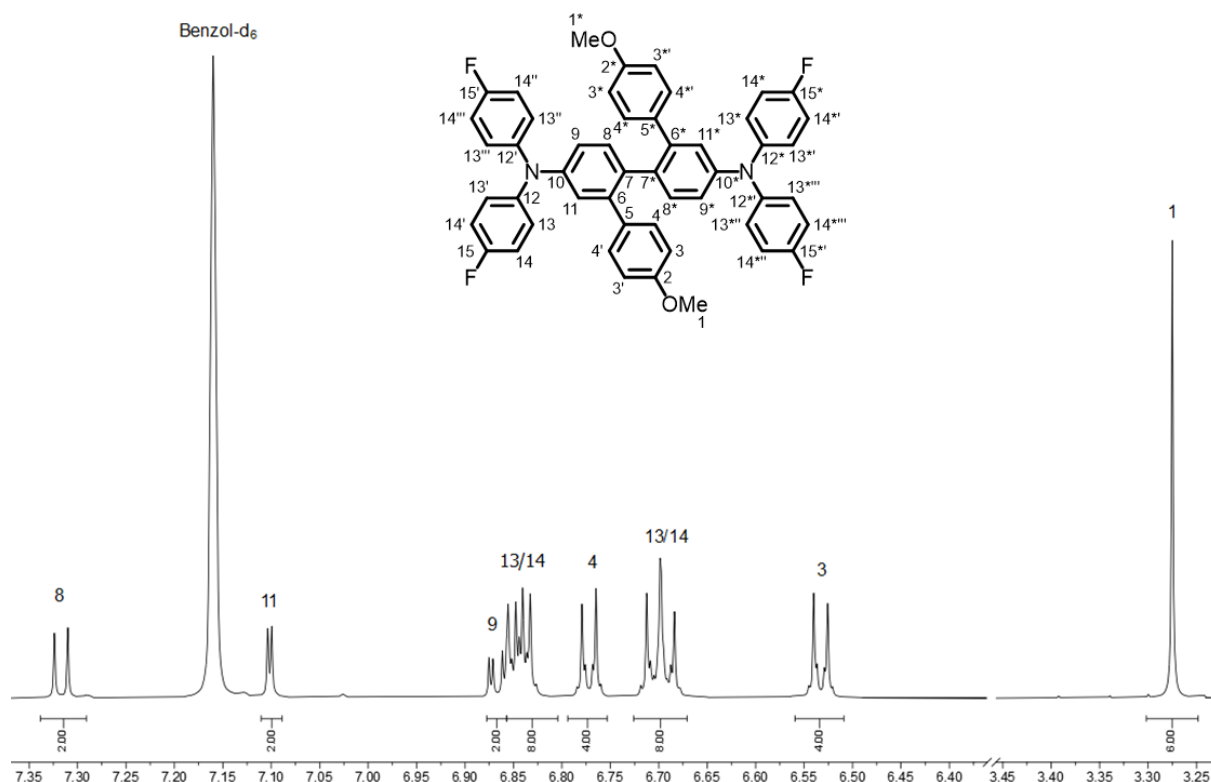


Abbildung 3-199: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **16d** (Benzol- d_6 , 600 MHz, 293 K).

Das Singulett im aliphatischen Bereich bei einer chemischen Verschiebung von δ 3.28 lässt sich den Methylprotonen ^1H der Methoxygruppe zuordnen. Die anderen Signale sind im aromatischen Bereich des Spektrums zu finden. Für die Protonen H^3 ist wegen der Nähe zur abschirmenden Methoxygruppe ein stark hochfeldverschobenes Signal zu erwarten und lässt sich deshalb dem Multipllett bei δ 6.52-6.55 zuordnen. Die Multipletts bei δ 6.66-6.72 und δ 6.82-6.86 sind aufgrund des Integrals von jeweils acht den Protonen H^{13} und H^{14} zuzuweisen. Das übrige Multipllett bei δ 6.75-6.79 kann den beiden Protonen H^4 zugesprochen werden. Das Signal bei δ 6.87 des Protons H^9 ist wegen der Nähe zum Stickstoffatom hochfeldverschoben. Dieses Signal spaltet durch die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^8 und der $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^{11} zu einem Dublett von Dublett auf. Das Dublett bei δ 7.10 ist wegen der $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen ($^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^9 dem Proton H^{11} zuzuordnen. Das noch übrige Dublett bei δ 7.32 lässt sich schließlich aufgrund der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^9 dem Proton H^8 zuweisen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum vom Dimer **16d** ist zur Visualisierung in Abbildung 3-200 gezeigt. Bei diesem koppeln die Kohlenstoffkerne mit den benachbarten Fluorkernen, da Fluor einen Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ besitzt und somit NMR aktiv ist. Die Kopplung führt dazu, dass die Signale der betroffenen Kohlenstoffatome als Dubletts erscheinen.

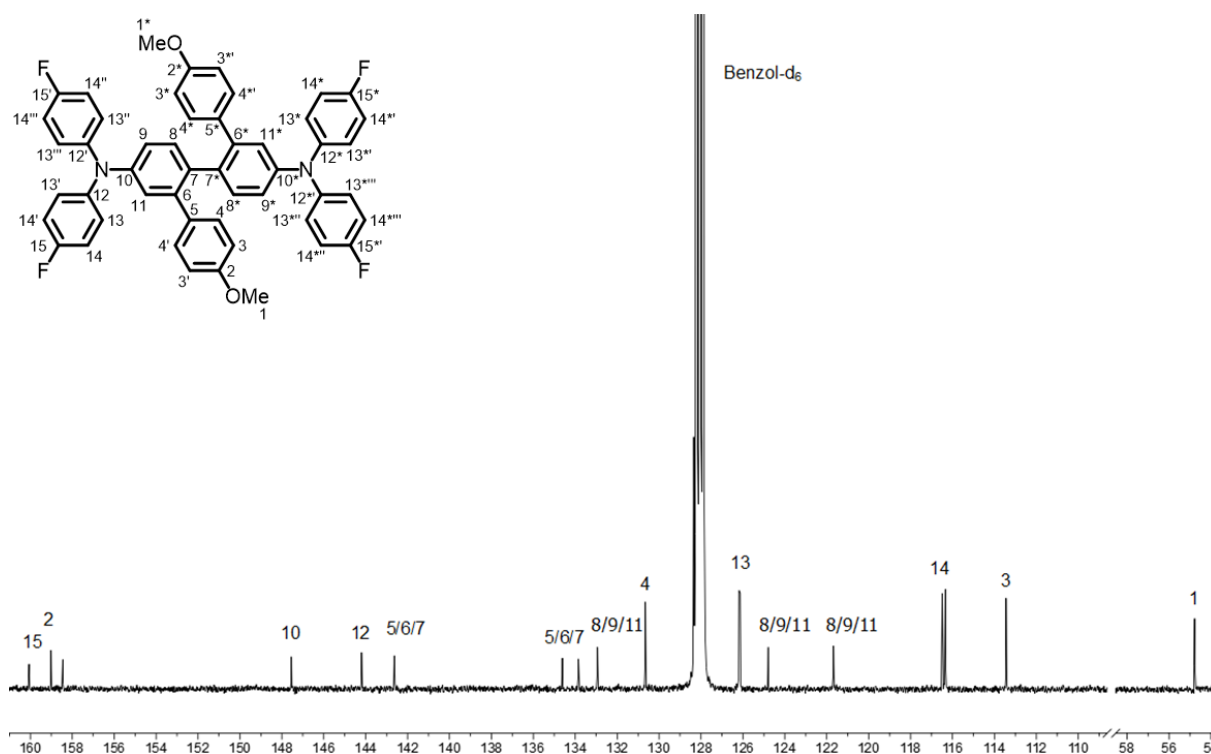


Abbildung 3-200: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **16d** (Benzol- d_6 , 150 MHz, 293 K).

Im aliphatischen Bereich des Spektrums ist das charakteristische Signal des primären Kohlenstoffkerns C^1 der Methoxygruppe bei δ 54.8 zu finden. Der aromatische Bereich des ^{13}C -Spektrums zwischen δ 113.4 und δ 160.1 weist vierzehn verschiedene Signale auf, die sich mithilfe des 135-DEPT-Spektrums als sieben quartäre und sieben tertiäre Kohlenstoffsignale identifizieren lassen. Die Signale der quartären Kohlenstoffkerne sind tieffeldverschoben und weniger intensiv. Zwei der sieben quartären Kohlenstoffsignale spalten wegen der Kohlenstoff-Fluor-Kopplung zu einem Dublett auf und lassen sich anhand der Kopplungskonstante zuordnen. Das Dublett bei δ 159.3 weist eine $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplung ($^1J_{\text{CF}} = 243.2$ Hz) auf und ist angesichts der direkten Nähe zum Fluor stark tieffeldverschoben, wodurch das Signal dem quartären Kohlenstoffkern C^{15} zuzuweisen ist. Das andere Dublett bei δ 144.2 ist wegen der $^4J_{\text{CF}}$ -Kopplung ($^4J_{\text{CF}} = 2.9$ Hz) dem Kohlenstoffkern C^{12} zuzuweisen. Innerhalb des Dubletts für C^{15} liegt ein weiteres stark tieffeldverschobenes Singulett bei δ 159.0, das sich dem Kohlenstoffkern C^2 zuordnen lässt, da dieser direkt neben (*ipso*) der Methoxygruppe lokalisiert ist. Angesichts der direkten Nähe (*ipso*) zum Stickstoffatom ist der Kohlenstoffkern C^{10} bei δ 147.5 ebenfalls tieffeldverschoben. Die Signale der übrigen quartären Kohlenstoffkerne C^5 , C^6 und C^7 befinden sich bei δ 133.9, δ 134.6 und δ 144.2, eine genauere Zuordnung ist jedoch nicht möglich. Unter den sieben Signalen der tertiären Kohlenstoffkerne befinden sich ebenfalls zwei Signale, die aufgrund der Fluorkopplung zu einem Dublett aufspalten und anhand ihrer Kopplungskonstanten zugewiesen werden können. Das Dublett bei δ 126.2 mit der $^3J_{\text{CF}}$ -Kopplung ($^3J_{\text{CF}} = 7.8$ Hz) ist somit den Kohlenstoffkernen C^{13} und das Dublett bei δ 116.4 mit der $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung ($^2J_{\text{CF}} = 22.6$ Hz) den Kohlenstoffkernen C^{14}

zuzuordnen. Für die jeweils vier tertiären Kohlenstoffkerne C³ und C⁴ sind höhere Signalintensitäten als für jeweils zwei Kohlenstoffkerne C⁸, C⁹ und C¹¹ zu erwarten. Das Signal bei δ 113.4 lässt sich so dem Kohlenstoffkern C³ zuweisen, da dieses wegen der Nachbarschaft zur abschirmenden Methoxygruppe hochfeldverschoben ist. Dementsprechend ist das Signal bei δ 130.7 den tertiären Kohlenstoffkernen C⁴ zuzuordnen. Die übrigen Signale bei δ 121.7, δ 124.8 und δ 132.9 sind C⁸, C⁹ und C¹¹ zuzusprechen. Eine nähere Zuordnung ist jedoch nicht möglich.

Zum Vergleich der unterschiedlichen Dimerisierungspositionen und deren Auswirkung auf die Struktur ist in Abbildung 3-201 das ¹H-NMR-Spektrum des Dimers **16h** gezeigt, bei dem die symmetrische Homodimerisierung an Position b erfolgte.

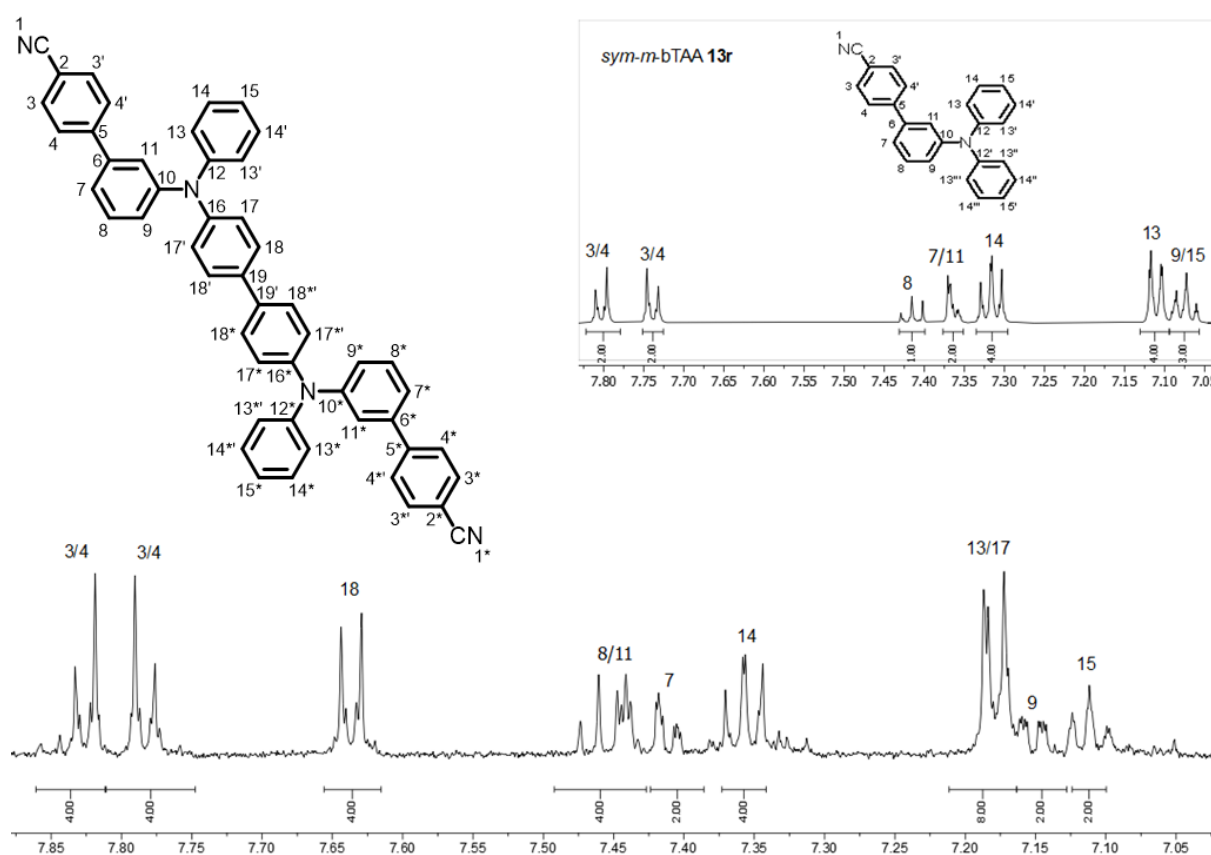


Abbildung 3-201: ¹H-NMR-Spektren von Verbindung **16h** und **13r** (oben rechts) (Aceton-d₆, 600 MHz, 293 K).

In Abbildung 3-201 ist zusätzlich oben rechts das ¹H-NMR-Spektrum vom *sym-m*-bTAA **13r** dargestellt, um einen unmittelbaren Vergleich zu ermöglichen. Die Signale von **13r** lassen sich denen von Verbindung **13g** ähnlich zuordnen (vgl. Kapitel 3.3.6.2).

Die Signale von Verbindung **16h** sind im aromatischen Bereich des Spektrums zu finden. Die Signale der Protonen H⁹ und H¹⁵ fallen im Gegensatz zum Spektrum von Verbindung **13r** nicht zusammen. Es ergibt sich somit bei δ 7.11 für die Protonen H¹⁵ aufgrund der ³J_{HH}-Kopplung (³J_{HH} = 7.4 Hz) mit den zwei Protonen H¹⁴ und der ⁴J_{HH}-Kopplung (⁴J_{HH} = 1.1 Hz) mit den zwei Protonen H¹³ ein Triplet von Triplet. Für die Protonen H⁹ spaltet das Signal bei δ 7.15 durch

die $^3J_{HH}$ -Kopplung ($^3J_{HH} = 8.1$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^8 und den beiden $^4J_{HH}$ -Kopplungen ($^4J_{HH} = 2.3$ Hz, 1.0 Hz) mit dem Wasserstoffkern H^7 und H^{11} zu einem Dublett von Dublett von Dublett auf. Das hochfeldverschobene Multiplett bei δ 7.16-7.19 ist analog zu **13r** den Protonen H^{13} zuzuweisen, dieses fällt jedoch mit den Protonen H^{17} zusammen, sodass ein Integral von acht resultiert. Die Nähe zum abschirmenden Stickstoffatom bedingt die Hochfeldverschiebung des gemeinsamen Signals der Protonen H^{13} und H^{17} . Das Multiplett bei δ 7.33-7.39 ist analog zu **13r** den Protonen H^{14} zuzuordnen. Das Signal bei δ 7.41 spaltet wegen der $^3J_{HH}$ -Kopplung ($^3J_{HH} = 7.6$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^8 und den beiden $^4J_{HH}$ -Kopplungen ($^4J_{HH} = 1.7$ Hz, 1.0 Hz) mit den Wasserstoffkernen H^9 und H^{11} zu einem Dublett von Dublett von Dublett auf und lässt sich dem Proton H^7 zusprechen. Das zu erwartende Dublett von Dublett von Proton H^{11} fällt nicht wie bei **13r** mit dem Signal des Protons H^7 , sondern mit dem des Protons H^8 zu einem gemeinsamen Multiplett bei δ 7.43-7.48 zusammen. Das im Vergleich zum Spektrum von **13r** neue Signal bei δ 7.62-7.66 lässt sich den Protonen H^{18} zuordnen. Die beiden Multipletts bei δ 7.77-7.79 und δ 7.81-7.84 können analog zu **13r** den Protonen H^4 und H^7 zugeordnet werden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **16h** wird nicht detailliert diskutiert, da es weitgehend analog zum Monomer **13r** zugeordnet werden kann.

Eine asymmetrische Homodimerisierung an den Positionen a+b würde zu deutlich mehr Signalen sowohl im ^1H -NMR-Spektrum als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum im Vergleich zu den Spektren der Verbindung **16d** und **16h** führen.

Im Folgenden werden zudem das ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemischs **16a-c** sowie die Bestimmung der jeweiligen Anteile an der Gesamtausbeute diskutiert. Zur Visualisierung der charakteristischen Signale ist das ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemischs **16a-c** in deuteriertem Benzol in Abbildung 3-202 gezeigt.

Der aliphatische Bereich weist vier Singuletts auf, die sich den Methoxygruppen der Produkte **16a-c** zuordnen lassen. Die asymmetrische Verbindung **16b** besitzt im Gegensatz zu **16a** und **16c** keine Spiegelebene. Die beiden Methoxygruppen H^1 und H^{30} sind daher nicht chemisch äquivalent, wodurch zwei Singuletts mit jeweils gleichem Integral erwartet werden. Die Singuletts bei δ 3.23 und δ 3.33 verfügen jeweils über ein Integral von 1.50 und lassen sich somit den Protonen H^1 und H^{30} von Verbindung **16b** zusprechen. Das Singulett der Methoxygruppe H^1 des Hauptprodukts bei δ 3.31 mit einem Integral von 6.00 kann aufgrund charakteristischer Signale im aromatischen Bereich des Spektrums der Verbindung **16a** zugeordnet werden. Das übrige Singulett bei δ 3.29 mit einem Integral von 0.60 ist folglich dem Proton H^1 von Verbindung **16c** zuzuweisen.

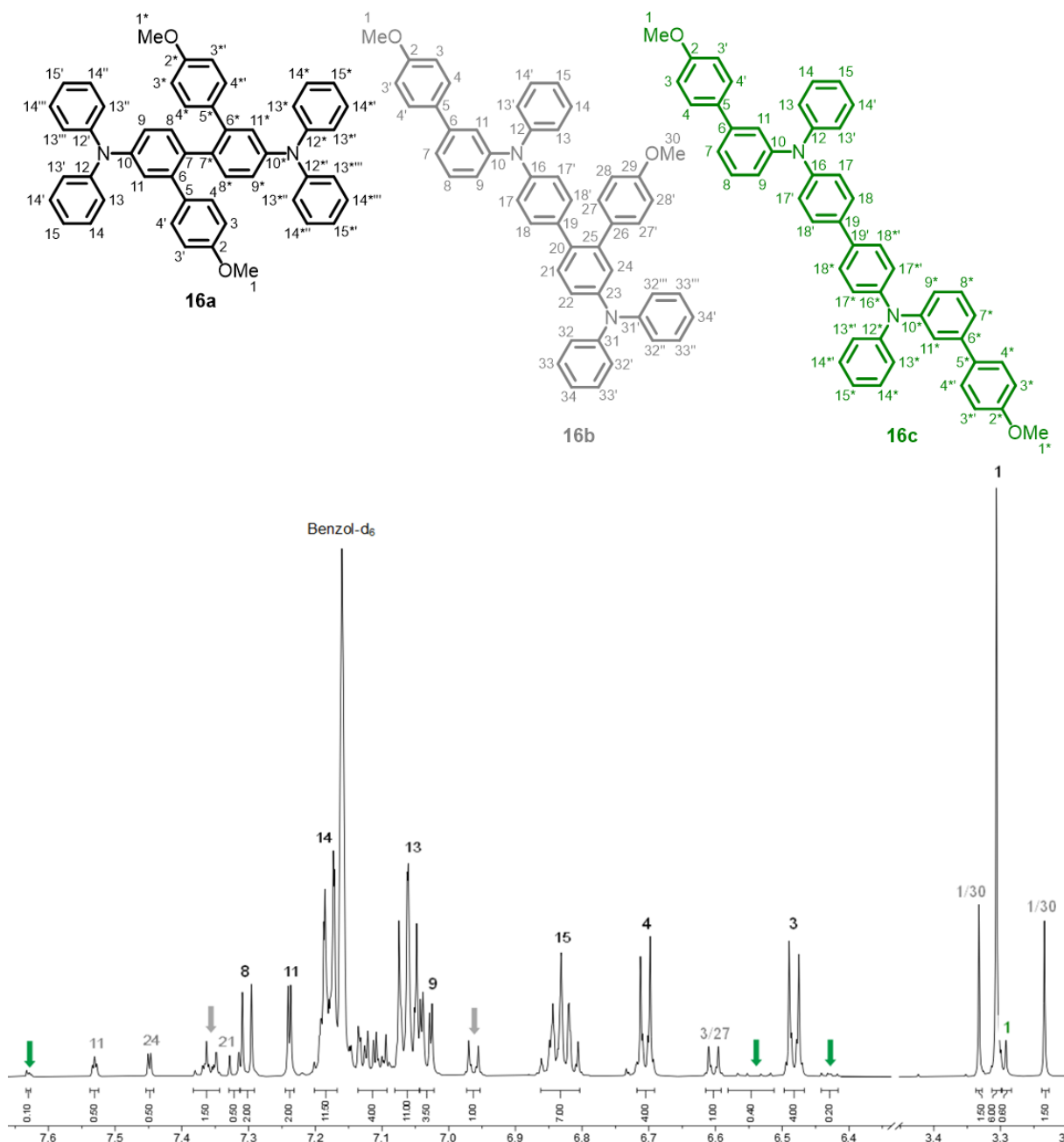


Abbildung 3-202: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemischs **16a** (schwarz), **16b** (grau) und **16c** (grün) (Benzol- d_6 , 600 MHz, 293 K).

Die Signale im aromatischen Bereich des Spektrums überlagern sich teilweise, weshalb nicht alle eindeutig zugeordnet werden können. Das Dublett bei δ 7.30 ist wegen der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen ($^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz) mit den Wasserstoffkern H^9 dem Proton H^8 von Verbindung **16a** zuzusprechen. Das Signal bei δ 7.24 des Protons H^{11} von **16a** spaltet aufgrund der $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^9 ebenfalls zu einem Dublett auf. Das Dublett von Dublett bei δ 7.03 lässt sich angesichts der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^8 und der $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^{11} dem Proton H^9 von **16a** zuweisen. Dieses Signal verfügt über ein Integral größer als zwei, da es vermutlich mit einem Signal eines anderen Dimers mit geringerer Intensität überlagert. Das

hochfeldverschobene Multiplett bei δ 6.42-6.53 kann wegen des Dacheffekts und des Integrals von vier den Protonen H³ von **16a** zugeordnet werden, wobei die Nähe zur abschirmenden Methoxygruppe die Hochfeldverschiebung bedingt. Das Multiplett bei δ 6.66-6.73 lässt sich auch aufgrund des Dacheffekts und des Integrals von vier den Protonen H⁴ von **16a** zuweisen. Das Signal der Protonen H¹⁵ von **16a** entspricht dem Multiplett bei δ 6.79-6.87 welches vermutlich mit Signalen geringer Intensität anderer Dimere zusammenfällt und somit größer als vier ist. Das Multiplett bei δ 7.04-7.08 lässt sich aufgrund der Integralgröße den Protonen H¹³ von **16a** zusprechen. Dieses Signal ist angesichts der Nähe zum Stickstoffatom leicht hochfeldverschoben und verfügt wegen Überlagerungen über ein Integral größer als acht. Das Multiplett bei δ 7.16-7.20 lässt sich aufgrund der Integralgröße den Protonen H¹⁴ von **16a** zuordnen. Das Integral ist hierbei ebenfalls wegen Überlagerungen größer als acht.

Die Signale im aromatischen Bereich mit einer 0.5-fach geringeren Intensität als die zuvor beschriebenen lassen sich dem Dimer **16b** zuschreiben und sind in Abbildung 3-202 grau markiert. Das Signal bei δ 7.53 lässt sich somit dem Proton H¹¹ von **16b** zusprechen und verfügt über ein Integral von 0.50, was im Verhältnis zu **16a** einem Proton entspricht. Dieses Signal spaltet aufgrund ähnlicher ⁴J_{HH}-Kopplungskonstanten (⁴J_{HH} = 2.0 Hz) zu den Protonen H⁷ und H⁸ zu einem Triplet auf. Das Dublett bei δ 7.45 kann wegen der ⁴J_{HH}-Kopplung (⁴J_{HH} = 2.4 Hz) mit dem Wasserstoffkern H²² dem Proton H²⁴ von **16b** zugewiesen werden. Das Signal des Protons H²¹ von **16b** bei δ 7.32 spaltet wegen der ³J_{HH}-Kopplung (³J_{HH} = 8.3 Hz) mit dem Wasserstoffkern H²² zu einem Dublett auf. Das hochfeldverschobene Multiplett bei δ 6.58-6.62 kann aufgrund des Integrals von eins, was zwei Protonen entspricht, entweder den Protonen H³ oder H²⁷ von **16b** zugeordnet werden. Die Nähe zur Methoxygruppe bedingt die Hochfeldverschiebung. Die Multipletts bei δ 6.94-6.98 und δ 7.33-7.40 lassen sich aufgrund der Integralgröße ebenfalls der Verbindung **16b** zu weisen. Eine genauere Zuordnung zu einzelnen Protonen ist jedoch nicht möglich, weshalb diese Signale nur mit einem grauen Pfeil markiert sind.

Die Signale des Dimers **16c** im aromatischen Bereich lassen sich wegen geringer Intensität und Überlagerungen nicht eindeutig zuordnen und sind daher mit einem grünen Pfeil markiert, sofern die Integralgröße im Verhältnis zu den Verbindungen **16a** und **16b** passt.

Das Multiplett bei δ 7.07-7.15 mit einem Integral von vier kann darüber hinaus keiner Verbindung eindeutig zugewiesen werden, da vermutlich verschiedene Signale zusammenfallen.

Tabelle 3-57 gibt nochmals eine Übersicht über die zu erwarteten Signale der verschiedenen Dimere **16a-c** und ihr tatsächliches Vorkommen im ¹H-NMR-Spektrum. Das Integralverhältnis der Methoxyprotonen von 6.00 (**16a**) : 3.00 (**16b**) : 0.60 (**16c**) ergibt schließlich ein Produktverhältnis von 10 (**16a**) : 5 (**16b**) : 1 (**16c**). Dieses Verhältnis kann auf die Ausbeuten

übertragen werden, sodass sich die Gesamtausbeute von 73 % aus 46 % **16a**, 23 % **16b** und 4 % **16c** zusammensetzt.

Tabelle 3-57: Zu erwartende charakteristische Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **16a-c**.

16a					16b					16c				
Verhältnis: 10					5					1				
Proton	Signal	Kopplung	Integral	?	Proton	Signal	Kopplung	Integral	?	Proton	Signal	Kopplung	Integral	?
6x ^1H	s	-	6.00	✓	3x ^1H	s	-	1.50	✓	6x ^1H	s	-	0.60	✓
2x ^8H	d	^3J	2.00	✓	3x ^1H	s	-	1.50	✓	2x ^7H	ddd	$^3\text{J}, ^4\text{J}, ^4\text{J}$	0.20	X
2x ^9H	dd	$^3\text{J}, ^4\text{J}$	2.00	✓	1x ^7H	ddd	$^3\text{J}, ^4\text{J}, ^4\text{J}$	0.50	X	2x ^8H	dd	$^3\text{J}, ^3\text{J}$	0.20	X
2x ^{11}H	d	^4J	2.00	✓	1x ^8H	dd	$^3\text{J}, ^3\text{J}$	0.50	X	2x ^9H	ddd	$^3\text{J}, ^4\text{J}, ^4\text{J}$	0.20	X
4x ^{15}H	tt	$^3\text{J}, ^4\text{J}$	4.00	X	1x ^9H	ddd	$^3\text{J}, ^4\text{J}, ^4\text{J}$	0.50	X	2x ^{11}H	dd	$^4\text{J}, ^4\text{J}$	0.20	X
					1x ^{11}H	dd	$^4\text{J}, ^4\text{J}$	0.50	✓	2x ^{15}H	tt	$^3\text{J}, ^4\text{J}$	0.20	X
					1x ^{15}H	tt	$^3\text{J}, ^4\text{J}$	0.50	X					
					1x ^{21}H	d	^3J	0.50	✓					
					1x ^{22}H	dd	$^3\text{J}, ^4\text{J}$	0.50	X					
					1x ^{24}H	d	^4J	0.50	✓					
					2x ^{34}H	tt	$^3\text{J}, ^4\text{J}$	1.00	X					

Für das Produktgemisch **16e-g** lässt sich anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums kein Produktverhältnis ermitteln, das Rückschlüsse auf die Ausbeute zulässt, da die Verbindungen kein charakteristisches Signal, wie das der Methoxygruppe, aufweisen. Allgemein sind die Signale der Produkt **16e-g** so überlagert, dass eine genaue Zuordnung nicht möglich ist. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren sowohl des Produktgemischs **16a-c** als auch von **16e-g** sind aufgrund der Vielzahl an Signalen uneindeutig und werden daher nicht weiter diskutiert.

EI-Spektren belegen darüber hinaus die zugehörigen Strukturen, da sich in den Spektren die entsprechenden Molpeaks sowie charakteristische Fragmente identifizieren lassen.

3.3.9.3 Elektrochemische Eigenschaften der *sym-m*-(bTAA)₂ **16**

Die elektronischen Eigenschaften der *sym-m*-(bTAA)₂ **16** galt es ebenfalls experimentell mithilfe von cyclovoltammetrischen Messungen zu untersuchen. Die cyclovoltammetrisch bestimmten Messgrößen sowie die daraus abgeleiteten Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} sind in Tabelle 3-58 zusammengefasst. Die Cyclovoltammogramme zeigen innerhalb des lösungsmittelbedingten Messfensters bis zu zwei Redoxprozesse mit jeweils einem Ein-Elektronenübergang (Abbildung 3-203), welche die Bedingung der chemischen Reversibilität ($I_{pa}/I_{pk} = 1$) erfüllen. Alle gemessenen Redoxpotentiale wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Reversibilität untersucht (vgl. Kapitel 3.2.2). Demzufolge kann bei den untersuchten Redoxpotentialen neben einer chemischen auch von einer elektrochemischen

Reversibilität (*Nernst*-Verhalten) ausgegangen werden. Die Verbindungen lassen sich als mehrstufige Redoxsysteme nach *Wurster*-Typ klassifizieren.

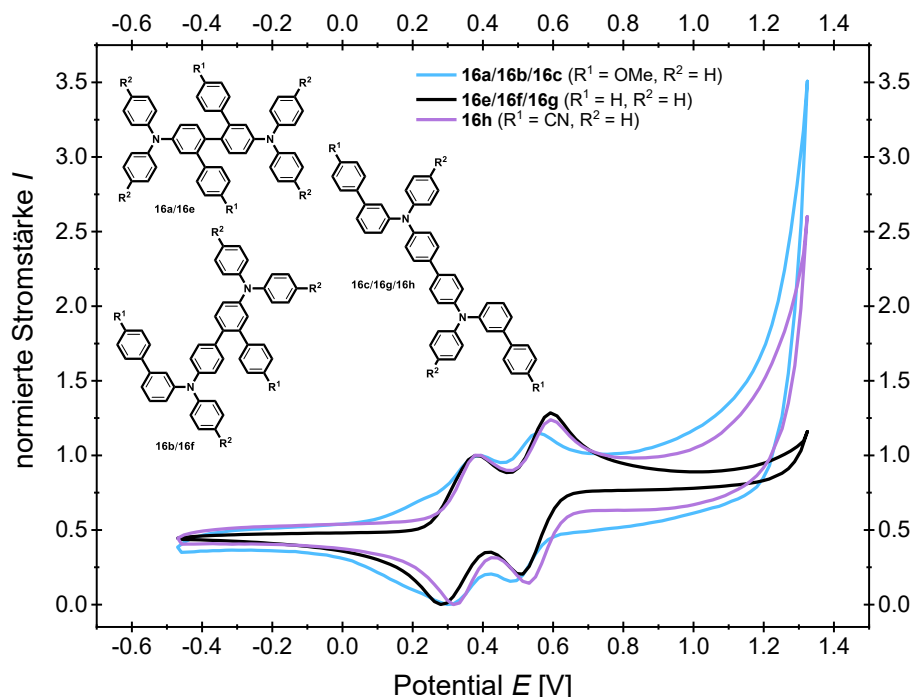
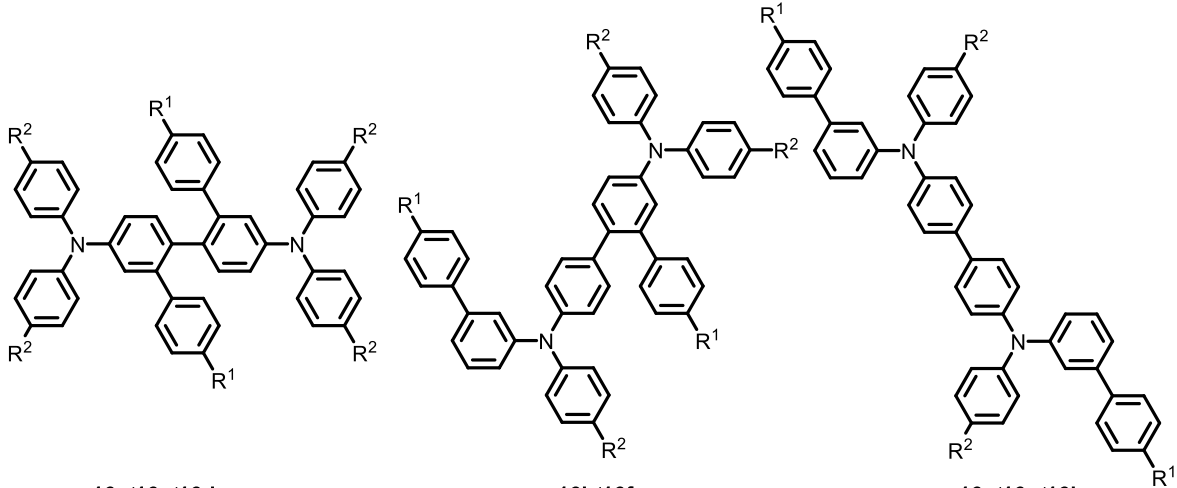


Abbildung 3-203: Normierte Cyclovoltammogramme der *sym-m*-(bTAA)₂ **16a/16b/16c**, **16e/16f/16g** und **16h** mit einer unterschiedlich substituierten Biaryleinheit im Vergleich (aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K, 0.1 M Elektrolyt [tBu₄N][PF₆], $\nu = 0.1$ V/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp^{*})₂Fe]/[(Cp^{*})₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V)).

Die ersten Halbstufenpotentiale $E_0^{0/+1}$ der *sym-m*-(bTAA)₂ **16** erscheinen zwischen 0.35 und 0.62 V und die zweiten Halbstufenpotentiale $E_0^{+1/+2}$ zwischen 0.52 und 0.56 V (Tabelle 3-58). Abgesehen von Dimer **16d** befinden sich die Halbstufenpotentiale in einer ähnlichen Größenordnung wie die der *sym-p*-(bTAA)₂ **12**. Es ist daher davon auszugehen, dass die Redoxreaktionen an den beiden Stickstoffatomen nicht simultan, sondern sequenziell ablaufen. Das erste Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ ist somit der Redoxreaktion eines Stickstoffatoms und das zweite Halbstufenpotential $E_0^{+1/+2}$ der Redoxreaktion des anderen Stickstoffatoms zuzuordnen. Aus dem Cyclovoltammogramm von **16d** lässt sich lediglich ein breites Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ ableiten. Da die Potentialdifferenz zwischen dem ersten und zweiten Redoxprozess bei allen anderen *sym-m*-(bTAA)₂ **16** allgemein sehr gering ist, könnten möglicherweise die beiden Redoxprozesse von **16d** in einem gemeinsamen breiten Signal zusammenfallen. Aufgrund der geringen Differenz zwischen dem ersten und zweiten Halbstufenpotential verfügen die *sym-m*-(bTAA)₂ **16** zudem über niedrige K_{SEM} -Werte und bilden somit weniger stabile Radikalkationen im Vergleich zu den *sym-m*-bTAA **13**, die keine Dimerisierungsprozesse zeigen. Dies ist jedoch auch darauf zurückzuführen, dass anders als bei den Monomeren die zweite Oxidation nicht am selben Stickstoffatom stattfindet, sondern

am jeweils anderen Stickstoffatom, was die niedrigeren zweiten Redoxpotentiale bedingt. Die K_{SEM} -Werte sind dadurch auch nicht direkt miteinander vergleichbar. Die Redoxpotentiale für die Produktgemische **16a/16b/16c** und **16e/16f/16g** sind sehr ähnlich, folglich könnte die elektronische Natur der funktionellen Gruppe in Position R^1 nur einen geringen Einfluss auf die Redoxprozesse nehmen.

Tabelle 3-58: Ausgewählte elektrochemische Eigenschaften (erstes und zweites Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ bzw. $E_0^{+1/+2}$ sowie Semichinonbildungskonstante K_{SEM}) der *sym-m*-(bTAA)₂ **16**.



16a/16e/16d			16b/16f		16c/16g/16h	
Verbindung	R ¹	R ²	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]	K_{SEM} ^[b]	
16a/16b/16c	OMe	H	0.35	0.52	6.47·10 ²	
16d	OMe	F	0.62	– ^[c]	–	
16e/16f/16g	H	H	0.36	0.55	2.02·10 ³	
16h	CN	H	0.36	0.56	2.98·10 ³	

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆], Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz-, Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp^{*})₂Fe]/[(Cp^{*})₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V), Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei $\nu = 0.10$ V/s, 0.25 V/s, 0.50 V/s und 1.0 V/s mit $E_0 = \frac{(E_{pa} - E_{pc})}{2}$. ^[b] Semichinonbildungskonstante K_{SEM} . ^[c] Außerhalb des Messbereichs von CH₂Cl₂.

Die Abbildung 3-204 zeigt einen Vergleich der normierten Cyclovoltammogramme der synthetisierten Dimere **16** mit denen ihrer Monomere **13**, die während cyclovoltametrischer Messungen Dimerisierungsprozesse zeigen. Für die Dimere **16a/16b/16c** und **16e/16f/16g**, bei denen während der Synthese jeweils ein Produktgemisch entsteht, stimmen die Signale der gemessenen Cyclovoltammogramme nicht gut mit denjenigen Signalen überein, die sich durch die Dimerisierungsprozesse der Monomere **13f** und **13k** ergeben (Abbildung 3-204, A und C). Das könnte möglicherweise auf eine abweichende Dimerzusammensetzung zurückgeführt werden, die während der cyclovoltametrischen Messungen von **13f** und **13k** entsteht. Für **16c** ergibt sich ein breites Redoxpotential, sodass ein präziser Vergleich mit den beiden Redoxpotentialen, die durch den Dimerisierungsprozess von **13g** erscheinen, nicht möglich ist (Abbildung 3-204, B). Die Signale des Dimers **16h** stimmen ebenfalls nicht mit den Signalen überein, die aus dem Dimerisierungsprozess von **13r** resultieren (Abbildung 3-204, D). Während der Synthese von **16h** ließ sich dünnschichtchromatographisch die Bildung eines

möglichen Dimernebenprodukts beobachten, das jedoch nicht isoliert werden konnte. Es ist daher möglich, dass im Verlauf der cyclovoltammetrischen Messungen von **13r** nicht nur das Dimer **16h** entsteht, sondern zusätzlich ein weiteres Dimer, wodurch die Messsignale von **13r** und **16h** nicht übereinstimmen.

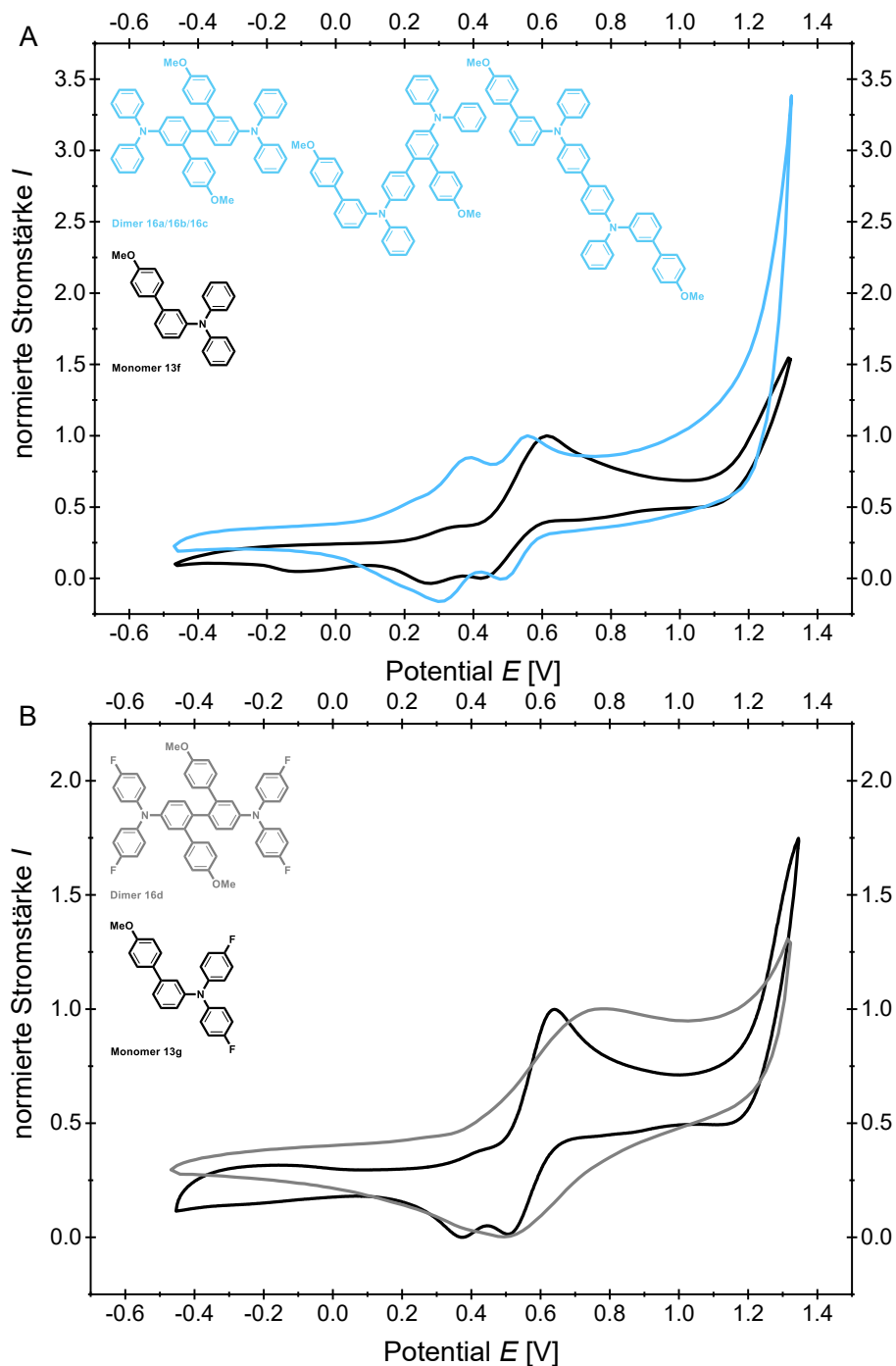


Abbildung 3-204: Normierte Cyclovoltammogramme der *sym-m*-(bTAA)₂ **16** im Vergleich mit den normierten Cyclovoltammogrammen ihrer Monomere *sym-m*-bTAA **13** (A: **16a/16c/16b** und **13f**, B: **16d** und **13g**, C: **16e/16f/16g** und **13k**, D: **16h** und **13r**, aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0,1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆], $\nu = 0.1$ V/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp*)₂Fe]/[(Cp*)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V)).

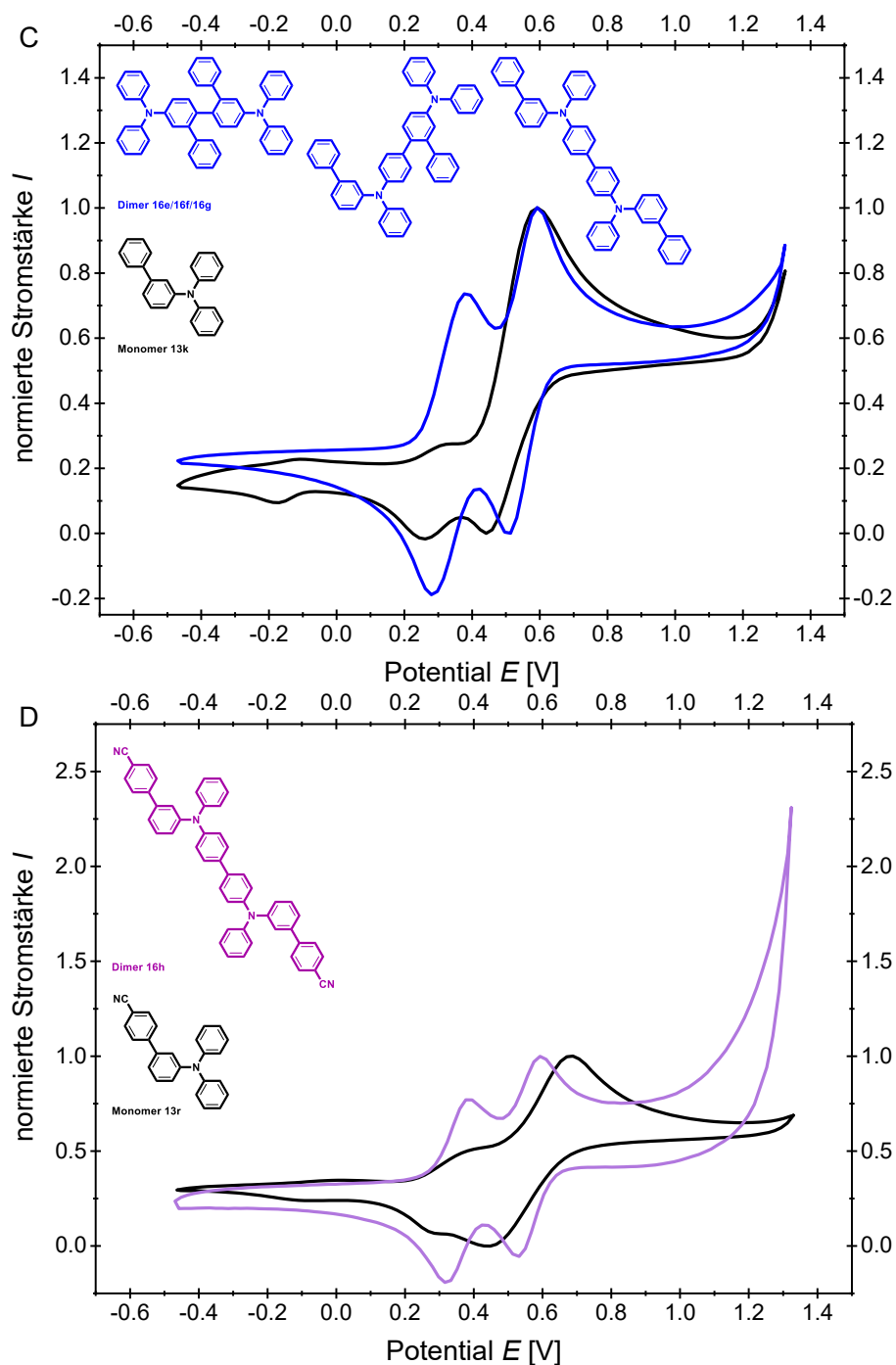
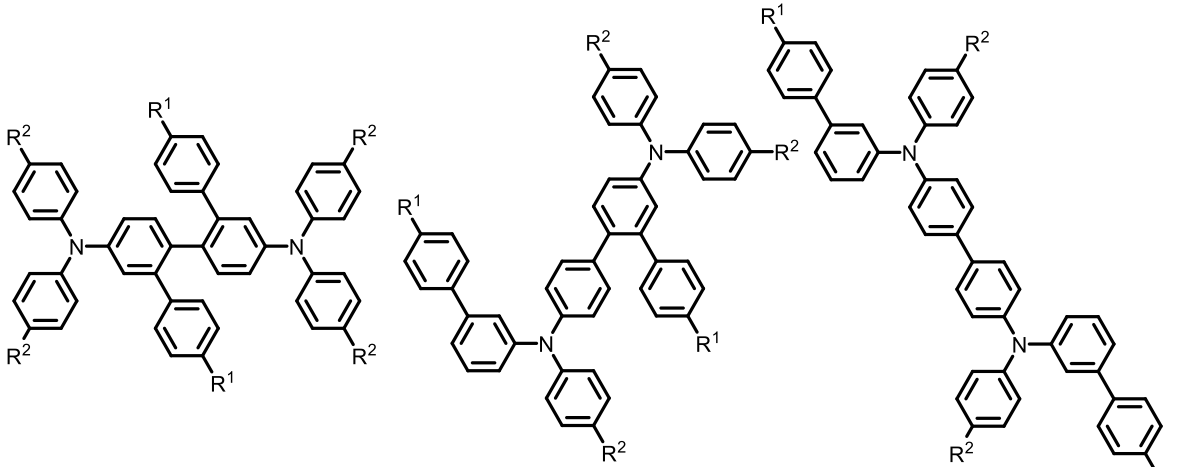


Abbildung 3-204 (Fortsetzung): Normierte Cyclovoltammogramme der *sym-m*-(bTAA)₂ **16** im Vergleich mit den normierten Cyclovoltammogrammen ihrer Monomere *sym-m*-bTAA **13** (A: **16a/16c/16b** und **13f**, B: **16d** und **13g**, C: **16e/16f/16g** und **13k**, D: **16h** und **13r**), aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt [^{*n*}Bu₄N][PF₆], $\nu = 0.1$ V/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp*)₂Fe]/[(Cp*)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V).

3.3.9.4 Photophysikalische Eigenschaften der *sym-m*-(bTAA)₂ **16**

Neben der Untersuchung des Grundzustands der neuartigen *sym-m*-(bTAA)₂ **16** sollten auch die angeregten Zustände mittels stationärer UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie analysiert werden. Es ließen sich die jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die damit verbundenen molaren Absorptionskoeffizienten ϵ , die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ sowie die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F bestimmen (Tabelle 3-59).

Tabelle 3-59: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ und im Festkörper $\lambda_{max,Em(s)}$ mit absoluten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) der *sym-m*-(bTAA)₂ **16**.



Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c] / $\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]	$\lambda_{max,Em(s)}$ [nm] ^[e] (Φ_F) ^[f]
16a/16b/16c	OMe	H	274 (36500), 306 (sh, 35800), 342 (sh, 27700)	424 (0.48)/5600	440 (0.07)
16d	OMe	F	275 (42400), 300 (sh, 36800), 332 (29900)	423 (0.36)/6500	397 (0.03)
16e/16f/16g	H	H	244 (44200), 316 (36000), 335 (36000)	425 (0.37)/6300	430 (0.24)
16h	CN	H	266 (63000), 280 (sh, 63000), 302 (sh, 16700), 348 (sh, 51500)	532 (0.02)/11700	488 (0.23)

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$. ^[e] aufgenommen bei $T = 293$ K. ^[f] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen bei $T = 293$ K.

Die Absorptionsspektren der *sym-m*-(bTAA)₂ **16** in Dichlormethan zeigen drei Absorptionsbanden im UV-Bereich zwischen 244 und 275 nm, zwischen 300 und 316 nm sowie zwischen 332 und 348 nm (Abbildung 3-205). In Dichlormethan gelöst erscheinen alle *sym-m*-(bTAA)₂ **16** farblos. Die Absorptionsbanden der Gemische **16a/16b/16c** und **16e/16f/16g** sind dabei jedoch nicht direkt mit der reinen Verbindung **16h** vergleichbar, da in den Gemischen unterschiedliche Mischungsverhältnisse der einzelnen Derivate vorliegen (Abbildung 3-205, **A**). Eine eindeutige Aussage über die photophysikalischen Eigenschaften

der einzelnen Dimere lässt sich daher nicht treffen, weshalb im Folgenden die reinen Verbindungen **16d** und **16h** detaillierter betrachtet werden (Abbildung 3-205, **B**).

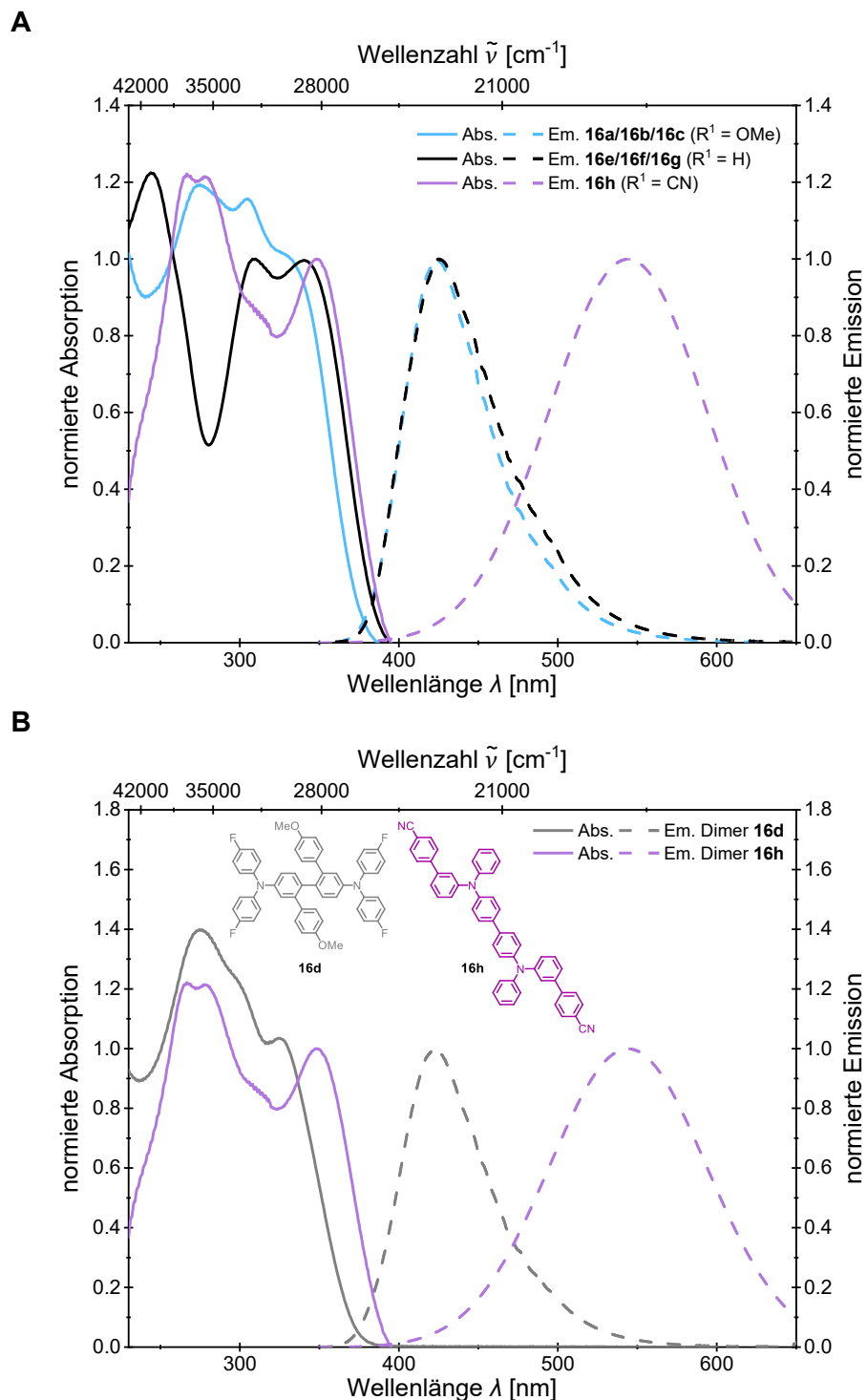


Abbildung 3-205: Vergleich der normierten Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) (**A**) der *sym-p*-(bTAA)₂ **16a/16b/16c**, **16e/16f/16g** sowie **16h** und (**B**) der *sym-m*-(bTAA)₂ **16d** und **16h**.

Anders als für die Monomere *sym-m*-bTAA **13g** und **13r** ist in den Absorptionsspektren von **16d** und **16h** keine Schulter beim längstwelligen Maximum zu beobachten (Abbildung 3-206). Die Dimere **16d** und **16h** zeigen dagegen ein längstwelliges Absorptionsmaximum, das relativ

zu dem der Monomere bathochrom verschoben ist und höhere molare Absorptionskoeffizienten ε aufweist. Aufgrund von Überlagerungen des HOMO→LUMO-Übergangs mit höheren Übergängen innerhalb der längstwelligen Absorptionsbande bleibt eine charakteristische Schulter im Spektrum der Dimere **16** möglicherweise aus. Die molaren Absorptionskoeffizienten ε befinden sich im Bereich von 16700 bis 6300 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ und sind insgesamt höher als die der monomeren *sym-m*-bTAA **13**.

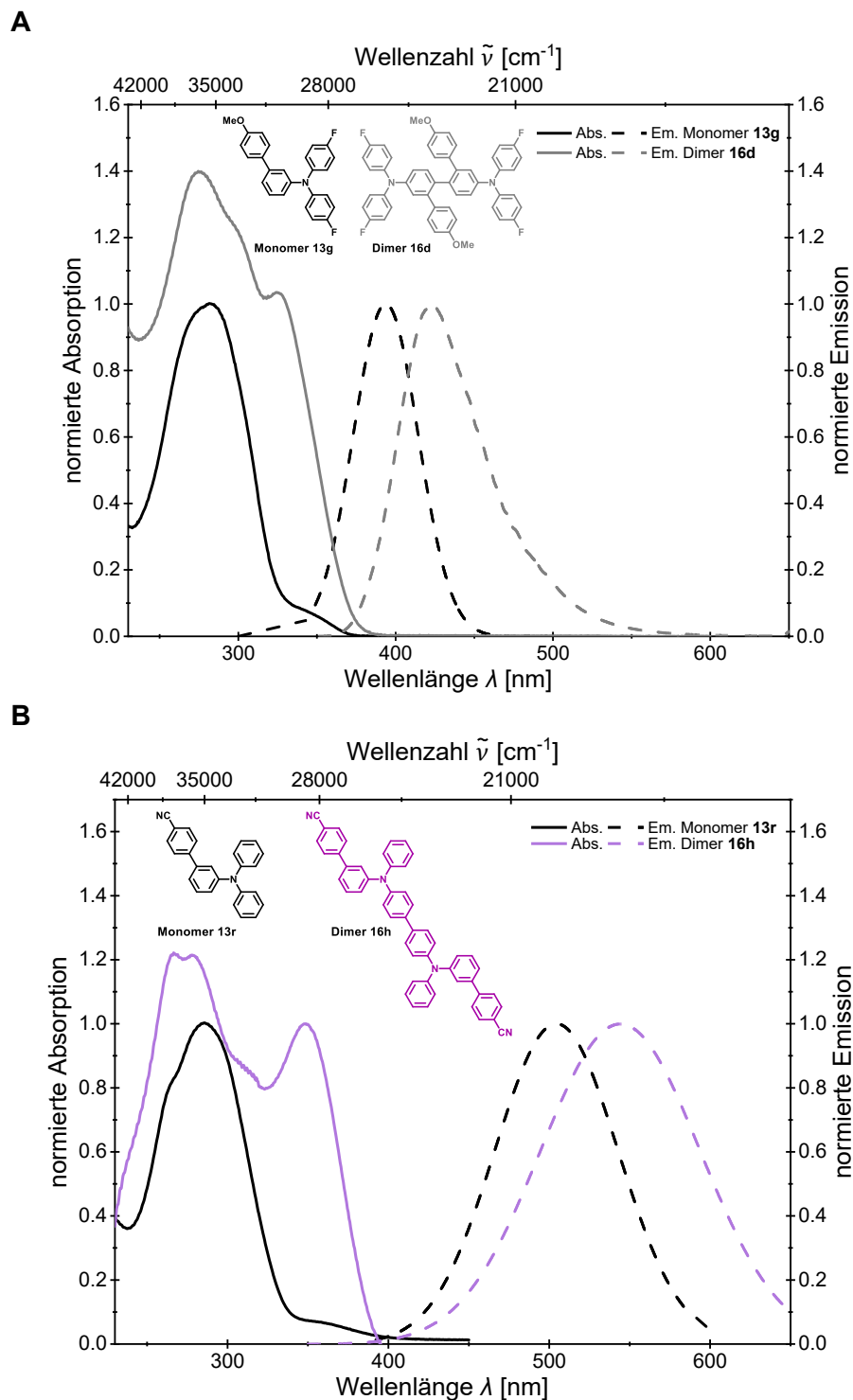


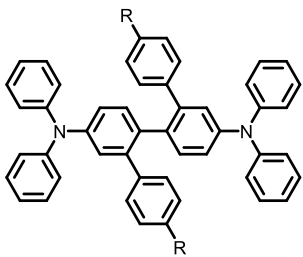
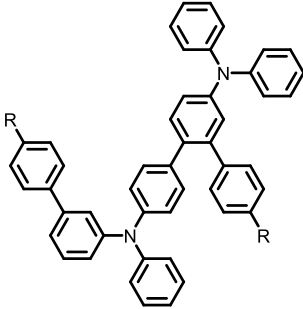
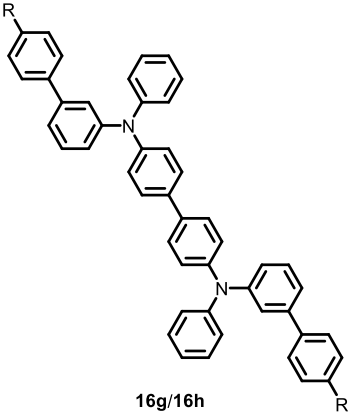
Abbildung 3-206: Vergleich der normierten Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) (A) von *sym-m*-bTAA **13g** und *sym-m*-(bTAA)₂ **16d** sowie (B) von *sym-m*-bTAA **13r** und *sym-m*-(bTAA)₂ **16h**.

Die *meta*-substituierten Dimere **16** fluoreszieren bei 423 und 523 nm und decken damit den blauen bis grünen Spektralbereich ab (Abbildung 3-205). Das Emissionsmaximum von *sym-m*-(bTAA)₂ **16h** ist im Gegensatz zu den anderen Dimeren **16** deutlich bathochrom verschoben, wohingegen die Lage des Emissionsmaximums von **16d** den Gemischen **16a/16b/16c** und **16e/16f/16g** sehr ähnlich ist. Dies könnte darauf hindeuten, dass in den Gemischen entweder nur eines der Isomere stärker emissiv ist oder alle Isomere ein vergleichbares Emissionsverhalten aufweisen, also über energetisch ähnlichen S_1 -Zustand verfügen. Die Emissionsmaxima in Lösung sind im Gegensatz zu denen der Monomere **13** mit analogem Substitutionsmuster bathochrom verschoben (Abbildung 3-206). Alle Dimere emittieren darüber hinaus im festen Zustand mit Emissionsmaxima zwischen 397 und 488 nm. Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F erreicht Werte bis zu 48 % in Dichlormethan und 24 % im Festkörper und liegt damit höher als für die Monomere **13** (Tabelle 3-45, Kapitel 3.3.7.4). Für die Dimere ist die Ladungstrennung bzw. die Änderung des Dipolmoments $\Delta\vec{\mu}$ möglicherweise größer, was zu einer anderen Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F verglichen mit ihren Monomeren führen könnte.^[398] Alternativ könnten die Dimere auch strukturell rigider sein, wodurch nicht-strahlende Relaxationspfade vermindert werden.^[224-231] Aufgrund dessen sollen im nachfolgenden Kapitel 3.3.9.5 quantenchemische Betrachtungen Aufschluss über die elektronischen Zusammenhänge geben.

3.3.9.5 Quantenchemische Betrachtung der *sym-m*-(bTAA)₂ **16**

Für den Vergleich mit den Monomeren *sym-m*-bTAA **13** wurden exemplarisch für die Dimere **16e–h** ebenfalls TD-DFT-Rechnungen mit Gaussian 16^[355] durchgeführt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde das PBE1PBE-Funktional^[356-357] und der *Pople*-Basissatz 6-31+G**^[358] verwendet. Die Minimalstrukturen von allen Dimeren **16** konnten eindeutig durch die analytische Frequenzanalyse (NImag=0) bestätigt werden. In Übereinstimmung mit den Absorptions- und Emissionseigenschaften in Lösung wurden die quantenchemischen Rechnungen unter Anwendung des PCM mit Dichlormethan als Dielektrikum realisiert.^[359] Sowohl die berechnete Anregungsenergie als auch die Emissionsenergien der Dimere **16** werden im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen unterschätzt (Tabelle 3-60).

Tabelle 3-60: TD-DFT-Berechnungen zu dem UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmaximum von *sym-m*-(bTAA)₂ **16e–h** (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

							
		16e	16f	16g/16h	16g/16h	16g/16h	16g/16h
Verbindung	R	$\lambda_{max, Abs(exp)}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max, Abs(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag	$\lambda_{max, Em(exp)}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{max, Em(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag		
16e	H	244 (44200) ^[c]	298 (0.0663) HOMO → LUMO+5 (45 %)	425 ^[d]	430 (0.8420) HOMO → LUMO (95 %)		
		316 (36000) ^[c]	314 (0.3871) HOMO → LUMO+3 (69 %)				
		335 (36000) ^[c]	342 (0.3612) HOMO → LUMO+1 (85 %)				
16f	H	244 (44200) ^[c]	283 (0.0398) HOMO → LUMO+9 (57 %)	425 ^[d]	440 (1.0833) HOMO → LUMO (91 %)		
		316 (36000) ^[c]	314 (0.2485) HOMO → LUMO+4 (70 %)				
		335 (36000) ^[c]	320 (0.1906) HOMO → LUMO+3 (67 %)				
16g	H	244 (44200) ^[c]	303 (0.0875) HOMO → LUMO+6 (66 %)	425 ^[d]	435 (1.5063) HOMO → LUMO (88 %)		
		316 (36000) ^[c]	321 (0.4039) HOMO → LUMO+4 (75 %)				
		335 (36000) ^[c]	353 (0.1462) HOMO → LUMO+2 (75 %)				
16h	CN	266 (63000)	281 (1.1382) HOMO-3 → LUMO+1 (34 %) HOMO-2 → LUMO (34 %)	532	557 (0.0103) HOMO → LUMO (85 %)		
		280 (sh, 63000)	282 (0.1475) HOMO-1 → LUMO+3 (55 %)				
		302 (sh, 16700)	315 (0.2286) HOMO → LUMO+8 (67 %)				
			324 (0.2564) HOMO → LUMO+4 (49 %)				
		348 (51500)	366 (1.4961) HOMO → LUMO+2 (95 %)				
	415 (0.0245) HOMO → LUMO+1 (86 %)						
			415 (0.0057) HOMO → LUMO (86 %)				

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁷ M.

^[c] Experimentelle Absorption vom Gemisch **16e/16f/16g**. ^[d] Experimentelle Emission vom Gemisch **16e/16f/16g**.

Da die Anregungsenergien sowie die Emissionsenergien der Isomere des Gemischs **16e/16f/16g** sehr ähnlich sind, erlaubt der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen keinen Rückschluss auf die mögliche Zusammensetzung des Gemischs. Ein Vergleich der berechneten Gesamtenergien der Dimere **16e**, **16f** und **16g** zeigt, dass Dimer **16g** die niedrigste Energie aufweist und somit als thermodynamisch stabilstes Produkt anzusehen ist. Die aus der quantenchemisch berechneten Spindichteverteilung des Monomers **13k** abgeleitete bevorzugte Bildung von Dimer **16e** spricht hingegen dafür, dass das Dimer das kinetisch begünstigte Produkt sein könnte (vgl. Kapitel 3.3.9.1).

In Abbildung 3-207 (A) ist das berechnete und das experimentelle Absorptionsspektrum vom *sym-m*-(bTAA)₂ **16h** vergleichend veranschaulicht. Die Balken repräsentieren die berechneten Oszillatorstärken der Übergänge und verdeutlichen, dass das kurzwellige Absorptionsmaximum hauptsächlich durch den HOMO-2→LUMO-Übergang (S_{15}^* -Zustand) und das langstwellige durch den HOMO→LUMO+2-Übergang (S_3^* -Zustand) bestimmt wird. Der HOMO→LUMO-Übergang (S_1^* -Zustand) weist hingegen nur eine geringe Oszillatorstärke auf und ist damit noch schwächer erlaubt als der des entsprechenden Monomers **13r**. Dies kann erklären, weshalb sich bei den Dimeren **16**, anders als bei den Monomeren **13**, keine deutlich ausgeprägte langstwellige Absorptionsschulter im Spektrum beobachten lässt. Die Oszillatorstärke des HOMO→LUMO-Übergangs der Isomere **16e/16f/16g** liegt allerdings höher, dennoch zeigt sich experimentell keine langstwellige Schulter. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 3-207 (B) die besetzten und unbesetzten Molekülorbitale des HOMO→LUMO-Übergangs sowie die der beiden dominantesten Energieübergänge des Dimers **16h** dargestellt. An diesen zeigt sich, dass HOMO und LUMO beim S_1^* -Übergang eine deutlich geringere Überlappung aufweisen als die beteiligten Orbitale der anderen Übergänge, was die geringe Oszillatorstärke plausibel macht.

Die TD-DFT-Berechnungen aller Dimere **16** zeigen, dass sich die angeregten Zustände, anders als die ihrer Monomere **13**, jeweils aus mehreren Orbitalpaaren zusammensetzen. Dies kann auf eine Kopplung der elektronischen Zustände der beiden Monomereinheiten im Dimer zurückzuführen sein, wodurch die angeregten Zustände eine Mischung mehrerer Übergänge sind.^[397] In zukünftigen Arbeiten könnten daher die NTO berechnet werden, um den Charakter der angeregten Zustände noch genauer zu analysieren.^[360]

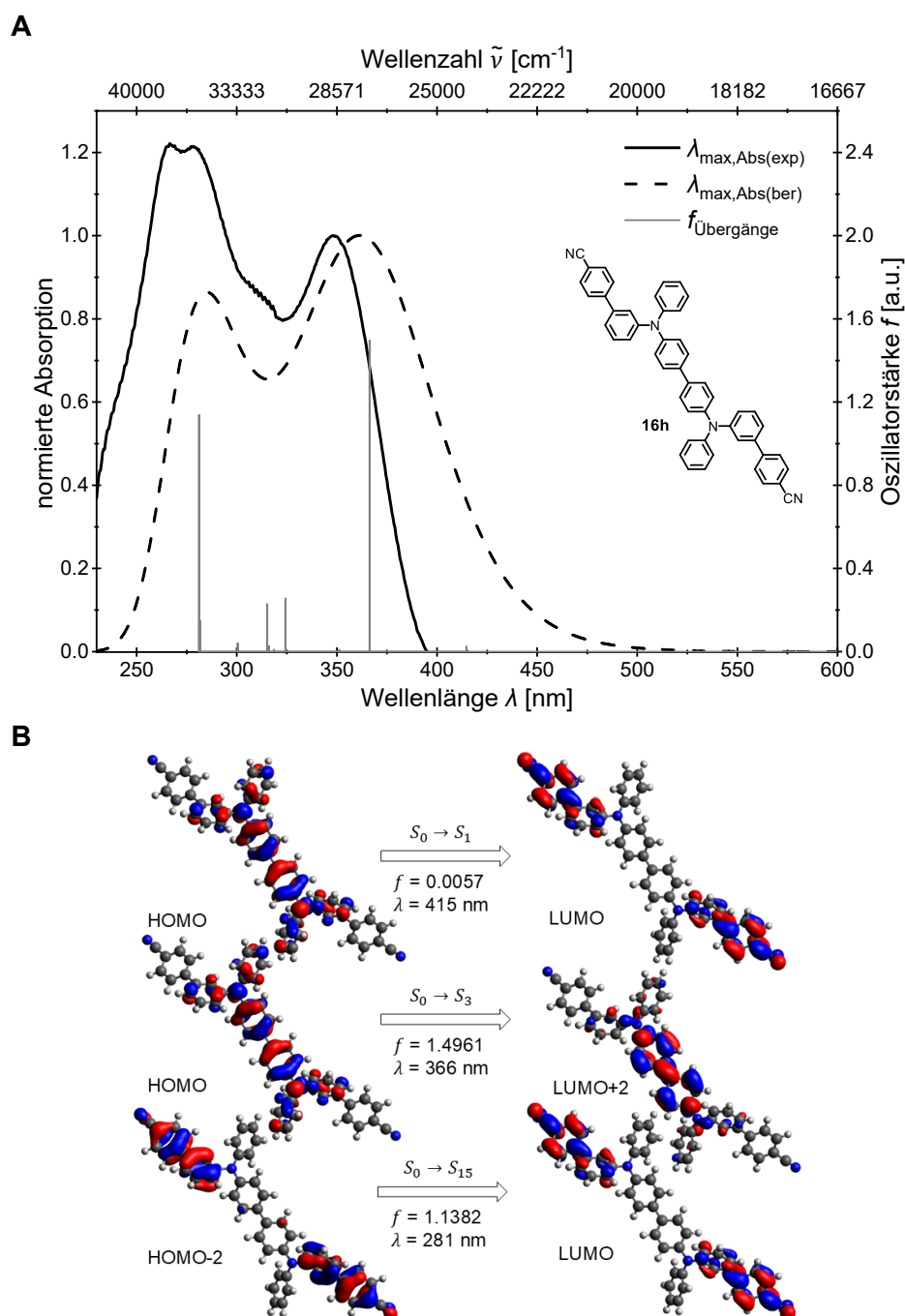


Abbildung 3-207: **(A)** Vergleich des berechneten (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂) und experimentell bestimmten (aufgenommen in CH₂Cl₂ $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M) UV/Vis-Spektrums von *sym-m*-(bTAA)₂ **16h** mit den berechneten Oszillatorstärken als Balken. **(B)** Berechnete Molekülorbitale (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.) von **16h** für den HOMO→LUMO-Übergang und die zwei dominantesten Energieübergänge.

Die Energien der FMO der Isomere des Gemischs **16e/16f/16g** sind vergleichend in Abbildung 3-208 visualisiert. Die HOMO-Energie steigt dabei von -5.368 eV (**16e**) über -5.351 eV (**16f**) auf -5.308 eV (**16g**) an. Die LUMO-Energie des asymmetrischen Homodimers **16f** (-1.199 eV) liegt im Vergleich zu den beiden symmetrischen Homodimeren **16e** (-1.250 eV) und **16g** (-1.231 eV) etwas höher. Für das Dimer **16g** ergibt sich daraus die geringste Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$, was eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande im Vergleich zu den beiden Dimeren erwarten lässt. Zur experimentellen

Validierung dieser theoretischen Vorhersagen wäre es für zukünftige praktische Arbeiten wünschenswert, eine Synthesestrategie zu entwickeln, mit der die Dimere getrennt hergestellt und charakterisiert werden können.

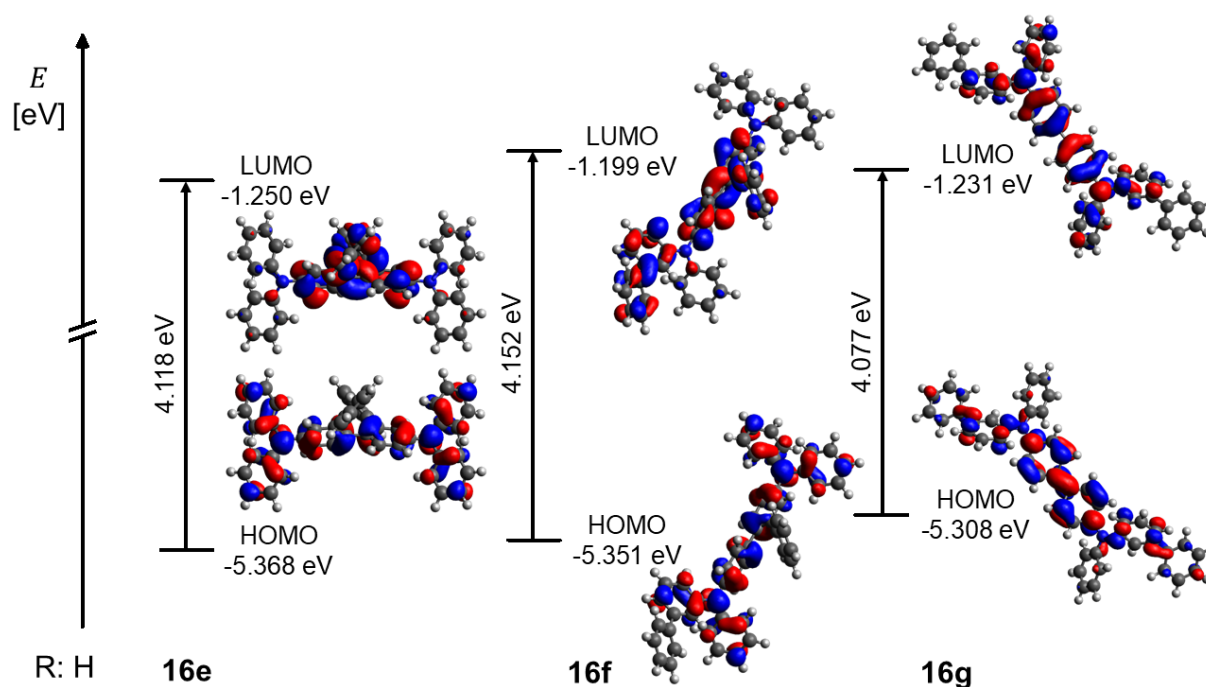


Abbildung 3-208: Kohn-Sham-FMO des Gemischs der *sym-m*-(bTAA)₂ **16e/16f/16g** im Vergleich unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Obwohl alle drei Isomere an unterschiedlichen Positionen dimerisiert sind, ist die Koeffizientendichte der HOMO überwiegend auf den Bis(triarylamin)teilen lokalisiert, welche die beiden Monomereinheiten miteinander verbinden (Abbildung 3-208). Die photonische Anregung bewirkt bei den Dimeren **16e** und **16f** einen leichten CT zum Biarylteil. Dimer **16g** dagegen zeigt eher einen LE-Charakter, da die Elektronendichte auch nach Anregung weiterhin auf dem TAA-Teil verbleibt. Für **16g** resultiert daraus auch eine höhere Oszillatorstärke beim HOMO→LUMO-Übergang (Tabelle 3-60).

Die Energien der FMO des Monomers *sym-m*-bTAA **13r** und des Dimers *sym-m*-(bTAA)₂ **16h** sind vergleichend in Abbildung 3-209 visualisiert. Die HOMO-Energie des Dimers **16h** (-5.387 eV) liegt etwas höher als die des Monomers **13r** (-5.620 eV). Im Gegensatz dazu liegt die LUMO-Energie des Dimers **16h** (-1.890 eV) unter der des Monomers **13r** (-1.879 eV). Beim Gemisch **16e/16f/16g** lässt sich Ähnliches beobachten. Die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ der Dimere ist entsprechend kleiner als die der Monomere. Dies erklärt die im Vergleich zu den Monomeren bathochrom verschobene experimentell bestimmte längstwellige Absorptions- und Emissionsbande der Dimere. Im Vergleich zu den Dimeren **16e**, **16f** und **16g** ist die Koeffizientendichte im HOMO von **16h** zwar auch auf der Bis(triarylamin)einheit lokalisiert, jedoch induziert der Cyanorest bei photonischer Anregung eine ausgeprägte Ladungstrennung auf die Biaryleinheiten (Abbildung 3-209). Das LUMO wird dadurch

energetisch stabilisiert und liegt tiefer. Dies könnte die deutlich bathochrom verschobene berechnete sowie experimentell bestimmte Emissionsbande von **16h** im Vergleich zu den anderen Dimeren **16** erklären.

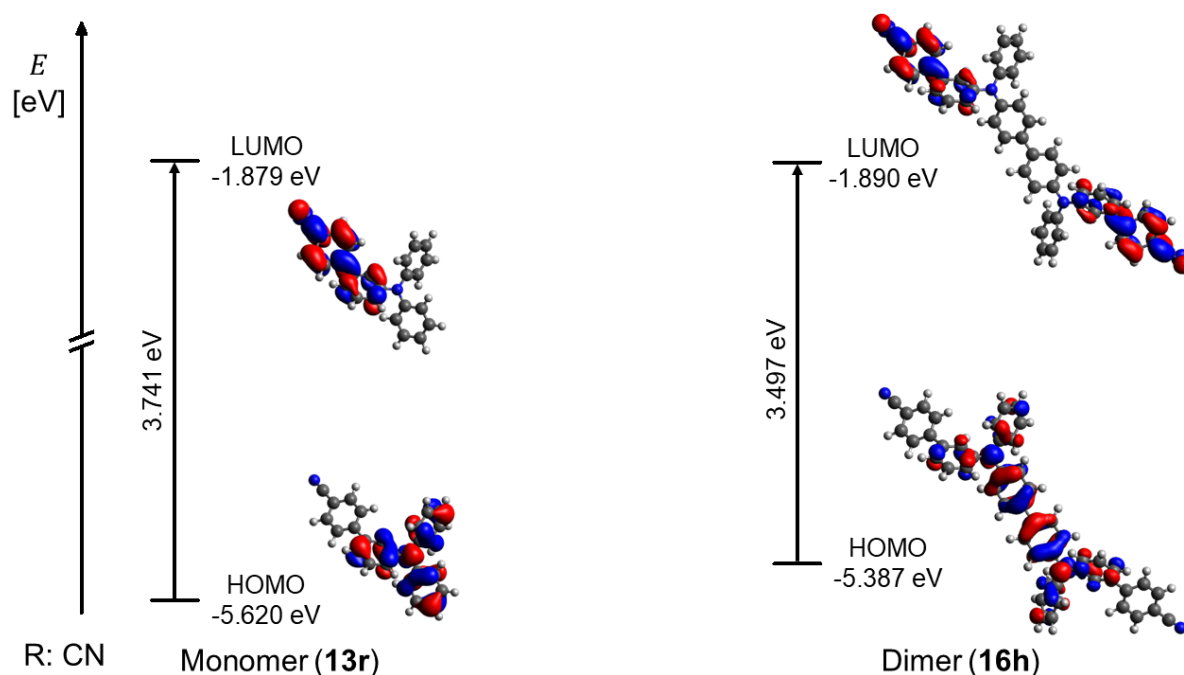


Abbildung 3-209: Kohn-Sham-FMO von Monomer *sym-m*-bTAA **13r** und Dimer *sym-m*-(bTAA)₂ **16h** im Vergleich unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die stärkere Ladungstrennung von **16h** führt zu einer höheren Änderung des Dipolmoments beim S_0 - S_1 -Übergang $\Delta\vec{\mu}$ (Abbildung 3-210), die sogar über der des Monomers **13r** liegt (vgl. Abbildung 3-178, Kapitel 3.3.6.5). Die geringe Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F für **16h** im Vergleich zu **13r** ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die berechnete Emission des HOMO→LUMO-Übergangs von **16h** eine deutlich geringere Oszillatorstärke aufweist, wodurch der Übergang nur schwach erlaubt ist und eine entsprechend niedrigere Φ_F bedingt. Für Dimer **16g** präsentiert der S_0 - S_1 -Übergang einen LE-Charakter, was sich auch in einer sehr niedrigen $\Delta\vec{\mu}$ widerspiegelt. Angesichts der höheren Oszillatorstärken sollte Dimer **16g** eine höhere Φ_F aufweisen, denn die isomeren Dimere **16e** und **16f** weisen bei diesem Übergang einen CT-Charakter mit geringeren Oszillatorstärken auf. Dies zeigt sich auch in den quantenchemisch berechneten deutlich höheren $\Delta\vec{\mu}$. Da sich für das Gemisch **16e/16f/16g** tatsächlich eine deutlich höhere Φ_F ($\Phi_F = 0.37$) als für das Monomer **13k** ($\Phi_F = 0.02$) beobachten lässt, könnte dies darauf hindeuten, dass das Isomer **16g** im Gemisch in größerem Anteil vorliegt und somit zur erhöhten Φ_F beiträgt.

Im Vergleich zu den *sym-p*-(bTAA)₂ **12** ist die Ladungstrennung aufgrund der *meta*-Biarylsubstitution nicht symmetrisch ausgeglichen, weshalb sowohl $\Delta\vec{\mu}$ als auch die Änderung der Φ_F bei den *meta*-Dimeren **16** vermutlich größer ausfallen.

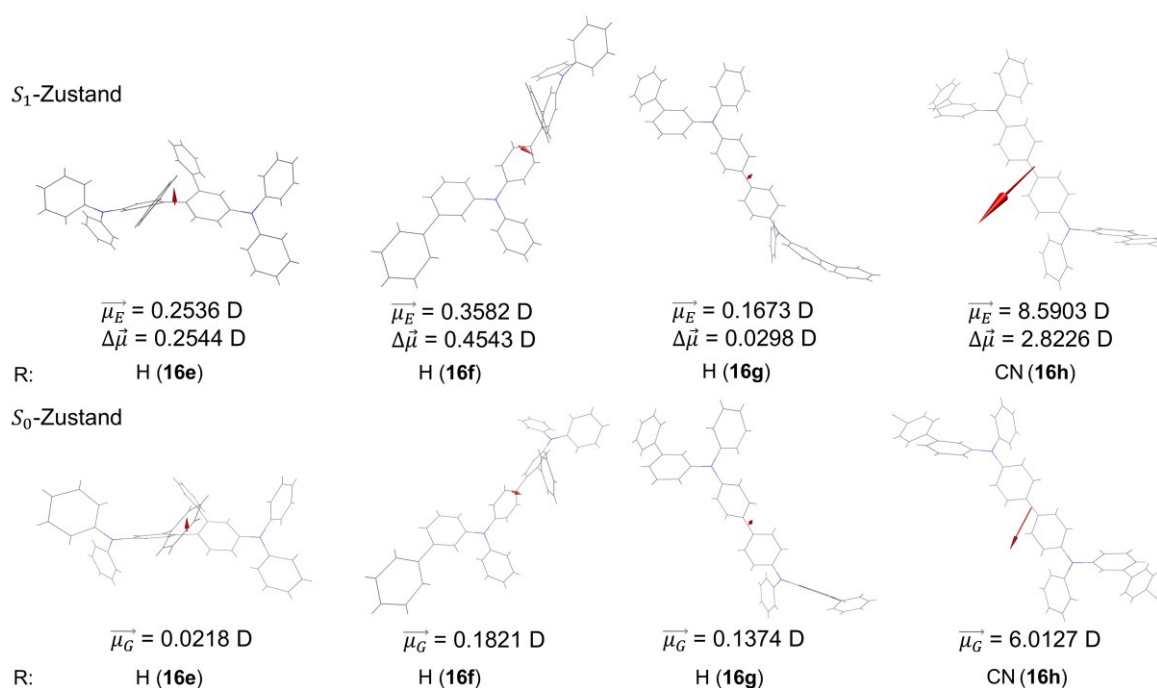


Abbildung 3-210: Grundzustandsdipolmomente $\vec{\mu}_G$, Dipolmomente der angeregten Zustände $\vec{\mu}_E$ und die berechneten Änderungen der Dipolmomente bei den S_0 - S_1 -Übergängen $\Delta\vec{\mu}$ der *sym-m*-(bTAA)₂ **16e–h** im Vergleich (Pfeil von positiver zu negativer Ladung, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

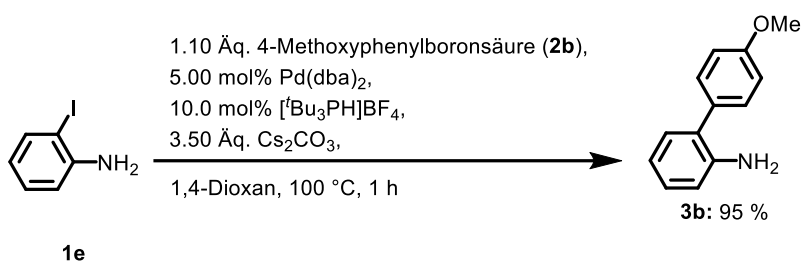
3.3.10 Symmetrisch-*N,N*-*ortho*-biaryl-substituierte Triarylamine (*sym-o*-bTAA) **17**

3.3.10.1 *Pseudo*-Vierkomponentensynthese von *sym-o*-bTAA **17**

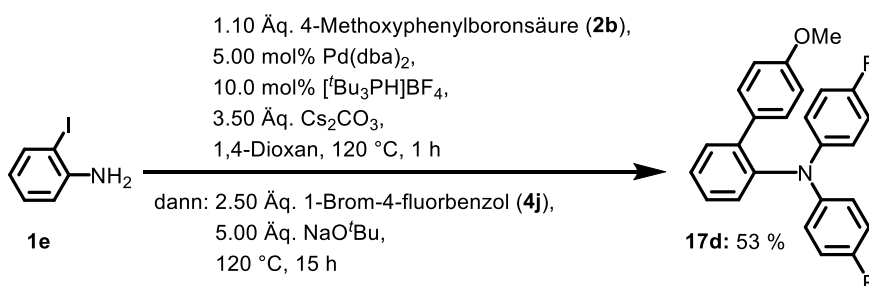
3.3.10.1.1 Optimierungsstudie der *Pseudo*-Vierkomponentensynthese von *sym-o*-bTAA **17**

Im weiteren Verlauf der synthetischen Arbeiten lag der Fokus auf der Entwicklung einer sequenziell palladiumkatalysierte MCR zur Darstellung von symmetrisch-*N,N*-*ortho*-biaryl-substituierte Triarylaminen (*sym-o*-bTAA) **17**, um neben der Vergrößerung des Substanzspektrums auch Zugang zu verdrehten Donor-Akzeptor-Systemen zu erhalten. Verschiedene Emitter, die eine thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF) zeigen, weisen verdrehte Donor-Akzeptor-Strukturen auf.^[413-414]

Für die Entwicklung der Synthese wurde zunächst das Biaryl **3b** über die *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion synthetisiert. Die Kupplung von 2-Iodanilin (**1e**) und 4-Methoxyphenylboronsäure (**2b**) diente dabei als Modellsystem. Ausgehend von den bereits optimierten Bedingungen für die *Suzuki*-Kreuzkupplung der *sym-p*-bTAA **7** gelang es das Biaryl **3b** mit einer Ausbeute von 95 % zu isolieren (Schema 3-51). Dieser Schritt kann damit als optimal angesehen werden.


 Schema 3-51: Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion zur Darstellung des Biaryls **3b**.

Die bisher optimierten Bedingungen für die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung der *sym-p*-bTAA **7** wurden anschließend zur Darstellung der *sym-o*-bTAA **17** verwendet. Die Zielverbindung **17d** galt hierbei als Modellsystem und ließ sich mit einer Ausbeute von 53 % gewinnen (Schema 3-52). Die Bedingungen des letzten Schritts der SBH-Sequenz sollten angesichts der moderaten Ausbeute für die Synthese der *sym-o*-bTAA **17** nachjustiert werden. Die sterische Hinderung des Zwischenprodukts könnte die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung limitieren, weshalb eine gezielte Optimierungsstudie zur Steigerung der Ausbeute sinnvoll erschien.


 Schema 3-52: Darstellung des *sym-o*-bTAA **17d** über die bereits etablierte SBH-Sequenz der *sym-p*-bTAA **7**.

Für die Optimierung ließ sich die ¹⁹F-NMR-Spektroskopie zur Reaktionsverfolgung nutzen. Die Tabelle 3-61 gibt einen Überblick über die chemischen Verschiebungen der relevanten Verbindungen.

 Tabelle 3-61: Chemische Verschiebungen der genannten Verbindungen im ¹⁹F-NMR-Spektrum.

Verbindung	Chemische Verschiebung δ
Trichlorfluormethan ^[a]	0.0
1-Brom-4-fluorbenzol (4j)	-115.6
Diarylamin 5e	-123.5
<i>sym-o</i> -bTAA 17d	-122.9

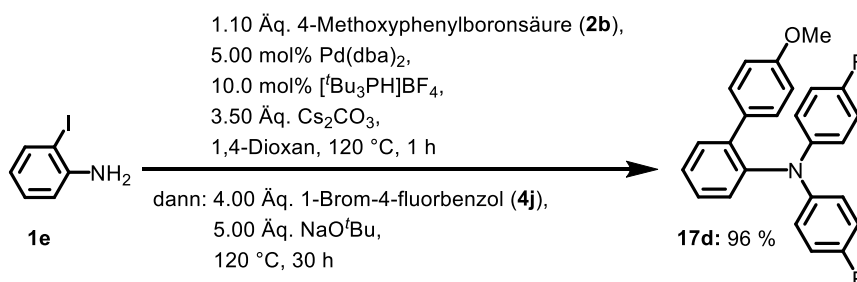
^[a] Referenz

Zunächst wurde die eingesetzte Menge an 1-Brom-4-fluorbenzol (**4j**) variiert. Die experimentellen Details zur Optimierung der eingesetzten Menge an 1-Brom-4-fluorbenzol (**4j**) sind in Tabelle 3-62 aufgelistet. Mit 4.00 Äquivalenten von **4e** wurde die höchste Ausbeute erzielt (Eintrag 3).

Tabelle 3-62: Experimentelle Details zur Optimierung der eingesetzten Mengen an 1-Brom-4-fluorbenzol (**4j**) für die Darstellung des *sym-o*-bTAA **17d** über die MCR (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).

Eintrag	1-Brom-4-fluorbenzol (4e) (Äq.)	¹⁹ F-Ausbeute (%)
1	2.50	53
2	3.00	74
3	4.00	80
4	5.00	39

Anschließend erfolgte die Optimierung hinsichtlich der Reaktionszeit. Mithilfe der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie war zu beobachten, dass eine Verdopplung der Reaktionszeit während der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung zu einer ¹⁹F-Ausbeute von 99 % führte. Das gewünschte *sym-o*-bTAA **17d** konnte schließlich unter diesen optimierten Reaktionsbedingungen mit einer Ausbeute von 96 % isoliert werden (Schema 3-53).



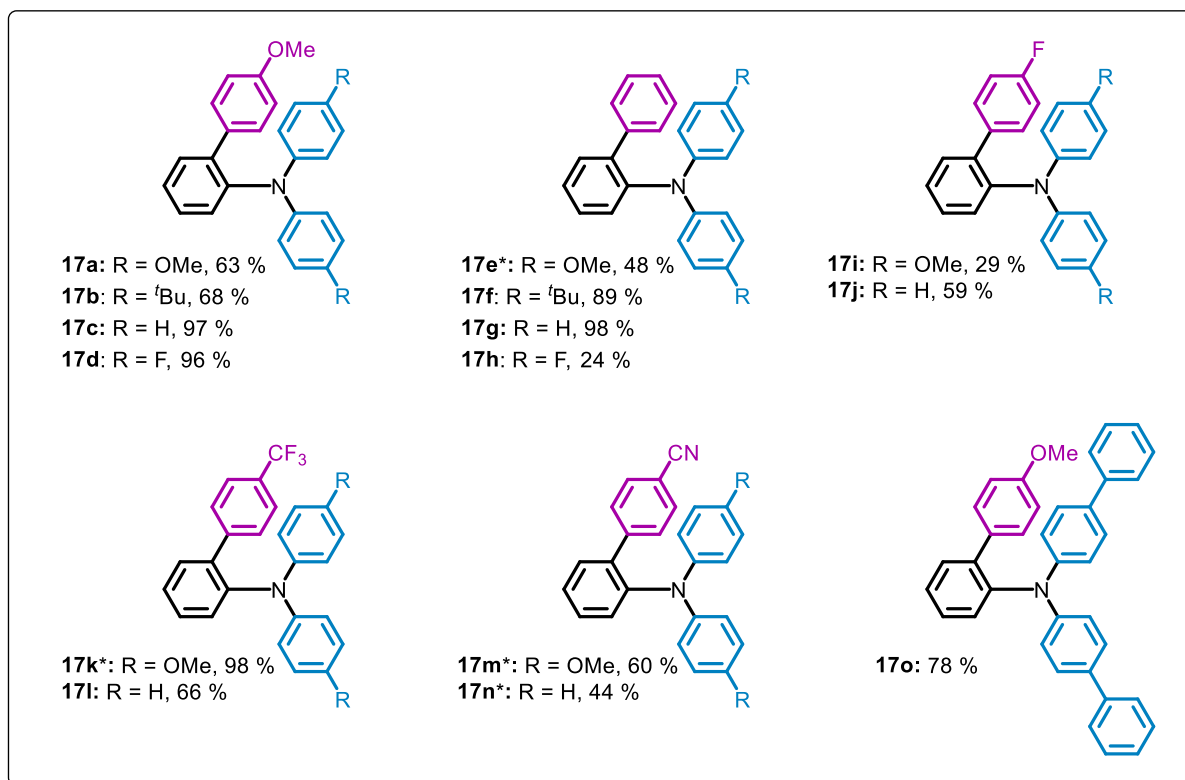
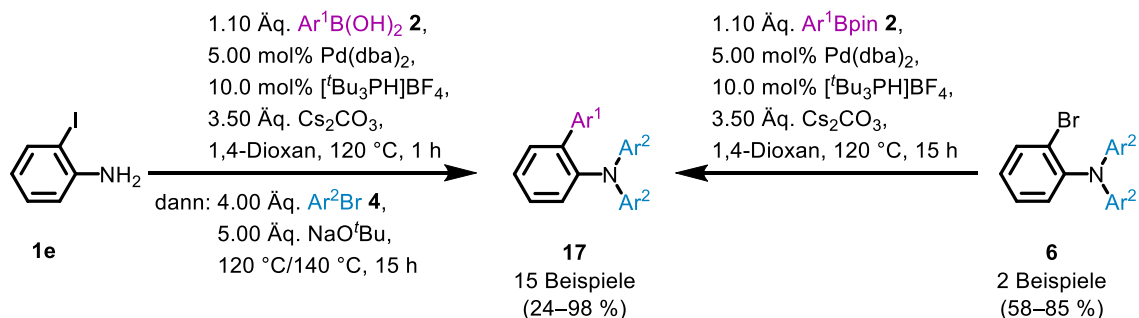
Schema 3-53: Optimierte Reaktionsbedingungen für die *Pseudo*-Vierkomponentensynthese von *sym-o*-bTAA **17d**.

3.3.10.1.2 Dargestellte *sym-o*-bTAA **17**

Die neuartige SBH-Sequenz sollte anschließend genutzt werden, um nach dem Baukastenprinzip eine umfassende Substanzbibliothek an *sym-o*-bTAA **17** zu erstellen. Dies ermöglicht zudem, den Einfluss der *ortho*-Substitution der Biaryleinheit auf die elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften der TAA zu untersuchen.

Mittels der optimierten Reaktionsbedingungen ließen sich elf Beispiele in Ausbeuten zwischen 24 und 98 % darstellen, von denen drei Derivate (**17a**, **17l** und **17o**) von *H. Schröder* im Rahmen seiner Bachelorarbeit synthetisiert wurden (Schema 3-54).^[415] Die Verbindungen **17f**

und **17h–j** waren jedoch nur zugänglich nachdem eine Anpassung der Reaktionstemperatur auf 140 °C für die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung erfolgte.

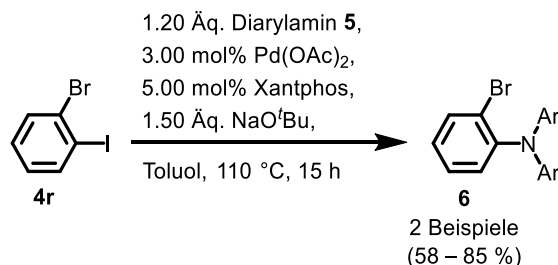


Schema 3-54: *Pseudo*-Vierkomponentensynthese von *sym-o*-bTAA **17** mit verschiedenen Arylsubstituenten (*Darstellung über eine zweistufige Synthese).

Die *Suzuki*-Kreuzkupplung toleriert Arylboronsäure(ester) mit elektronenschiebenden, neutralen (**17a–h** und **17o**) sowie elektronenziehenden Substituenten (**17i–n**). Der Einsatz des Arylboronsäureesters mit der stark elektronenschiebenden *N,N*-Dimethylaminogruppe **2a** führte zwar gemäß der massenspektroskopischen Untersuchung zu den gewünschten Produkten, jedoch waren diese nicht stabil, weshalb ihre Struktur nicht weiter aufgeklärt werden konnte. In der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung lassen sich durch die Variation des Arylbromids ebenfalls elektronenschiebende und neutrale Substituenten (**17a–c**, **17f–g**, **17i–j** und **17l**) sowie elektronenziehende Substituenten (**17d** und **17h**) einsetzen. Der Einsatz des Arylbromids mit der stark elektronenschiebenden *N,N*-Dimethylaminogruppe **4a** führt ebenfalls gemäß der massenspektroskopischen Untersuchung zu den gewünschten Produkten, jedoch

sind diese ebenfalls instabil. Arylbromide mit stärker elektronenziehenden CF_3 - und CN-Gruppen führen zu zahlreichen Nebenprodukten, sodass das Zielprodukt nicht isoliert werden konnte.

Tendenziell liegen die Ausbeuten der *sym-o*-bTAA **17** unter denen der *sym-p*-bTAA **7** und *sym-m*-bTAA **13**, was vermutlich auf die sterische Hinderung durch die *ortho*-Substitution zurückzuführen ist. Es gelang darüber hinaus, dass sterisch anspruchsvolle 4-Brombiphenyl (**4f**) über die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung in das System einzubauen, sodass die Verbindung **17o** isoliert werden konnte. Das heterocyclische 5-Brom-1-phenyl-1*H*-indol (**4u**) ließ sich jedoch nicht in der SBH-Sequenz zum gewünschten Produkt umsetzen. Die Verbindungen **17e**, **17k** und **17m–n** konnten ebenfalls nicht über die *Pseudo*-Vierkomponentenreaktion dargestellt werden, weshalb eine zweistufige Synthese durchgeführt wurde. In der ersten Stufe reagiert, analog zur zweistufigen Synthese der *sym-p*-bTAA **7** und *sym-m*-bTAA **13** (vgl. Kapitel 3.3.2 und Kapitel 3.3.7), 1-Brom-2-iodbenzol (**4s**) mit einem Diarylamin **5** in einer *Buchwald-Hartwig*-Aminierung zum *sym*-Br-TAA **6** gemäß literaturbekannten Reaktionsbedingungen (Schema 3-55).^[268] Das *sym*-Br-TAA-Zwischenprodukt **6** konnte nach Isolierung mit den etablierten Reaktionsbedingungen für die *Suzuki*-Kupplung unter Verwendung der entsprechenden Arylboronsäuren **2** zu den *sym-o*-TAA **17e**, **17k** und **17m–n** umgesetzt werden (Schema 3-54).



Schema 3-55: *Buchwald-Hartwig*-Aminierung zur Darstellung von *sym*-Br-TAA **6**.

Im Folgenden sollen die Strukturen der *sym-o*-bTAA **17** aufgeklärt sowie quantenchemisch analysiert und ihre photophysikalischen sowie elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden.

3.3.10.2 Strukturaufklärung der *sym-o*-bTAA **17**

Die Strukturen der *sym-o*-bTAA **17** ließen sich mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. HPLC mit nachgeschalteter hochaufgelöster Massenspektrometrie eindeutig charakterisieren. Alle *sym-o*-bTAA **17** zeigen aufgrund des gemeinsamen biarylsubstituierten TAA-Gerüsts ähnliche Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum. Eine exemplarische Auswertung der NMR-Spektren

erfolgt anhand der Verbindung **17d**. Zur Visualisierung der charakteristischen Signale ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in deuteriertem Aceton in Abbildung 3-211 dargestellt.

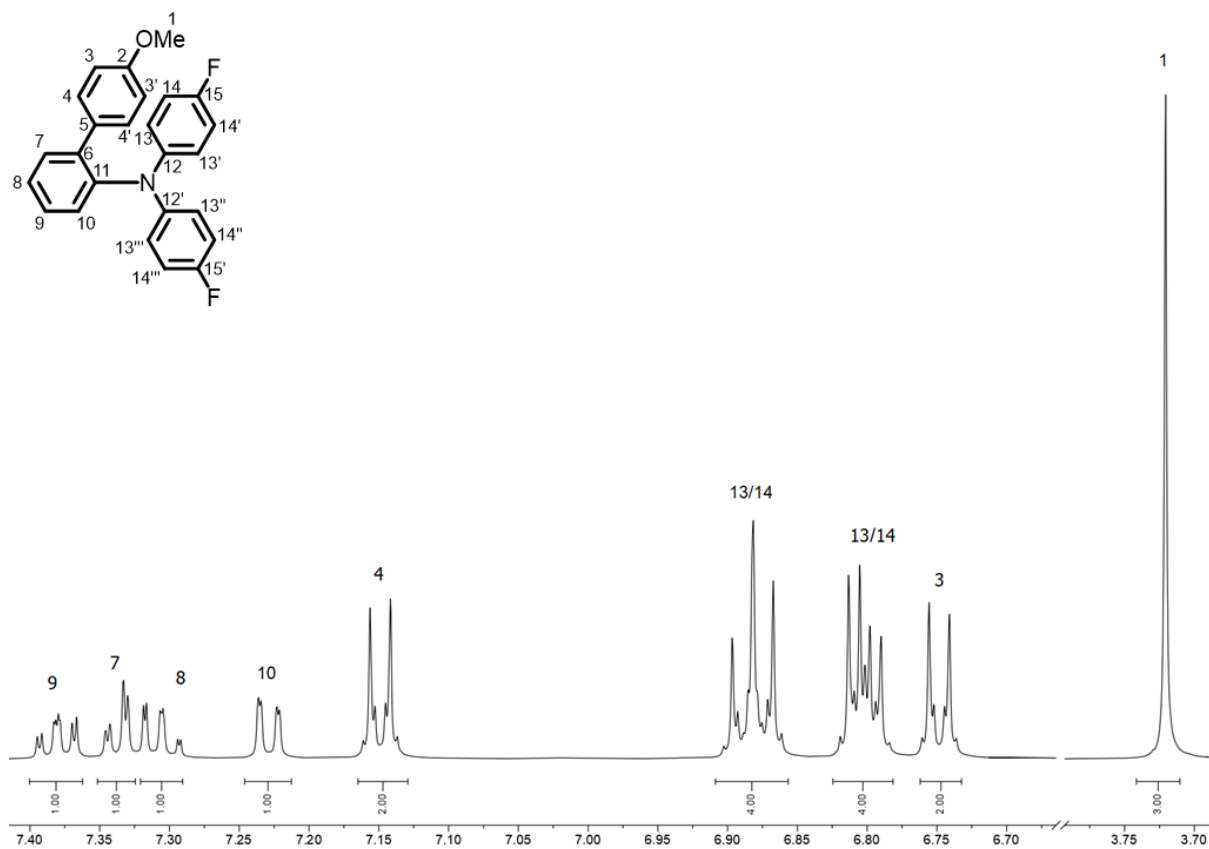


Abbildung 3-211: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **17d** (Aceton- d_6 , 600 MHz, 293 K).

Das Singulett im aliphatischen Bereich bei einer chemischen Verschiebung von δ 3.72 ist den Methylprotonen H^1 der Methoxygruppe zuzuordnen. Die anderen Signale liegen im aromatischen Bereich. Die Protonen H^3 und $\text{H}^{3'}$ sind chemisch, aber nicht magnetisch äquivalent, da sie über unterschiedliche Kopplungskonstanten zu den Wasserstoffkernen H^4 und $\text{H}^{4'}$ verfügen. Dies gilt ebenfalls für die Protonen H^{13} und H^{14} , sodass ein Spektrum höherer Ordnung resultiert. Die Multipletts zeigen einen für *para*-substituierte Aromaten charakteristischen Dacheffekt. Das hochfeldverschobene Multiplett bei δ 6.73-6.76 entspricht den beiden Protonen H^3 , wegen der Nähe zur abschirmenden Methoxygruppe. Die Multipletts bei δ 6.78-6.82 und δ 6.86-6.91 sind den Protonen H^{13} und H^{14} zuzuordnen, deren Signale aufgrund der Nähe zum abschirmenden Stickstoffatom oder Fluoratom hochfeldverschoben sind. Das Multiplett bei δ 7.13-7.17 lässt sich den beiden Protonen H^4 zusprechen. Das Signal bei δ 7.23 des Protons H^{10} ist wegen der Nähe zum Stickstoffatom hochfeldverschoben. Dieses Signal spaltet durch die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^9 und die $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^8 zu einem Dublett von Dublett auf. Das Dublett von Dublett bei δ 7.34 lässt sich dem Proton H^7 aufgrund der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^8 und der $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^9 zuordnen. Das Signal bei δ 7.38 des Wasserstoffkerns H^9 ist am weitesten

tieffeldverschoben und spaltet angesichts der beiden ${}^3J_{HH}$ -Kopplungen mit den Wasserstoffkernen H¹⁰ (${}^3J_{HH} = 7.9$ Hz) und H⁸ (${}^3J_{HH} = 7.0$ Hz) sowie der ${}^4J_{HH}$ -Kopplung (${}^4J_{HH} = 1.9$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H⁷ zu einem Dublett von Dublett von Dublett auf. Das übrige Dublett von Dublett von Dublett bei δ 7.31 lässt sich wegen der beiden ${}^3J_{HH}$ -Kopplungen mit H⁷ (${}^3J_{HH} = 7.7$ Hz) und H⁹ (${}^3J_{HH} = 7.0$ Hz) sowie der ${}^4J_{HH}$ -Kopplung mit H¹⁰ (${}^4J_{HH} = 1.3$ Hz) dem Proton H⁸ zuordnen.

Das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **17d** ist zur Veranschaulichung in Abbildung 3-212 dargestellt. Kohlenstoffkerne in Nachbarschaft zu einem Fluorkern zeigen eine Kopplung, da Fluor einen Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ besitzt und somit NMR aktiv ist. Infolgedessen erscheinen für die benachbarten Kohlenstoffkerne der Verbindung **17d** charakteristische Dubletts.

Im aliphatischen Bereich des Spektrums ist das charakteristische Signal des primären Kohlenstoffkerns C¹ der Methoxygruppe bei δ 55.5 zu erkennen.

Der aromatische Bereich zwischen δ 114.3 und δ 159.4 verfügt über vierzehn verschiedene Signale, die sich mithilfe des 135-DEPT-Spektrums als sechs quartäre und acht tertiäre Kohlenstoffsignale identifizieren lassen. Die Signale der quartären Kohlenstoffkerne sind tieffeldverschoben und weniger intensiv.

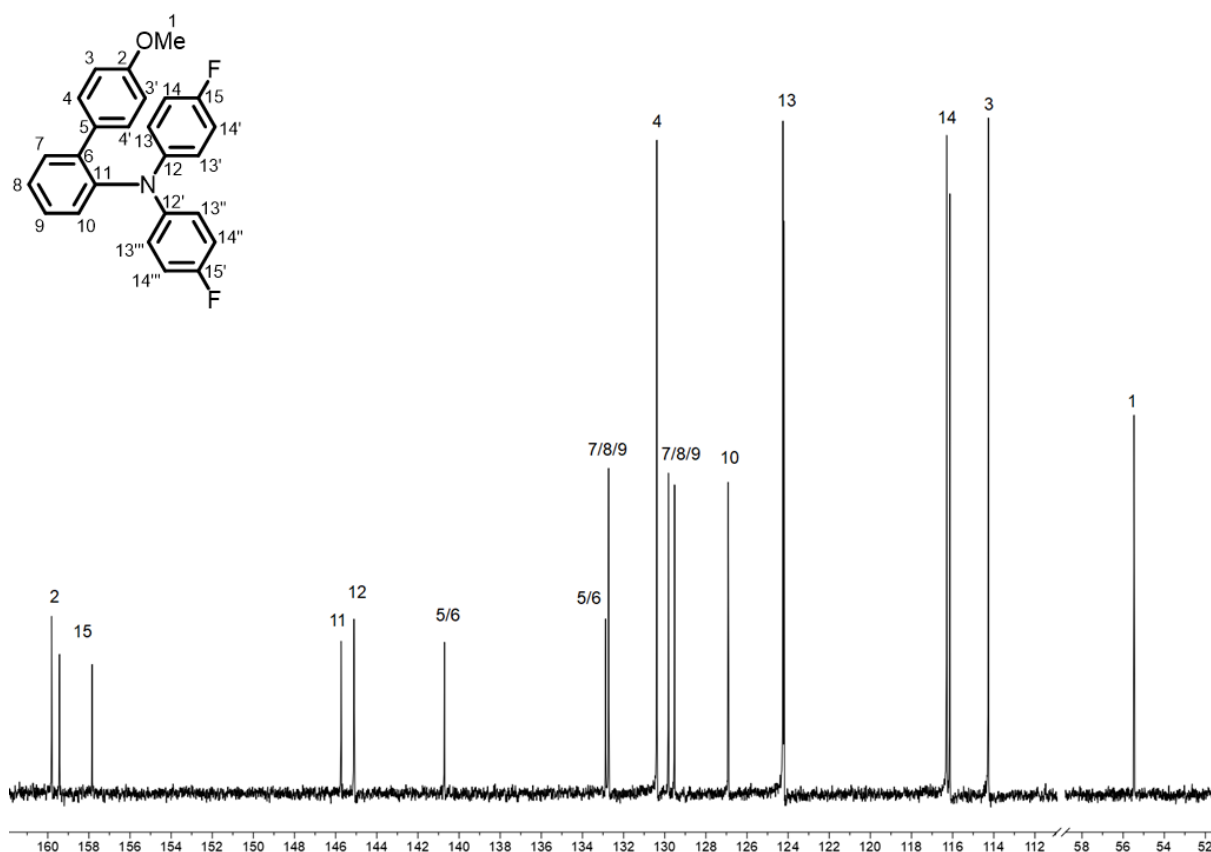


Abbildung 3-212: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **17d** (Aceton- d_6 , 75 MHz, 293 K).

Das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei δ 159.4 lässt sich dem quartären Kohlenstoffkern C² zusprechen, der in direkter Nachbarschaft (*ipso*) zum stark

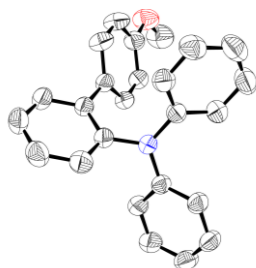
elektronegativen Sauerstoffatom liegt. Das Signal der quartären Kohlenstoffkerne C¹⁵ ist wegen der direkten Nähe zum Fluorkern tieffeldverschoben und spaltet aufgrund der ¹J_{CF}-Kopplung (¹J_{CF} = 297.6 Hz) zu einem Dublett bei δ 158.8 auf. Das Signal bei δ 145.7 des quartären Kohlenstoffkerns C¹¹ ist angesichts der direkten Nachbarschaft (*ipso*) zum elektronegativen Stickstoffatom ebenfalls tieffeldverschoben. Anhand der ⁴J_{CF}-Kopplung (⁴J_{CF} = 2.6 Hz) ist das Dublett bei δ 145.1 den quartären Kohlenstoffkernen C¹² zuzusprechen. Die Signale der quartären Kohlenstoffkerne C⁵ und C⁶ befinden sich bei δ 140.7 und δ 132.9. Die Kohlenstoffkerne C⁷, C⁸ und C⁹ weisen Signale bei δ 132.7, δ 129.8 und δ 129.5 auf und lassen sich nicht näher zuordnen. Das Signal bei δ 126.9 lässt sich dem Kohlenstoffkern C¹⁰ zuweisen, da dieses aufgrund der Nähe zum Stickstoffatom hochfeldverschoben ist. Den beiden Kohlenstoffkernen C⁴ ist das Signal bei δ 130.4 zuzusprechen, welches wegen der chemischen Äquivalenz eine stärkere Intensität zeigt. Das Signal mit einer stärkeren Intensität bei δ 114.3 lässt sich den beiden chemisch äquivalenten Kohlenstoffkernen C³ zuordnen, es ist aufgrund der Nachbarschaft zur abschirmenden Methoxygruppe deutlich hochfeldverschoben. Das Dublett bei δ 124.2 entspricht angesichts der ³J_{CF}-Kopplung (³J_{CF} = 8.1 Hz) den beiden Kohlenstoffkernen C¹³. Das Dublett der beiden Kohlenstoffkerne C¹⁴ befindet sich aufgrund der ²J_{CF}-Kopplung (²J_{CF} = 22.9 Hz) bei δ 116.2 und ist wegen der Nähe zum Fluoratom hochfeldverschoben.

EI-Spektren belegen darüber hinaus die zugehörige Struktur, da sich in den Spektren die entsprechenden Molpeaks sowie charakteristische Fragmente identifizieren lassen.

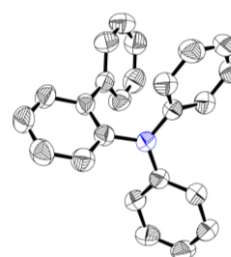
3.3.10.3 Kristallstrukturen der *sym-o*-bTAA **17**

Die molekularen Strukturen der *sym-o*-bTAA **17** ließen sich weiterführend mittels Röntgenkristallographie an Einkristallen ausgewählter Derivate aufklären. Insgesamt wurden vier Kristallstrukturen analysiert (Abbildung 3-213). Bei zwei der dargestellten Kristallstrukturen befinden sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Es präsentiert sich dabei ein einheitliches Bild für die untersuchten *ortho*-verknüpften TAA **17c**, **17g**, **17n** und **17m**. Zum Vergleich der Derivate und deren Substituenteneinflüsse wurden aus den erhaltenen Geometrien sowohl die Bindungslängen x und die C-N-C-Bindungswinkel β als auch die Torsionswinkel α bestimmt (Abbildung 3-214). Der C-N-C-Bindungswinkel β und der Torsionswinkel α der Arylgruppen bezüglich der N-C₃-Ebene können hierbei aufgrund der Verdrillung jeweils in drei bzw. vier verschiedene Winkel unterschieden werden. Es lassen sich zudem vier Bindungslängen x betrachten.

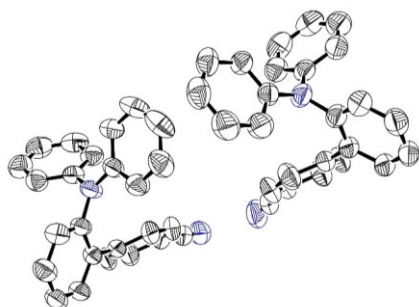
17c



17g



17n



17m

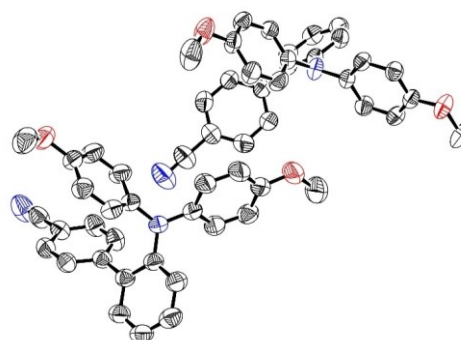
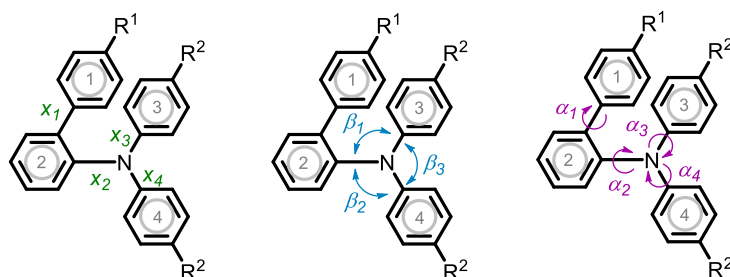


Abbildung 3-213: ORTEP^[416]-Darstellung der Kristallstrukturen ausgewählter *sym-o*-bTAA **17** jeweils in ihrer respektiven asymmetrischen Einheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt, wobei alle Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet sind.

Für den Vergleich sind in Tabelle 3-63 ebenfalls die literaturbekannten Bindungslängen x und Winkel β und α von *sym-p*-bTAA **7n** aufgelistet.^[417] Die Bindungslängen x_1 der unpolaren C-C-Bindungen der Biaryleneinheiten sind erwartungsgemäß mit 1.482 – 1.488 Å, im Gegensatz zu den C-N-Bindungen sowohl für die *para*- als auch für die *ortho*-Verbindungen länger, da stärker polarisierte Bindungen grundsätzlich kürzere Bindungslängen aufweisen sollten.^[418] Für die *ortho*-Verbindungen sind die C-N-Bindungslängen x_2 tendenziell länger als für die *para*-Verbindung **7n**. Diese sind zudem auch länger als die durchschnittliche Bindungslänge von 1.42 Å des einfachen TPA.^[419] Dies kann durch die sterische Abstoßung des terminalen Arylrings 1 der Biaryleinheit zum direkt an das Stickstoffatom angeknüpften Arylrings 3 erklärt werden. Hier kommt es nur bei einer *ortho*-Verknüpfung des TAA zu einer nennenswerten räumlichen Nähe. Dies kann ebenso zur Erklärung der um bis zu 39° vergrößerten Torsionswinkel α_1 für die *ortho*-Verbindungen gegenüber der *para*-verknüpften Referenzverbindung **7n** angeführt werden. Während bei **7n** nur eine geringe Verdrillung der beiden Arylringe 1 und 2 der Biaryleinheit mit einem Torsionswinkel α_1 von 23° auftritt, zeigen die *ortho*-Verbindungen mit Werten zwischen 49 und 62° eine deutlich ausgeprägtere Verdrillung. Die C-N-Bindungslängen x_3 und x_4 variieren für alle Verbindungen zwischen 1.432 – 1.407 Å. Einen Einfluss des unterschiedlichen Substitutionsmusters auf die Bindungslänge lässt sich nicht feststellen.


 Abbildung 3-214: Illustration der verschiedenen Bindungslängen x sowie Winkel β und α der *sym-o-bTAA* **17**.

Die C-N-C-Bindungswinkel β_1 , β_2 und β_3 liegen für alle Verbindungen zwischen 116 und 123° und befinden sich damit in einer ähnlichen Größenordnung zum C-N-C-Bindungswinkel des TPA mit 120°. [419] Für **7n** sind die Torsionswinkel α_2 , α_3 und α_4 mit Werten von 38 – 46° zwar in einem ähnlichen Größenverhältnis zueinander, jedoch im Gegensatz zum TPA, bei dem die Phenylgruppen einen einheitlichen Torsionswinkel α von 42° zur Ebene der N-C₃-Einheit aufweisen, leicht unterschiedlich verdrillt. [419] Die Arylresttorsionen der *ortho*-Verbindungen divergieren dagegen mit Winkeln zwischen 16 und 74° stärker. Dies lässt sich erneut durch die räumliche Nähe des terminalen Arylrings 1 der Biaryleinheit zum direkt an das Stickstoffatom angeknüpften Arylring 3 erklären. Durch die sterische Abstoßung sollte ebenso die stärkere Verdrillung des direkt an das Stickstoffatom angeknüpften Arylrings 3 mit dem Torsionswinkel α_3 folgen, was wiederum auch die Torsionswinkel α_2 und α_4 der benachbarten Arylringe 2 und 4 am Stickstoffatom durch die räumliche Nähe beeinflussen sollte. Zudem könnte die Verdrillung des terminalen Arylrings 1 der Biaryleinheit ebenso eine Auswirkung auf die Verdrillung des am Stickstoffatom angeknüpften Arylrings 2 der Biaryleinheit und somit zusätzlich auf den Torsionswinkel α_2 haben. Folglich nimmt nicht nur die Verdrillung der Biaryleinheit zu, sondern auch die Verdrillung der Arylreste am Stickstoffatom durch die Substitution in *ortho*-Position (**17c**, **17g**, **17n** und **17m**) im Vergleich zur *para*-Position (**7n**). Dies entspricht erneut den Erwartungen, da sterisch gehinderte Systeme zumeist ein höheres Maß an Verdrillung durch ihre räumliche Nähe aufweisen.

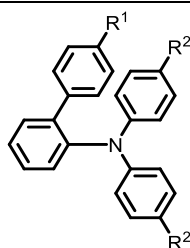
 Tabelle 3-63: Bindungslängen und Winkel aus den Kristallstrukturen der *sym-p*- und *sym-o-bTAA* **7** bzw. **17**.

Verbindung	R ¹	R ²	Bindungslänge x [Å]				Bindungswinkel β [°]			Torsionswinkel α [°]			
			x_1	x_2	x_3	x_4	β_1	β_2	β_3	α_1	α_2	α_3	α_4
7n ^[417]	H	H	1.486	1.421	1.420	1.414	119	119	121	23	46	38	39
17c	OMe	H	1.483	1.436	1.416	1.417	118	118	122	53	67	40	16
17g	H	H	1.486	1.433	1.423	1.411	120	117	123	56	59	33	34
17n	CN	H	1.482	1.436	1.429	1.406	116	122	121	56	72	25	41
			1.484	1.431	1.432	1.407	116	120	122	62	74	29	42
17m	CN	OMe	1.483	1.427	1.432	1.414	120	116	119	49	60	49	39
			1.488	1.421	1.427	1.427	119	118	119	57	59	62	27

3.3.10.4 Elektrochemische Eigenschaften der *sym-o*-bTAA 17

Der elektronische Grundzustand der synthetisierten *sym-o*-bTAA 17 ließ sich ebenfalls experimentell mittels cyclovoltammetrischer Messungen untersuchen. Der Fokus lag hierbei auf einen umfassenden Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften der *para*-substituierten *sym-o*-bTAA 17, um eine aussagekräftige Struktur-Eigenschafts-Beziehung zu erarbeiten, wie bereits in den vorherigen Kapiteln für die *sym-p*-bTAA 7 und *sym-m*-bTAA 13. Analog zu den *sym-m*-bTAA 13f–g, 13k–l, 13n und 13p–r lässt sich für die Verbindungen 17c, 17g, 17j, 17l und 17n zunächst im ersten anodischen Halbcyclus ein Spitzenpotential $E_{pa,2}$ von hoher Intensität zwischen 0.58 V und 0.70 V beobachten, welches der Bildung des Radikalkations entspricht (Abbildung 3-215, A). Gemäß der Literatur dimerisieren die Radikalkationen dieser Verbindungen vermutlich anschließend unter Protonenabspaltung^[252] und das entstehende Dimer oxidiert in zwei Schritten zum Dimerdikation, was zum überlagerten Signal höherer Intensität führt. Im kathodischen Halbcyclus zeigen sich schließlich zwei Potentiale, die der Reduktion zum Dimerradikalkation bei einem Spitzenpotential von $E_{pc,1}$ zwischen 0.46 V und 0.57 V und zum neutralen Dimer bei einem Spitzenpotential von $E_{pc,2}$ zwischen 0.23 V und 0.33 V entsprechen. Ab dem zweiten Cyclus bildet sich das Dimerradikalkation bei einem Spitzenpotential von $E_{pa,1}$ zwischen 0.24 V und 0.37 V, wobei die Intensität des Strompeaks mit jedem weiteren Cyclus zunimmt (Tabelle 3-64). In Abbildung 3-215 (B) ist dieses Verhalten exemplarisch für die ersten drei Messcyclen von 17j detailliert veranschaulicht.

Tabelle 3-64: Ausgewählte elektrochemische Eigenschaften (anodische und kathodische Spitzenpotentiale E_{pa} bzw. E_{pk} , erstes Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ des Monomers 17 sowie die ersten und zweiten Redoxpotentiale $E_{0,Dimer}^{0/+1}$ bzw. $E_{0,Dimer}^{+1/+2}$ des Dimers) der *sym-m*-bTAA 17 mit Dimerisierungsprozessen.



Verbindung	R ¹	R ²	$E_{pa,1}$ [V]	$E_{pa,2}$ [V]	$E_{pc,1}$ [V]	$E_{pc,2}$ [V]	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_{0,Dimer}^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_{0,Dimer}^{+1/+2}$ [V] ^[a]
17c	OMe	H	0.27	0.59	0.49	0.24	0.54	0.26	0.54
17g	H	H	0.27	0.58	0.46	0.24	0.52	0.26	0.52
17j	F	H	0.25	0.58	0.50	0.23	0.54	0.24	0.54
17l	CF ₃	H	0.33	0.65	0.55	0.30	0.60	0.32	0.60
17n	CN	H	0.37	0.70	0.57	0.33	0.63	0.35	0.63

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆], Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz-, Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp*)₂Fe]/[(Cp*)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V), Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei $\nu = 0.10$ V/s, 0.25 V/s, 0.50 V/s und 1.0 V/s mit $E_0 = \frac{(E_{pa} - E_{pc})}{2}$.

Für das Monomer lässt sich anhand der Spitzenpotentiale dennoch ein Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ zwischen 0.52 und 0.63 V abschätzen. Für das Dimer liegt das erste Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ im Bereich von 0.24 und 0.35 V, während das zweite Halbstufenpotential $E_0^{+1/+2}$ zwischen 0.25 und 0.63 V verortet werden kann (Tabelle 3-64).

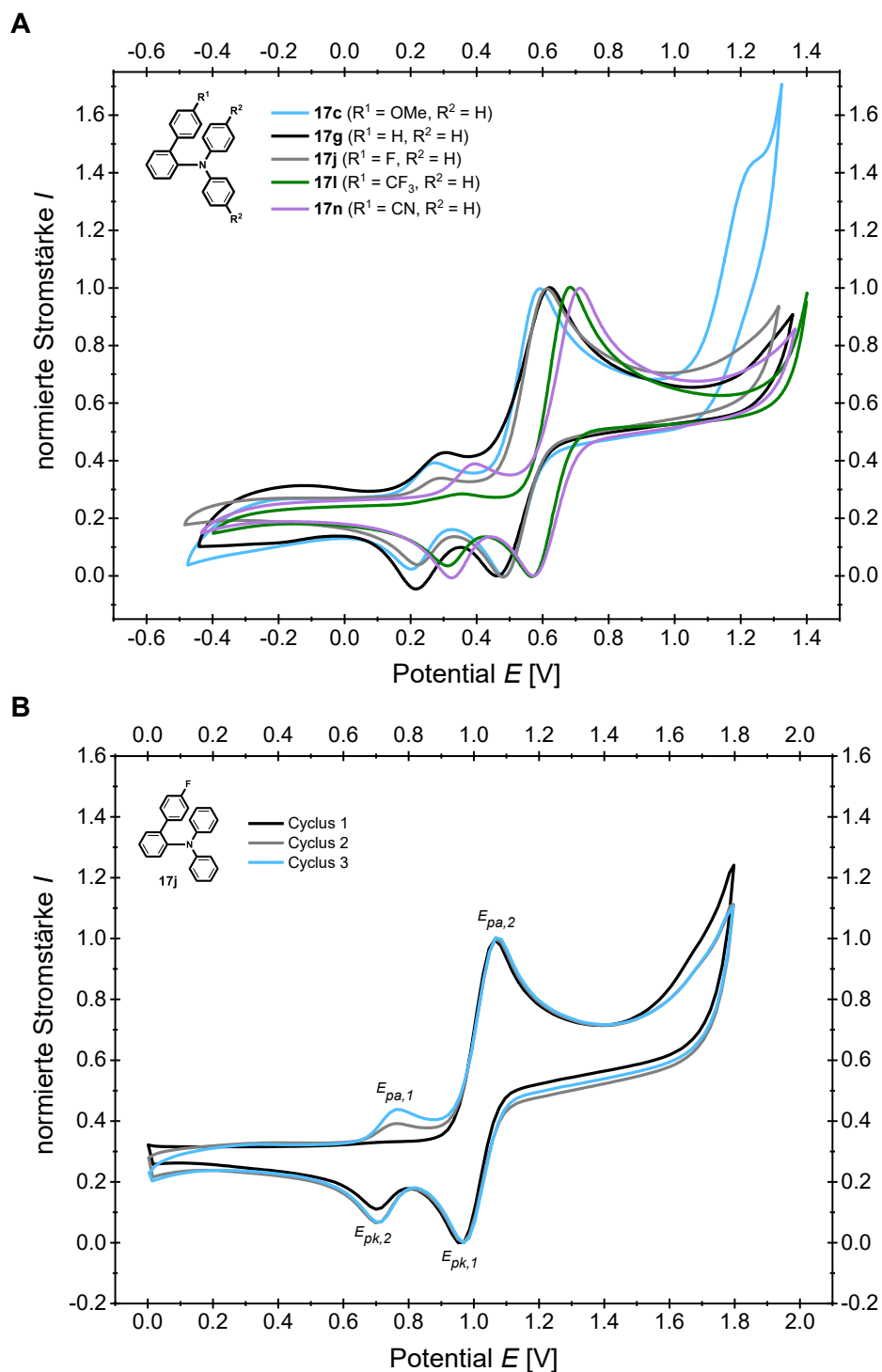


Abbildung 3-215: **(A)** Dimerisierungsprozesse in den Cyclovoltammogrammen der *sym-o*-bTAA **17c**, **17g**, **17j**, **17l** und **17n** mit einer unterschiedlich substituierten Biaryleinheit im Vergleich und **(B)** Cyclovoltammogramme der ersten drei Messcyclen von Verbindung **17j** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt $[\text{tBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 0.1 \text{ V/s}$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen $[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]/[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = -0.54 \text{ V}$ (vs. $[(\text{Cp})_2\text{Fe}]/[(\text{Cp})_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = 0.00 \text{ V}$)).

Im Vergleich zu den *sym-m*-bTAA **13** neigen nur Verbindungen mit zwei Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom zur Dimerisierung ($R^2 = H$) (Tabelle 3-64). Anders als bei den Verbindungen **13** findet die Dimerisierung daher vermutlich nur in *para*-Position zum Stickstoffatom an den Phenylsubstituenten statt, da keine Dimerisierungsprozesse für Verbindungen mit einem Substituenten an Position R^2 beobachtet werden können. Diese Vermutung lässt sich durch die quantenchemisch berechneten Spindichteverteilungen (uPBE1PBE/6-31+G**) der *sym-o*-bTAA **17c**, **17g** und **17n** untermauern, da die Spindichte überwiegend auf den beiden Phenylresten des TAA-Teils lokalisiert ist (Abbildung 3-216). Die Spindichte ist zudem an den Phenylsubstituenten in *para*-Position am höchsten, wodurch eine Dimerisierung an dieser Stelle am wahrscheinlichsten erscheint. Laut Literatur tritt die Dimerisierung von TPA ebenfalls ausschließlich in *para*-Stellung zum Stickstoffatom ein.^[75-76]

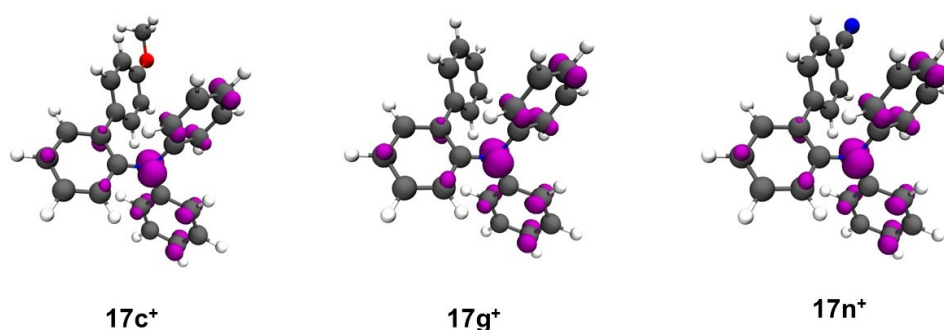


Abbildung 3-216: Spindichteverteilung der Radikalkationen **17c⁺**, **17g⁺** und **17n⁺** (uPBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.008 a.u.).

Für die Verbindungen **17a–b**, **17d–f**, **17h–i**, **17k**, **17m** und **17o** lässt sich eine solche Dimerisierung nicht beobachten, da ihre Cyclovoltammogramme jeweils reversible Redoxprozesse aufweisen (Abbildung 3-217). Die Dimerisierung wird vermutlich durch den Substituenten an Position R^2 verhindert. Die cyclovoltammetrisch bestimmten Messgrößen sowie die daraus abgeleitete Semichinonbildungskonstante K_{SEM} der *sym-o*-bTAA **17** ohne Dimerisierungsprozesse sind in Tabelle 3-65 aufgelistet. Die Cyclovoltammogramme zeigen innerhalb des lösungsmittelbedingten Messfensters bis zu zwei Redoxprozesse mit jeweils einem Ein-Elektronenübergang, welche die Bedingung der chemischen Reversibilität ($I_{pa}/I_{pk} = 1$) erfüllen. Alle gemessenen Redoxpotentiale wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Reversibilität untersucht (vgl. Kapitel 3.2.2). Demzufolge kann bei den untersuchten Redoxpotentialen neben einer chemischen auch von einer elektrochemischen Reversibilität (*Nernst*-Verhalten) ausgegangen werden. Die Verbindungen lassen sich analog zu den *sym-p*-bTAA **7** und den *sym-m*-bTAA **13** dem mehrstufigen Redoxsystem nach *Wurster*-Typ zuordnen.

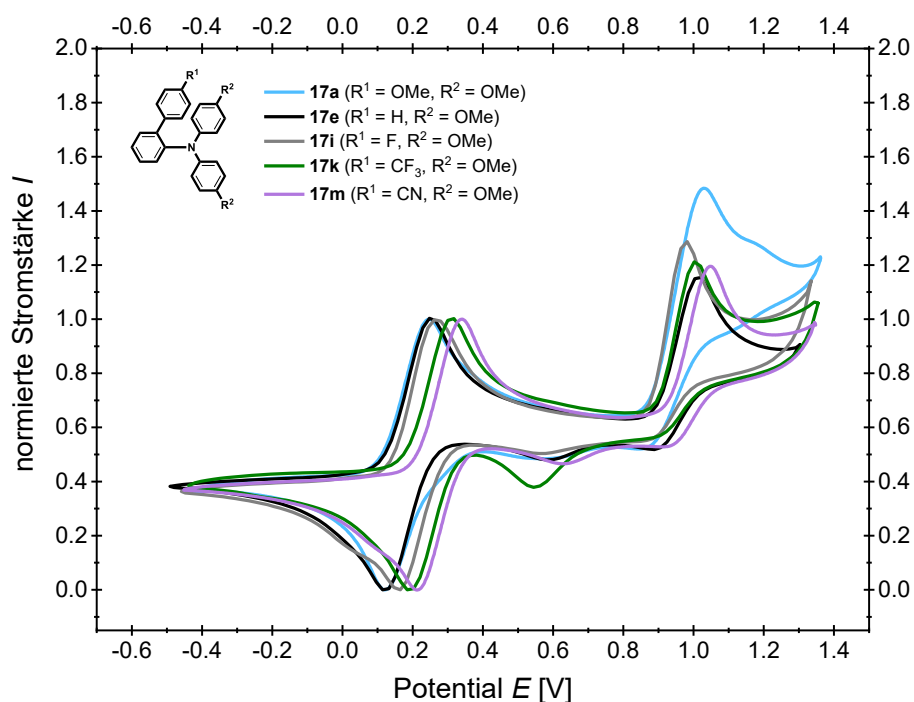


Abbildung 3-217: Normierte Cyclovoltammogramme der *sym-m*-bTAA **17a**, **17e**, **17i**, **17k** und **17m** mit einer unterschiedlich substituierten Biaryleinheit im Vergleich (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293\text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt $[\text{tBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 0.1\text{ V/s}$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen $[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]/[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = -0.54\text{ V}$ (vs. $[(\text{Cp})_2\text{Fe}]/[(\text{Cp})_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = 0.00\text{ V}$)).

Das erste Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ tritt hierbei zwischen 0.19 und 0.57 V auf und liegt damit in der Größenordnung wie die Werte der *sym-p*-bTAA **7** und *sym-m*-bTAA **13** mit vergleichbarem Substitutionsmuster (Tabelle 3-65). Für Verbindung **17a**, **17e**, **17i**, **17k** und **17m** erscheint ein zweites Redoxpotential zwischen 0.91 V und 0.97 V , das der Oxidation zum Dikation zugeordnet werden kann. Bei den übrigen Verbindungen ist die Zweitoxidation vermutlich stark anodisch verschoben und liegt daher außerhalb des Messbereichs in Dichlormethan. Die Potentialdifferenz zwischen dem ersten und zweiten Redoxprozess der *sym-o*-bTAA **17** entspricht in etwa den Werten der *sym-p*-bTAA **7** und *sym-m*-bTAA **13**, sodass auch die K_{SEM} -Werten vergleichbar sind. Sofern keine Dimerisierung erfolgt, bilden die *sym-o*-bTAA **17** demnach Radikalkationen mit einer ähnlichen Stabilität wie die der *sym-p*-bTAA **7** und *sym-m*-bTAA **13**.

Sowohl die Abbildung 3-217 als auch die in Tabelle 3-65 aufgelisteten cyclovoltammetrischen Messdaten veranschaulichen, dass die Lage des ersten Redoxpotentials $E_0^{0/+1}$ genauso wie bei den *sym-p*-bTAA **7** und *sym-m*-bTAA **13** von der elektronischen Natur der funktionellen Gruppen abhängt. Die Redoxpotentiale der Verbindungen verschieben sich umso weiter kathodisch, je stärker der elektronenschiebende Charakter des gebundenen Substituenten ausgeprägt ist. Mit zunehmendem Donorcharakter steigt die Elektronendichte des Systems, wodurch die positive Ladung des entstehenden Radikalkations besser stabilisiert wird. Dies erleichtert die Oxidation und führt zu niedrigeren Redoxpotentialen.^[334] Die Beziehung zwischen der Lage des ersten Redoxpotentials der *sym-o*-bTAA **17**, bei denen keine

Dimerisierung erfolgt, und dem elektronischen Charakter der Substituenten lässt sich somit quantitativ durch *Hammett*-Korrelationen beschreiben.

Tabelle 3-65: Ausgewählte elektrochemische Eigenschaften (erstes und zweites Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ bzw. $E_0^{+1/+2}$ sowie Semichinonbildungskonstante K_{SEM}) der *sym-o*-bTAA **17**.

Verbindung	R ¹	R ²	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]	K_{SEM} ^[b]
17a	OMe	OMe	0.19	0.96	$7.35 \cdot 10^{12}$
17b	OMe	^t Bu	0.36	- ^[c]	-
17d	OMe	F	0.57	- ^[c]	-
17e	H	OMe	0.20	0.96	$7.76 \cdot 10^{12}$
17f	H	^t Bu	0.39	- ^[c]	-
17h	H	F	0.57	- ^[c]	-
17i	F	OMe	0.22	0.91	$4.27 \cdot 10^{11}$
17k	CF ₃	OMe	0.25	0.96	$1.06 \cdot 10^{12}$
17m	CN	OMe	0.27	0.97	$9.00 \cdot 10^{11}$
17o	OMe	Ph	0.46	- ^[c]	-

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt [^tBu₄N][PF₆], Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz-, Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp^{*})₂Fe]/[(Cp^{*})₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V), Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei $v = 0.10$ V/s, 0.25 V/s, 0.50 V/s und 1.0 V/s mit $E_0 = \frac{(E_{pa} - E_{pc})}{2}$. ^[b] Semichinonbildungskonstante K_{SEM} . ^[c] Außerhalb des Messbereichs von CH₂Cl₂.

In der konsanguinen Reihe mit konstantem Substituenten in Position R¹ ist die Lage des ersten Redoxpotentials vom elektronischen Charakter des Substituenten in Position R² abhängig (Abbildung 3-218). Allerdings ist eine quantitative Korrelation nur für den Methoxysubstituenten in Position R¹ möglich, da aufgrund der Dimerisierungsprozesse nicht genügend Messwerte für weitere Auswertungen zur Verfügung stehen. Die Auftragung der experimentell bestimmten Werte gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I zeigt, dass die beste Korrelation mit dem ursprünglichen *Hammett*-Parameter σ_p erhalten wird (Tabelle 3-66).^[203] Daraus lässt sich schließen, dass sowohl induktive Effekte als auch Resonanzeffekte des Substituenten ($\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$) in Position R² die Lage des Redoxpotentials beeinflussen.

Tabelle 3-66: Übersicht über die Korrelationskoeffizienten aus den Auftragungen der experimentell bestimmten ersten Redoxpotentiale der *sym-o*-bTAA **17** mit Methoxysubstituent in Position R¹ gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (der höchste r^2 -Wert ist grau markiert).

R ¹	$r_{\sigma_p}^2$	$r_{\sigma_p^-}^2$	$r_{\sigma_p^+}^2$	$r_{\sigma_R}^2$	$r_{\sigma_I}^2$
OMe	0.927	0.806	0.896	0.201	0.088

Die Auftragung der ersten Redoxpotentiale gegen die Parameter des induktiven Effekts σ_I und des Resonanzeffekts σ_R ermöglicht eine Aussage darüber, welcher dieser Effekte die Lage des Redoxpotentials dominiert. Für die konsanguine Reihe mit konstantem Methoxyrest in Position R¹ führt der Parameter σ_R zur besseren Korrelation (Tabelle 3-66), was auf einen stärkeren Einfluss des Resonanzeffekts hinweist.

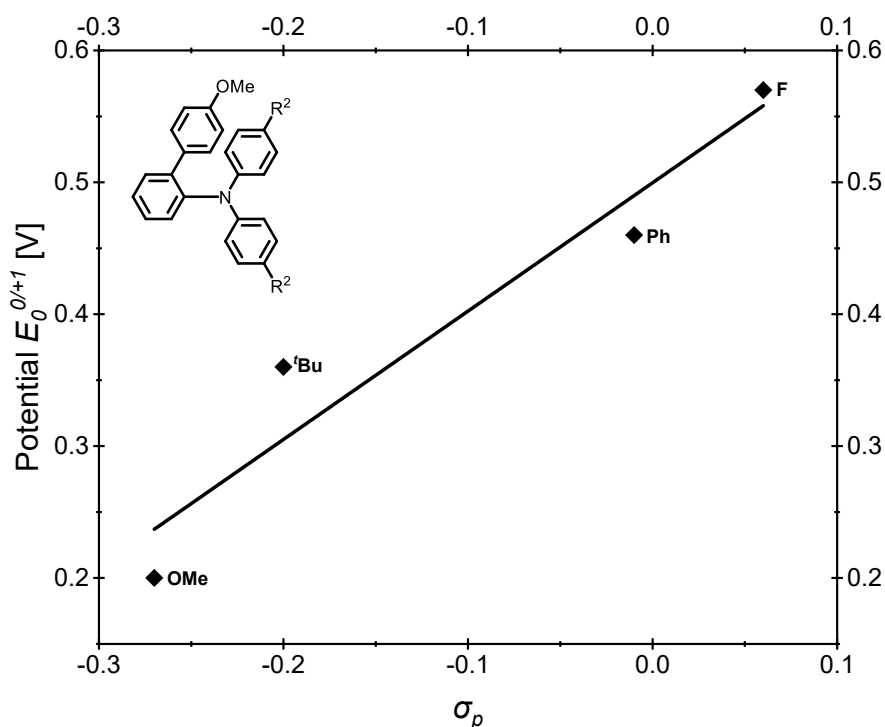


Abbildung 3-218: Korrelation der ersten Redoxpotentiale der *sym-o*-bTAA **17a–b**, **17d** und **17o** mit dem Substituentenparameter σ_p ^[203] mit Methoxysubstituent in Position R¹ ($E_0^{0/+1} = 0.973 \text{ V} \cdot \sigma_p + 0.500 \text{ V}$, $r^2 = 0.927$).

Die konsanguine Reihe mit konstanten Substituenten an Position R² zeigt ebenfalls eine lineare Abhängigkeit zwischen der Lage des ersten Redoxpotentials und dem elektronischen Charakter des Substituenten in Position R¹ (Abbildung 3-219). Auch hier ist lediglich eine Korrelation für den Methoxysubstituenten in Position R² möglich, da die Dimerisierungsprozesse die Verfügbarkeit ausreichender Daten für weitere Korrelationen einschränken. Die Auftragung der experimentell bestimmten Werte gegen die *Hammlett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergibt auch für den *Hammlett*-Parameter σ_p die höchste Korrelation (Tabelle 3-67).^[203]

Tabelle 3-67: Übersicht über die Korrelationskoeffizienten aus den Auftragungen der experimentell bestimmten ersten Redoxpotentiale der *sym-o*-bTAA **17** mit Methoxysubstituent in Position R¹ gegen die *Hammlett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (der höchste r^2 -Wert ist grau markiert).

R ²	$r_{\sigma_p}^2$	$r_{\sigma_p^-}^2$	$r_{\sigma_p^+}^2$	$r_{\sigma_R}^2$	$r_{\sigma_I}^2$
OMe	0.960	0.944	0.832	0.540	0.492

Genauso wie bei den *sym-m*-bTAA **13** ist demnach anzunehmen, dass induktive Effekte und Resonanzeffekte des Substituenten ($\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$) in Position R¹ den ersten Redoxprozess beeinflussen. Zudem resultiert die Betrachtung des reinen induktiven Effekts mit σ_I , so wie bei

der konsanguinen Reihe mit konstantem R^1 , in etwas niedrigeren Korrelationskoeffizienten als die des reinen Resonanzeffektes mit σ_R (Tabelle 3-67). Der Resonanzeffekt beeinflusst dementsprechend das erste Redoxpotential stärker.

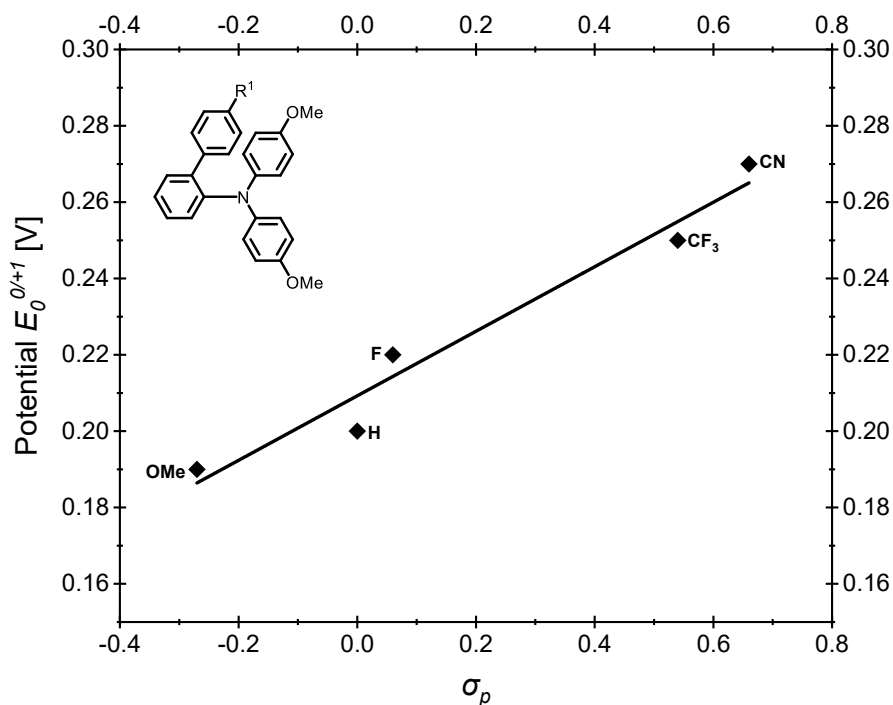


Abbildung 3-219: Korrelation der ersten Redoxpotentiale der *sym-o*-bTAA **17a**, **17e**, **17i**, **17k** und **17m** mit dem Substituentenparameter σ_p ^[203] mit Methoxysubstituent in Position R^2 ($E_0^{0/+1} = 0.085 \text{ V} \cdot \sigma_p + 0.209 \text{ V}$, $r^2 = 0.960$).

Die Korrelationsgleichungen der beiden zweidimensionalen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (Abbildung 3-218 und Abbildung 3-219) illustrieren, dass der Substituent in Position R^2 die Lage des ersten Redoxpotentials der *sym-o*-bTAA **17** stärker beeinflusst, da die Steigung ρ einen deutlich höheren Betrag aufweist. Dieser verstärkte Einfluss lässt sich vermutlich auch durch die geringere Distanz des Substituenten in Position R^2 zum Redoxzentrum im Vergleich zu R^1 begründen. Des Weiteren zeigt auch ein Vergleich der Steigungen ρ der Korrelationen gegen σ_R in Abhängigkeit der Substituenten R^1 ($\rho = 0.076$) und R^2 ($\rho = 0.355$), dass bei Variation von R^2 der Resonanzeffekt stärker ausgeprägt ist. Der Substituent in Position R^2 ist demgemäß intensiver in das konjugierte π -Elektronensystem eingebunden. Diese Annahme wird auch durch die quantenchemisch berechneten Spindichteverteilungen (uPBE1PBE/6-31+G**) bestätigt, da die Spindichte vorwiegend im TAA-Teil lokalisiert ist (Abbildung 3-216). Analog zu den *sym-m*-bTAA **13** zeigen die quantenchemisch berechneten Spindichteverteilungen auch, dass der Substituent in Position R^1 des Biarylteils, anders als bei den *sym-p*-bTAA **7**, kaum zur Stabilisierung der positiven Ladung beiträgt, selbst wenn es sich um einen Donor handelt (Abbildung 3-216). Dies könnte erklären, weshalb die Korrelation mit dem *Hammlett*-Parameter σ_p^+ für die konsanguine Reihe

mit konstantem Methoxyrest an R² im Gegensatz zu den *sym-p*-bTAA **7** nicht zur besten Korrelation führt (Tabelle 3-67).

Die zweidimensionalen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (Abbildung 3-218 und Abbildung 3-219) ermöglichen, genauso wie die der *sym-p*-bTAA **7** und *sym-m*-bTAA **13**, wegen der hervorragenden Korrelationskoeffizienten ($r^2 = 0.927$ und $r^2 = 0.960$) eine schnelle und empirische Vorhersage der ersten Redoxpotentiale der *sym-o*-bTAA **17** in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster in Position R¹ und R².

Das zuvor verwendete Vorhersagemodell, das auf Substituentenparametern^[203] basiert, kann analog zu der Betrachtung der *sym-p*-bTAA **7** und *sym-m*-bTAA **13** auch durch Modelle ergänzt werden, die quantenchemische Berechnungen einbeziehen, um die Vorhersagegenauigkeit weiter zu verbessern. Die Auftragung der DFT-berechneten HOMO-Energien gegen die experimentell bestimmten Redoxpotentiale der *sym-o*-bTAA **17** mit Methoxysubstituenten ergibt auch eine gute Korrelation mit einem Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0.998$ (Abbildung 3-220). Diese Beziehung stellt eine alternative bzw. ergänzende Methode zu den zuvor gezeigten Korrelationen dar und könnte ebenfalls ein rationales Design maßgeschneiderter *sym-o*-bTAA **17** mit gezielt variierbaren elektrochemischen Eigenschaften eröffnen.

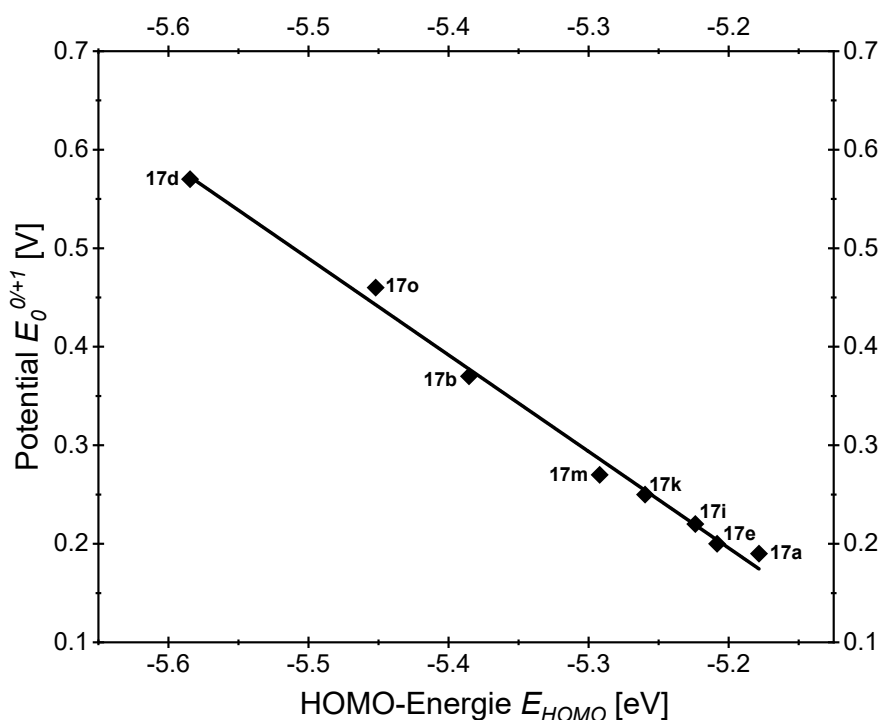


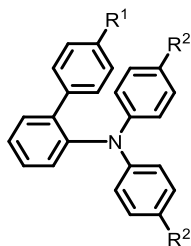
Abbildung 3-220: Korrelation der ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ mit den quantenchemisch berechneten HOMO-Energien E_{HOMO} der *sym-o*-bTAA **17** mit Methoxysubstituenten (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, $E_0^{0/+1} = -0.956 \text{ V/eV} \cdot E_{HOMO} - 4.775 \text{ V}$, $r^2 = 0.998$).

3.3.10.5 Photophysikalische Eigenschaften der *sym-o*-bTAA **17**

3.3.10.5.1 Stationäre Spektroskopie der *sym-o*-bTAA **17**

Neben dem Grundzustand der synthetisierten *sym-o*-bTAA **17** sollten, genauso wie für die *sym-p*-bTAA **7** und *sym-m*-bTAA **13**, die angeregten Zustände mittels stationärer UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie aufgedeckt werden. Es ließen sich die jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die damit verbundenen molaren Absorptionskoeffizienten ε , die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ sowie die absolute Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F ermitteln (Tabelle 3-68).

Alle *sym-o*-bTAA **17** weisen in Dichlormethan mindestens zwei Absorptionsmaxima im UV-Bereich der entsprechenden Absorptionsspektren zwischen 232 und 269 nm sowie zwischen 295 und 338 nm auf. Die Lösungen erscheinen entsprechend farblos, da oberhalb von 380 nm keine weiteren Absorptionen auftreten. Die molaren Absorptionskoeffizienten ε befinden sich im Bereich von 16500 bis 43200 M⁻¹ cm⁻¹. Abgesehen von den Verbindungen **17b**, **17f**, **17i-j** und **17o** zeigen alle Verbindungen darüber hinaus eine kleine Schulter zwischen 344 und 388 nm mit molaren Absorptionskoeffizienten ε von 1000 bis 2900 M⁻¹ cm⁻¹. Diese Schulter ist teilweise kaum sichtbar und lässt sich oft nur daran erkennen, dass das Spektrum nach dem längstwelligsten Absorptionsmaximum nicht steil auf die Basislinie zurückfällt. Am deutlichsten ist die Schulter bei akzeptorsubstituierten Verbindungen erkennbar, da sie weiter bathochrom verschoben ist und somit weniger mit der Absorptionsbande überlagert. Für die Derivate **17b**, **17f** sowie **17i-j** ließ sich, analog zu den *sym-m*-bTAA **13**, das experimentelle Absorptionsspektrum mithilfe überlagerter Gaußfunktionen simulieren und die längstwellige Schulter bestimmen (vgl. Abbildung 3-147, Kapitel 3.3.6.4). Die Normierung der Spektren erfolgte dennoch für alle *sym-o*-bTAA **17** einheitlich auf das vorgelagerte Absorptionsmaximum, da die längstwellige Absorptionsschulter experimentell nicht eindeutig abgeleitet werden konnte. Bei der Schulter kann es sich, genauso wie bei den *sym-m*-bTAA **13**, um den HOMO→LUMO-Übergang handeln, dessen Maximum sich aufgrund der geringen Intensität und Überlagerung mit der vorgelagerten Bande nur näherungsweise abschätzen lässt. Unter dieser Annahme stellt die Schulter den tatsächlichen längstwelligsten Übergang dar, der am Beispiel des unsubstituierten Derivats **17g** im Vergleich zum *sym-p*-bTAA **7n** bathochrom und zum *sym-m*-bTAA **13k** leicht hypsochrom verschoben ist (Abbildung 3-221). Der Vergleich weiterer *para*-, *meta*- und *ortho*-Isomere mit jeweils analogem Substitutionsmuster zeigt ein ähnliches Verhalten, da die längstwellige Absorption der *para*-Verbindungen deutlich hypsochrom verschoben ist, während sich bei den *meta*- und *ortho*-Derivaten die Lage der längstwelligen Absorption bei ähnlicher Wellenlänge befindet. Das Substitutionsmuster an R¹ und R² beeinflusst dabei die Absorption und somit die Lage der längstwelligen Schulter.

Tabelle 3-68: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ und im Festkörper $\lambda_{max,Em(s)}$ mit absoluten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) der *sym-o*-bTAA **17**.


Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c] / $\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]	$\lambda_{max,Em(s)}$ [nm] ^[e] (Φ_F) ^[f]
17a	OMe	OMe	262 (20500), 307 (23000), 362 (sh, 2400)	434 (0.08)/4600	391 (0.02)
17b	OMe	^t Bu	257 (21200), 305 (29700), 353 (sh, 8400) ^[g]	418 (0.11)/8800 (4400) ^[h]	394 (0.06)
17c	OMe	H	262 (18600), 301 (23500), 344 (sh, 2300)	400 (0.12)/4100	387 (0.06)
17d	OMe	F	262 (20400), 299 (24400), 350 (sh, 2200)	394 (0.03)/3200	386 (0.04)
17e	H	OMe	239 (20500), 306 (22500), 363 (sh, 2400)	454 (0.13)/5500	412 (0.06)
17f	H	^t Bu	233 (19000), 304 (24000), 350 (sh, 4300) ^[g]	427 (0.21)/9500 (5200) ^[h]	413 (0.07)
17g	H	H	238 (18100), 302 (20800), 346 (sh, 1000)	408 (0.11)/4400	410 (0.05)
17h	H	F	236 (16500), 298 (18700), 351 (sh, 1800)	412 (0.05)/4200	437 (0.05)
17i	F	OMe	232 (19400), 305 (19800), 365 (sh, 2700) ^[g]	448 (0.13)/8900 (7800) ^[h]	413 (0.02)
17j	F	H	235 (17200), 302 (21500), 341 (sh, 3000) ^[g]	412 (0.11)/8900 (5100) ^[h]	396 (0.07)
17k	CF ₃	OMe	266 (50000), 304 (17500), 367 (sh, 2300)	501 (0.20)/7300	485 (0.32)
17l	CF ₃	H	235 (20600), 302 (20900), 359 (sh, 1900)	442 (0.08)/5100	433 (0.08)
17m	CN	OMe	269 (27500), 307 (19000), 388 (sh, 2100)	546 (0.16)/7500	486 (0.26)
17n	CN	H	260 (26200), 295 (20700), 354 (sh, 2900)	478 (0.45)/7300	423 (0.16)
17o	OMe	Ph	246 (35800), 338 (43200)	402 (0.55)/4700	412 (0.15)

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$. ^[e] Aufgenommen bei $T = 293$ K. ^[f] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen bei $T = 293$ K. ^[g] Aus den experimentellen Daten mit Gaußfunktion approximierter längstwelliger Übergang $\lambda_{Abs,approx}$. ^[h] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{s,approx}$ berechnet mit dem approximierten längstwelligem Übergang $\lambda_{Abs,approx}$.

In Abhängigkeit vom Substituenten decken die *sym-o*-bTAA **17** darüber hinaus bei photonischer Anregung mit Maxima in ihren Fluoreszenzspektren zwischen 394 und 546 nm den blauen bis gelben Spektralbereich ab. Alle Verbindungen emittieren zudem im festen Zustand mit Emissionsmaxima zwischen 281 und 486 nm. Die Emissionsmaxima in Dichlormethan sind im Gegensatz zu denen der *sym-p*-bTAA **7** leicht bathochrom und zu denen der *sym-m*-bTAA **13** leicht hypsochrom verschoben (Abbildung 3-221). Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute der *sym-o*-bTAA **17** erreicht Werte bis zu 55 % in Dichlormethan und 26 % im Festkörper und liegt damit niedriger als die der *sym-p*-bTAA **7** aber höher als die der *sym-m*-bTAA **13** (Tabelle 3-68). Das Emissionsmaximum in Lösung lässt sich durch die elektronische Natur der Substituenten sowohl in der *para*-Position R¹ als auch R² der Arylringe einstellen.

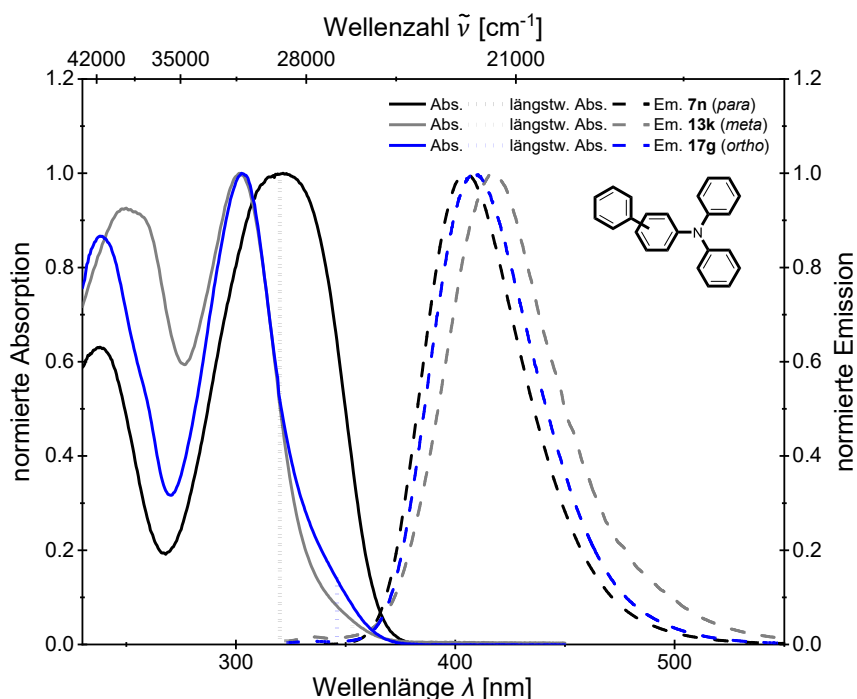


Abbildung 3-221: Vergleich der normierten Absorptions- (Normierung auf längstwelliges Maximum, aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (Spektrum = durchgezogene Linien, längstwellige Absorption = Punkte)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) der unsubstituierten *sym-p*-bTAA **7n**, *sym-m*-bTAA **13k** und *sym-o*-bTAA **17g**.

Im Folgenden soll zunächst die Abhängigkeit der elektronischen Effekte in den konsanguinen Reihen mit konstantem Substituenten in Position R^1 und variierenden Substituenten in Position R^2 der *sym-o*-bTAA **17** detailliert herausgearbeitet werden (Abbildung 3-222). Der Substituent in Position R^2 beeinflusst die Lage der längstwelligen Absorptionsschulter, wodurch sich das Maximum mit abnehmendem Donorcharakter leicht hypsochrom von 362 (**17a**) nach 350 nm (**17d**) verschiebt. Im Gegensatz zu den *sym-p*-bTAA **7** lässt sich genauso wie für die *sym-m*-bTAA **13** eine Korrelation der experimentell bestimmten Absorptionsmaxima mit den *Hammett*-Parametern σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I herstellen. Die beste Übereinstimmung wurde dabei mit dem Substituentenparameter σ_p^+ erzielt (Tabelle 3-69). Dieses Ergebnis deutet auf eine Stabilisierung durch Mesomerieeffekte elektronenschiebender Gruppen hin, welche die energetische Annäherung von HOMO und LUMO fördern. Mit abnehmendem Donorcharakter des Substituenten an R^2 verschiebt sich die längstwellige Schulter leicht hypsochrom, was zu einer positiven Korrelation führt, bei der die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^+ , zunimmt (Abbildung 3-223). Die Korrelation konnte jedoch nur mithilfe der simulierten längstwelligen Absorption der Verbindungen **17b** und **17f** aufgestellt werden. Andernfalls würde die Auswertung aufgrund zu weniger Daten zu keiner akzeptablen Korrelation führen. Insgesamt standen bei den konsanguinen Reihen mit konstantem Substituenten an R^1 jeweils lediglich vier Messwerte zur Verfügung (Abbildung 3-223), da anders als bei den *sym-p*-bTAA **7** und *sym-m*-bTAA **13**, die Derivate mit starkem Dimethylaminodonor an R^2 nicht synthetisiert werden konnten. Die Aussagekraft der

Korrelation ist daher eingeschränkt und sollte durch zusätzliche Daten erweitert werden, um die Verlässlichkeit zu erhöhen.

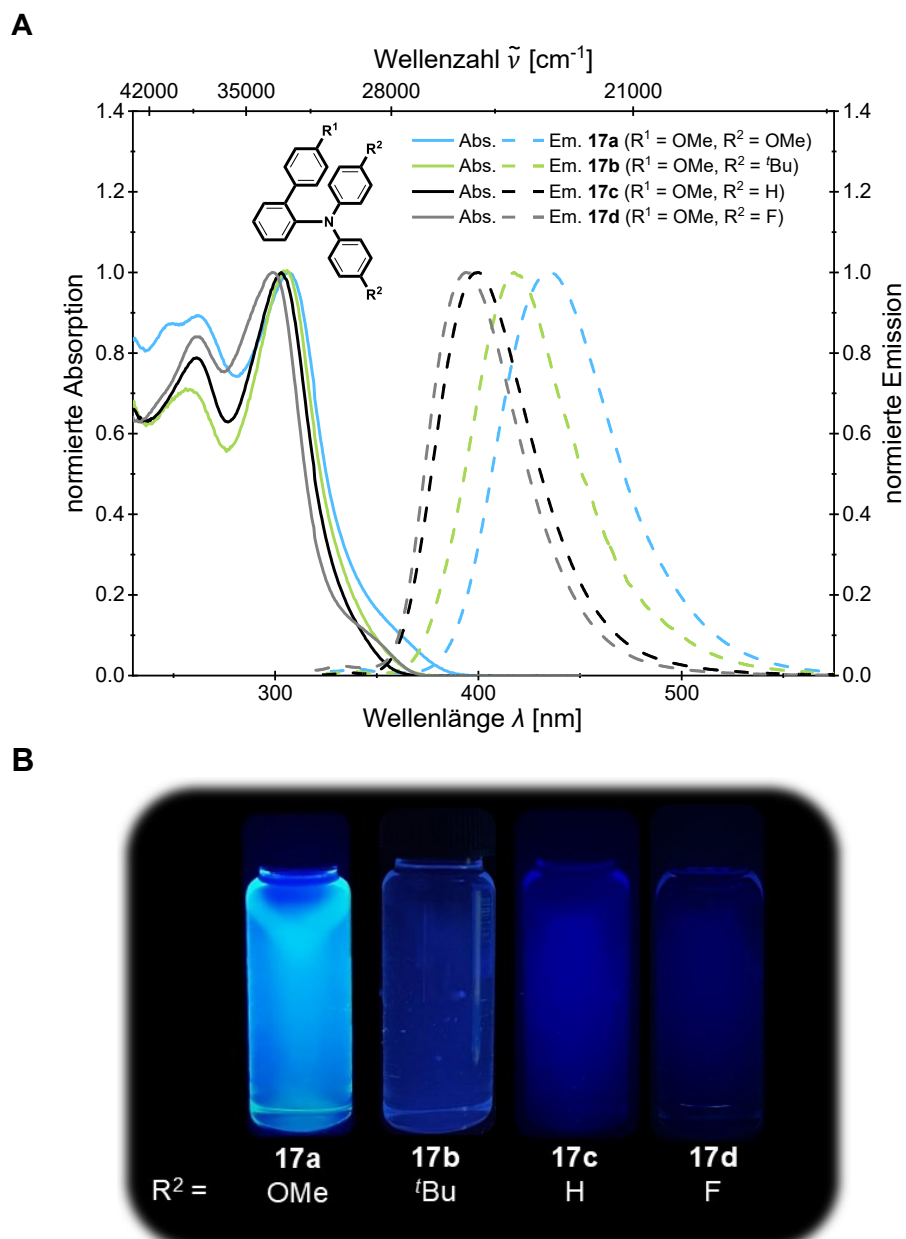


Abbildung 3-222: Vergleich (**A**) der normierten Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) und (**B**) des optischen Farbeindrucks (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) der *sym-o*-bTAA **17a–d** mit konstantem Substitutionsmuster an Position R^1 ($R^1 = \text{OMe}$).

Die Emissionsmaxima verschieben sich ebenfalls hypsochrom mit abnehmenden Donorcharakter des Substituenten an R^2 von 434 (**17a**) nach 394 nm (**17d**). Dieser elektronische Substituenteneffekt ermöglichte die Auftragung der experimentell bestimmten Emissionsmaxima gegen die *Hammitt*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (Abbildung 3-224). Die beste Korrelation wurde dabei für die konsanguine Reihe mit einem Methoxyrest an R^1 mit dem ursprünglichen *Hammitt*-Parameter σ_p erhalten (Tabelle 3-69 und Abbildung 3-

224, **A**).^[203] Aufgrund der *ortho*-Biarylsubstitution befindet sich R² in räumlicher Nähe zum Methoxyrest an R¹, sodass neben den Mesomerieeffekten wahrscheinlich auch induktive Effekte ($\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$) das LUMO im schwingungsentspannten S₁-Zustand beeinflussen. Dies bestätigt sich auch durch die vergleichbaren Korrelationskoeffizienten von σ_I und σ_R (Tabelle 3-69).

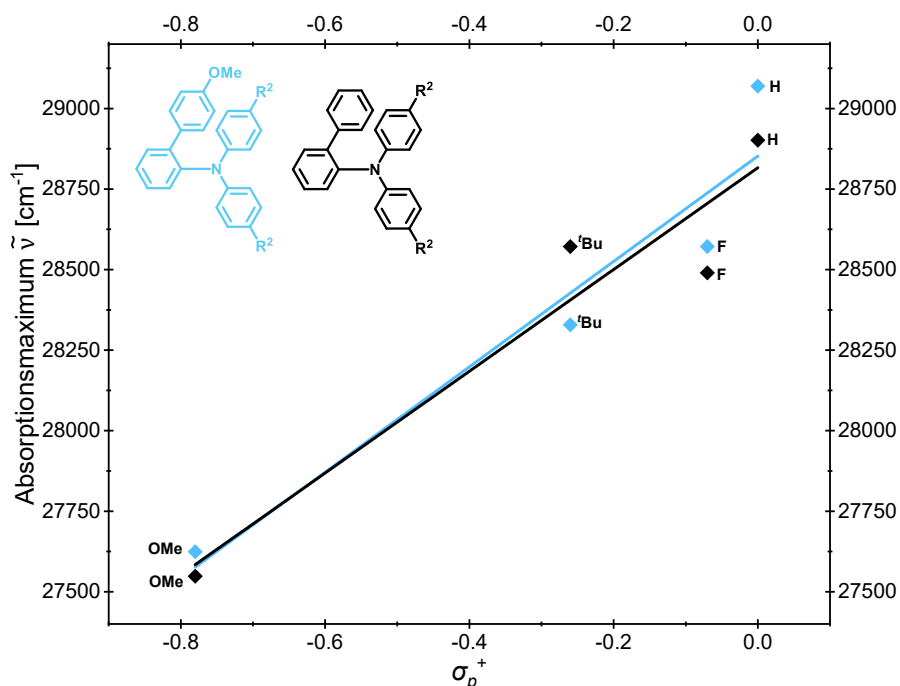


Abbildung 3-223: Korrelationen der längstwelligsten Absorptionsmaxima mit den Substituentenparametern σ_p^+ ^[203] (OMe: $\tilde{\nu}_{max,Abs} = 1636 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 28852 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.940$; H: $\tilde{\nu}_{max,Abs} = 1579 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 28816 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.918$) der *sym-o*-bTAA **17** bei konstantem Substituent in Position R¹.

Für die Reihen mit einem Wasserstoffrest an R¹ spielen induktive Effekte angesichts der geringeren sterischen Nähe eine untergeordnete Rolle, sodass σ_R eine bessere Korrelation liefert als σ_I (Tabelle 3-69). Insgesamt wird jedoch für die konsanguine Reihe mit einem Wasserstoffrest an R¹ die höchste Korrelation mit dem erweiterten Hammett-Parameter σ_p^+ erzielt (Abbildung 3-224, **B**).^[203] Dies lässt genauso wie für die *sym-p*-bTAA **7** und *sym-m*-bTAA **13** eine ausgeprägtere Mesomeriestabilisierung des LUMO im schwingungsentspannten S₁-Zustand durch elektronenschiebende Gruppen annehmen. Im Gegensatz dazu bedingen elektronenziehende Gruppen eine Destabilisierung des LUMO, indem sie dessen Energie anheben, sodass sich die Emissionsmaxima mit abnehmendem Donorcharakter von R² hypsochrom verschieben. Die vergleichbare Steigung der Emissionskorrelation mit σ_p^+ für R² der *para*-, *meta*- und *ortho*-biarylsubstituierten Systeme **7**, **13** und **17** legen einen ähnlichen elektronischen Einfluss im angeregten Zustand nahe. Insgesamt resultieren die Auftragungen beider konsanguinen Reihen der *sym-o*-bTAA **17** mit konstantem Rest in R¹ in einer positiven Korrelation, da die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p bzw. σ_p^+ , zunimmt.

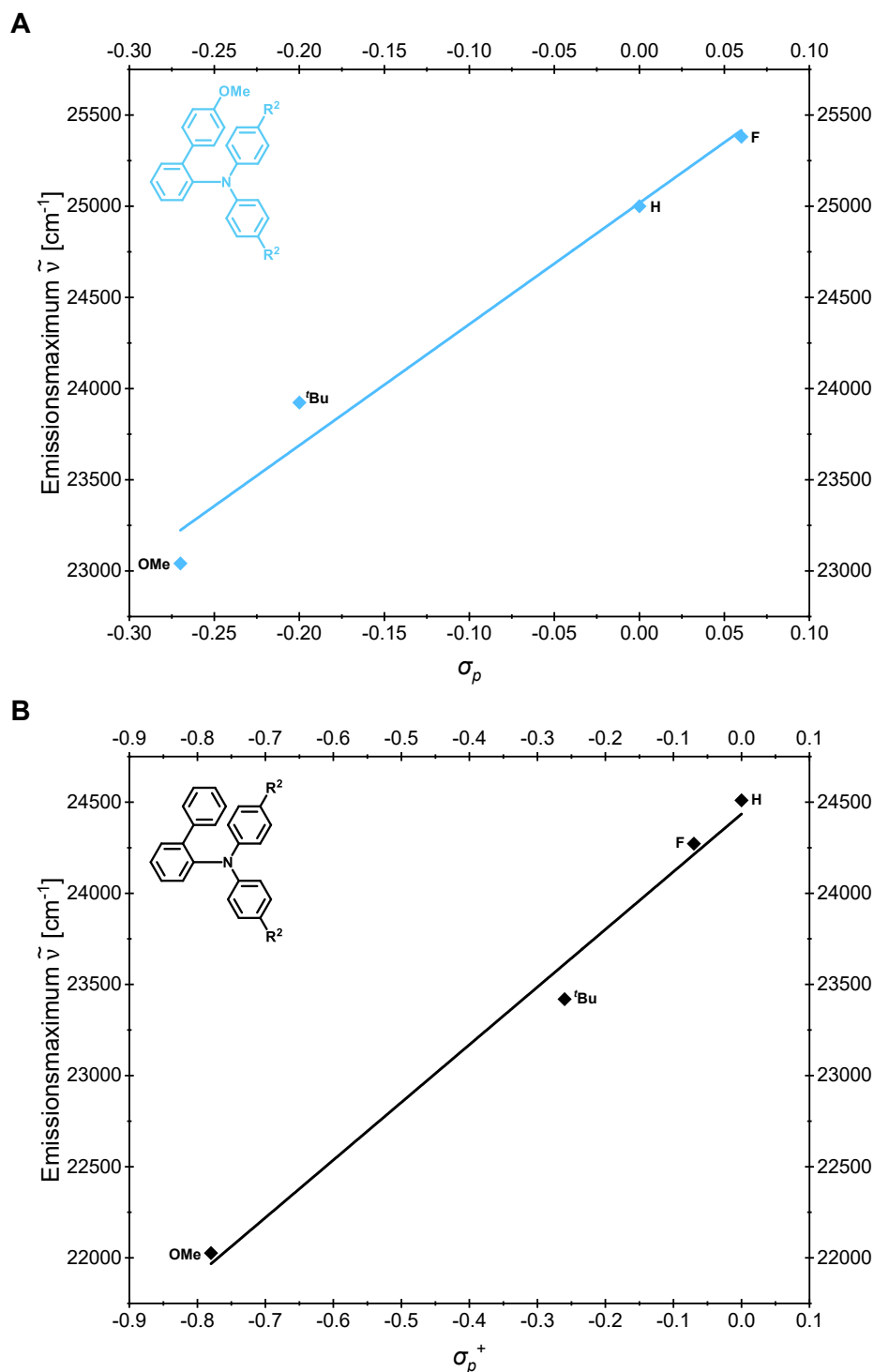


Abbildung 3-224: **(A)** Korrelationen der Emissionsmaxima der *sym-o*-bTAA **17** bei konstantem Methoxysubstituenten in Position R¹ mit dem Substituentenparameter σ_p ^[203] (OMe: $\tilde{\nu}_{max,Em} = 6644 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p + 25018 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.973$) und **(B)** Korrelationen der Emissionsmaxima der *sym-o*-bTAA **17** bei konstantem Wasserstoffsubstituenten in Position R¹ mit dem Substituentenparameter σ_p^+ ^[203] (H: $\tilde{\nu}_{max,Em} = 3163 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 24435 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.996$).

Die Auftragung der Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergibt für die konsanguinen Reihen mit einem konstanten Rest an R¹ eine gute Korrelation mit σ_p , sofern bei **17b** und **17f** die approximiert längstwellige Absorptionsschulter zur Bestimmung der Stokes-Verschiebung herangezogen wird (Tabelle 3-69).^[203] Sowohl

induktive Effekte als auch Resonanzeffekte des Substituenten ($\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$) in Position R² nehmen daher vermutlich Einfluss auf die molekulare Relaxation und strukturelle Änderungen im angeregten Zustand. Die negative Steigung der Korrelation deutet darauf hin, dass Akzeptoren den Energieunterschied zwischen dem schwingungsangeregten und dem schwingungsentspannten S₁-Zustand verringern, was zu einer kleineren Stokes-Verschiebung mit zunehmendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p , führt (Abbildung 3-225). Für die konsanguine Reihe mit einem Methoxyrest an R¹ ergibt sich hierbei lediglich eine Korrelation mit einem moderaten Korrelationskoeffizienten ($r^2 = 0.786$), was möglicherweise auf die weniger genaue Abschätzung des tatsächlichen Maximums der längstwelligsten Absorptionsschulter zurückzuführen ist.

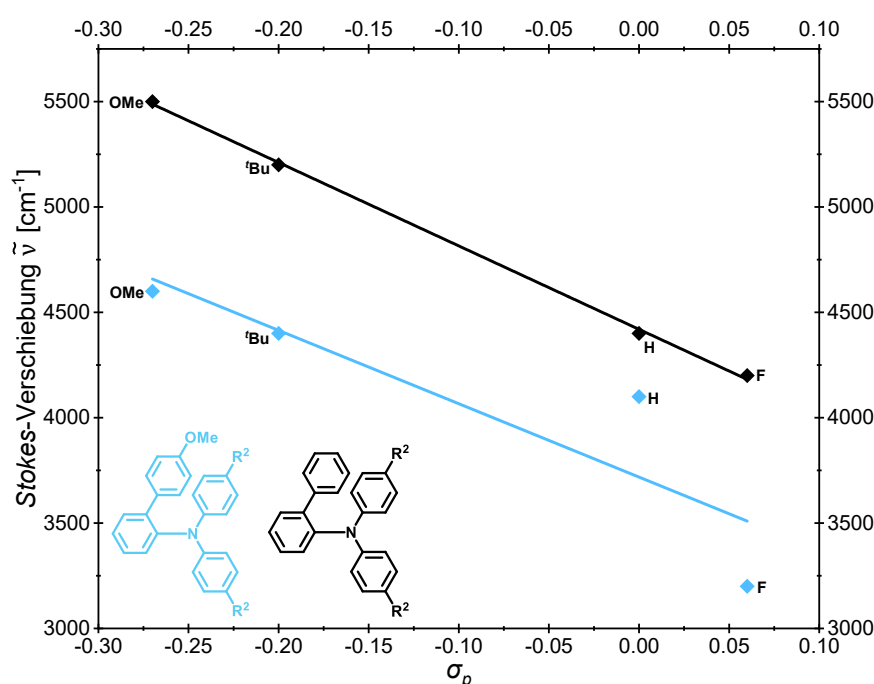


Abbildung 3-225: Korrelationen der Stokes-Verschiebung mit dem Substituentenparameter σ_p ^[203] (OMe: $\Delta\tilde{\nu}_s = -3481 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p + 3718 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.786$; H: $\Delta\tilde{\nu}_s = -3958 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p + 4419 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.999$) der *sym-o-bTAA 17* bei konstantem Substituent in Position R¹.

Die Betrachtung des reinen induktiven Effekts mit σ_I und des reinen Resonanzeffekts mit σ_R liefert generell für die konsanguinen Reihe mit konstantem R¹ niedrigere Korrelationskoeffizienten r^2 sowohl für die Auftragung der längstwelligsten Absorptionsmaxima und Emissionsmaxima als auch für die der Stokes-Verschiebung (Tabelle 3-69). Hierbei führt jedoch σ_R überwiegend zu höheren Korrelationskoeffizienten r^2 , was auf einen dominierenden Einfluss des Resonanzeffekts hinweist.

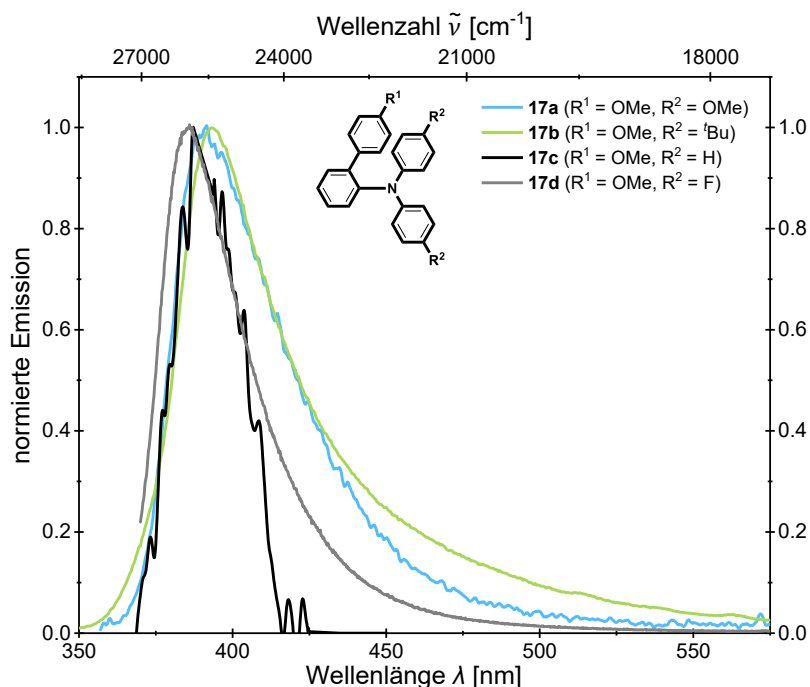
Die Auftragungen der absoluten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F gegen die Hammett-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I für R² ergaben keine signifikanten Korrelationen, sodass Φ_F vermutlich nicht ausschließlich durch einfache elektronische Substituenteneffekte beschrieben werden kann.^[203]

Tabelle 3-69: Übersicht über die Korrelationskoeffizienten aus den Auftragungen der experimentell bestimmten längstwelligsten Absorptionsmaxima und Emissionsmaxima der *sym-o*-bTAA **17** bei gleichem Substituenten in Position R¹ gegen die *Hammnett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (die höchsten r^2 -Werte sind jeweils grau markiert).

Korrelationskoeffizienten	R ¹ = OMe			R ¹ = H		
	$\lambda_{max,Abs}$	$\lambda_{max,Em}$	$\Delta\tilde{\nu}_s$	$\lambda_{max,Abs}$	$\lambda_{max,Em}$	$\Delta\tilde{\nu}_s$
$r_{\sigma_p}^2$	0.674	0.973	0.786	0.489	0.831	0.999
$r_{\sigma_p^-}^2$	0.920	0.924	0.491	0.838	0.987	0.876
$r_{\sigma_p^+}^2$	0.940	0.866	0.438	0.918	0.996	0.773
$r_{\sigma_R}^2$	0.739	0.255	0.001	0.822	0.538	0.195
$r_{\sigma_I}^2$	0.124	0.020	0.341	0.236	0.024	0.047

Obwohl die Lage der Festkörperemissionsmaxima in der konsanguinen Reihe mit konstantem Substituenten an R¹ eine Substituentenabhängigkeit vorweist (Abbildung 3-226), ergibt sich bei der Auftragung gegen die *Hammnett*-Parameter keine signifikante Korrelation.

A



B

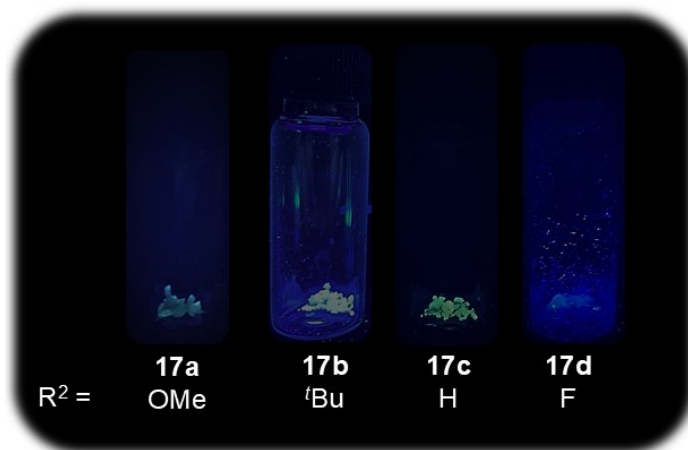


Abbildung 3-226: Vergleich **(A)** der normierten Festkörperemissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293$ K) und **(B)** des optischen Farbeindrucks (aufgenommen bei $T = 293$ K, $\lambda_{exc} = 365$ nm) der Festkörper der *sym-m*-bTAA **17a–d** mit konstantem Substitutionsmuster an Position R¹ (R¹ = OMe).

Dies deutet darauf hin, dass die Festkörperemission vermutlich nicht allein durch elektronische Substituenteneffekte bestimmt wird, sondern zusätzlich durch festkörperbedingte Wechselwirkungen, welche die elektronischen Zustände verändern.^[338] Die absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_F im Festkörper sind dabei meist etwas geringer als in Lösung, was sich durch strahlungslose Reabsorptionseffekte erklären lässt.^[339]

Die elektronischen Effekte in den konsanguinen Reihen mit konstantem Substituenten an R^2 und variierenden Substituenten an R^1 sollen im Folgenden ebenfalls systematisch analysiert und differenziert herausgearbeitet werden (Abbildung 3-227).

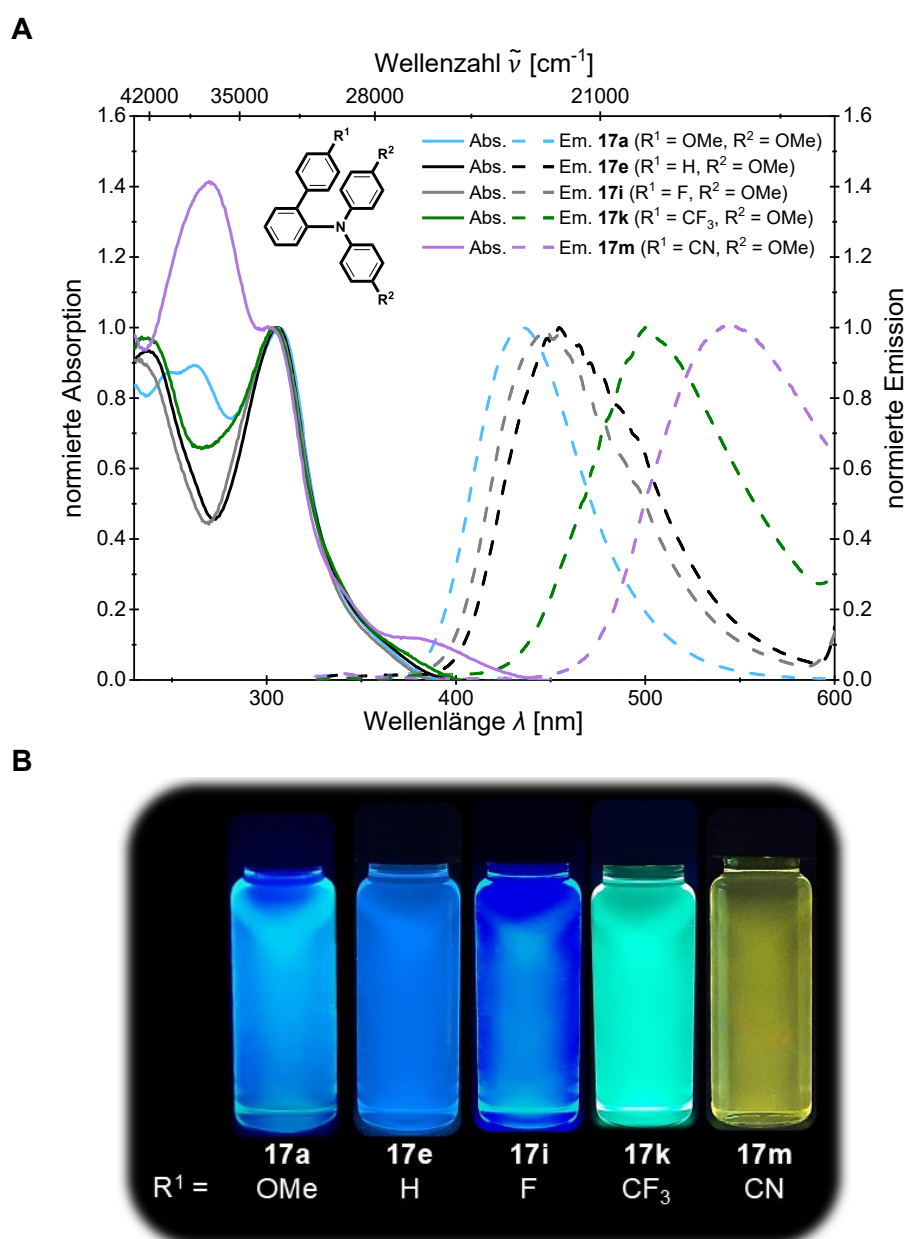


Abbildung 3-227: Vergleich (A) der normierten Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) und (B) des optischen Farbeindrucks (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) der *sym-o*-bTAA **17a**, **17e**, **17i**, **17k** und **17m** mit konstantem Substitutionsmuster an Position R^2 ($R^2 = \text{OMe}$).

Analog zu den *sym-p*-bTAA **7** und *sym-m*-bTAA **13** verschiebt sich auch bei den *sym-o*-bTAA **17** das längstwellige Absorptionsmaximum bzw. die Schulter mit abnehmenden Donorcharakter des Substituenten in Position R¹ bathochrom von 362 (**17a**) nach 388 nm (**17m**) (Tabelle 3-68). Die Auftragung der experimentellen längswelligen Schulter gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergibt die beste Korrelation mit σ_p^- (Tabelle 3-70).^[203] Für **17i** **17j** wurde die approximierete längstwellige Schulter berücksichtigt, da sie aufgrund spektraler Überlagerungen nicht eindeutig aus den experimentellen Daten abgelesen werden konnte. Die insgesamt moderaten Korrelationskoeffizienten deuten jedoch darauf hin, dass die weniger genaue Bestimmung der schwach ausgeprägten längswelligen Schulter die Aussagekraft der Korrelation einschränken könnte. Die höchste Übereinstimmung mit σ_p^- spricht dennoch für eine Mesomeriestabilisierung durch elektronenziehende Gruppen, welche die Energieniveaus von HOMO und LUMO einander annähern. Infolgedessen verschiebt sich die längstwelligen Absorptionsmaxima mit abnehmendem Donorcharakter von R¹ bathochrom und es resultiert jeweils eine negative Korrelation, da die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^- , abnimmt (Abbildung 3-228, **A**).

Für die konsanguinen Reihen der *sym-o*-bTAA **17** mit variierendem Substituenten an R¹ weisen die Emissionsmaxima ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit vom Substituenten auf. Im Gegensatz zur Reihe mit variierendem R² zeigt sich jedoch ein entgegengesetztes Emissionsverhalten. Mit abnehmendem Donorcharakter des Substituenten an R¹ verschiebt sich das Emissionsmaximum bathochrom von 434 (**17a**) nach 546 nm (**17m**) (Tabelle 3-68). Die Auftragung der Emissionsmaxima gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I resultiert für σ_p^- in der höchsten Korrelation, was auf eine Mesomeriestabilisierung des LUMO im schwingungsentspannten S₁-Zustand durch elektronenziehende Gruppen an R¹ hinweist (Tabelle 3-70).^[203] Elektronenschiebende Gruppen hingegen destabilisieren das LUMO vermutlich durch eine energetische Anhebung, wodurch sich die Lage der Emissionsmaxima mit abnehmendem Donorcharakter von R¹ bathochrom verschiebt. Insgesamt ergibt sich eine negative Korrelation, da die Wellenzahl mit zunehmendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^- , sinkt (Abbildung 3-228, **B**). Der Betrag der Steigung dieser Emissionskorrelation mit σ_p^- ist geringer als bei den entsprechenden Reihen der *sym-p*-bTAA **7** und *sym-m*-bTAA **13**. Dies könnte möglicherweise darauf hindeuten, dass der Einfluss von R¹ durch die stärkere *ortho*-Biarylverdrillung abgeschwächt wird.

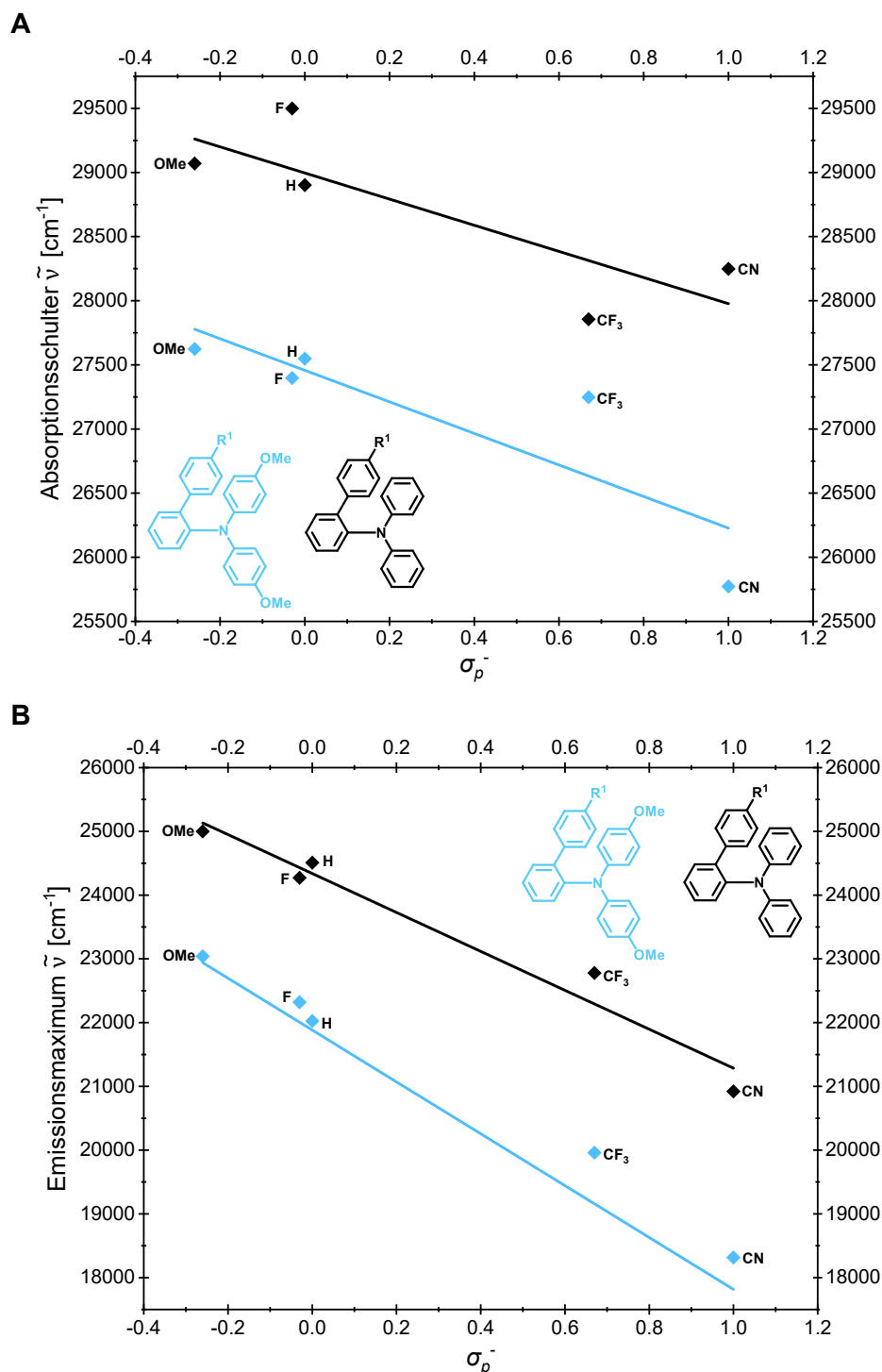


Abbildung 3-228: Korrelationen **(A)** der längstwelligen Absorptionsschulter mit dem Substituentenparameter σ_p^- ^[203] (OMe: $\tilde{\nu}_{max,Abs} = -1230 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 27458 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.733$; H: $\tilde{\nu}_{max,Abs} = -972 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 28948 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.724$) und **(B)** der Emissionsmaxima mit dem Substituentenparameter σ_p^- ^[203] (OMe: $\tilde{\nu}_{max,Em} = -3639 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 22138 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.992$; H: $\tilde{\nu}_{max,Em} = -3054 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 24339 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.960$) der *sym-o*-bTAA **17** bei konstantem Substituent in Position R².

Die Stokes-Verschiebung der *sym-o*-bTAA **17** lässt sich ebenso wie bei den *sym-m*-bTAA **13** nicht nur über den Rest R², sondern auch über den an R¹ gezielt einstellen. Sie steigt mit abnehmendem Donorcharakter von 4600 (**17a**) auf 7500 cm⁻¹ (**17m**) (Tabelle 3-68). Die Auftragung der Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ gegen die Hammett-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und

σ_I führt mit σ_p^- zur höchsten Korrelation, sofern für **17i** und **17j** die approximiert längstwellige Absorptionsschulter zur Berechnung herangezogen wird (Tabelle 3-70).^[203] Elektronenziehende Gruppen an R² begünstigen offenbar eine stärkere molekulare Relaxation und strukturelle Veränderung im angeregten Zustand, während elektronenschiebende Gruppen diesen Prozessen eher unterdrücken. Es wird dadurch wahrscheinlich der Energieunterschied zwischen dem schwingungsangeregten und dem schwingungsentspannten S₁-Zustand durch Donoren reduziert, was eine geringere Stokes-Verschiebung zur Folge hat. Dies erklärt die positive Steigung der Korrelation, da die Stokes-Verschiebung mit zunehmendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^- , zunimmt (Abbildung 3-229).

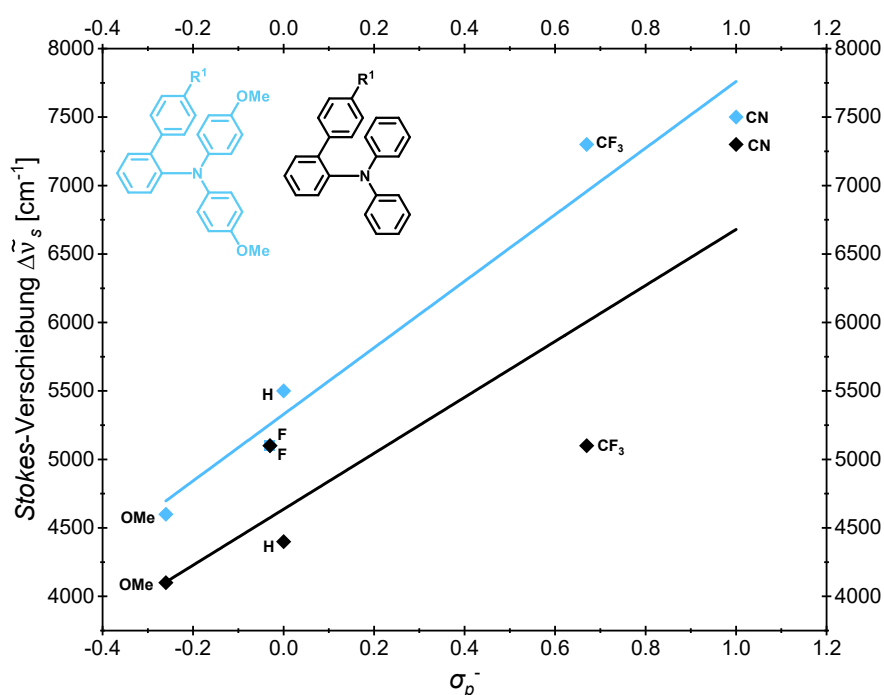


Abbildung 3-229: Korrelationen der Stokes-Verschiebung mit dem Substituentenparameter σ_p^- ^[203] (OMe: $\Delta\tilde{\nu}_s = 2430 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 5329 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.964$; H: $\Delta\tilde{\nu}_s = 2043 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 4636 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.755$) der *sym-o*-bTAA **17** bei konstantem Substituent in Position R².

Die Betrachtung des reinen induktiven Effekts mit σ_I und des reinen Resonanzeffekts mit σ_R für die konsanguinen Reihe mit konstantem R² liefert darüber hinaus überwiegend geringere Korrelationskoeffizienten r^2 sowohl für die Auftragung der längstwelligen Absorptionsschulter und der Emissionsmaxima als auch für die der Stokes-Verschiebung (Tabelle 3-70). Die Korrelation mit σ_R fällt dabei meist höher aus, was auf einen dominierenden Einfluss des Resonanzeffekts hinweist.

Für die Auftragung der absoluten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F gegen die Hammett-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergaben sich hingegen keine signifikanten Korrelationen. Daraus lässt sich schließen, dass Φ_F vermutlich nicht allein durch einfache elektronische Substituenteneffekte beschrieben werden kann.^[203]

Tabelle 3-70: Übersicht über die Korrelationskoeffizienten aus den Auftragungen der experimentell bestimmten längstwelligsten Absorptionsmaxima und Emissionsmaxima der *sym-o*-bTAA **17** bei gleichem Substituenten in Position R² gegen die *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I (die höchsten r^2 -Werte sind jeweils grau markiert).

Korrelationskoeffizienten	R ² = OMe			R ² = H		
	$\lambda_{max,Abs}$	$\lambda_{max,Em}$	$\Delta\tilde{\nu}_s$	$\lambda_{max,Abs}$	$\lambda_{max,Em}$	$\Delta\tilde{\nu}_s$
$r_{\sigma_p}^2$	0.617	0.936	0.961	0.704	0.892	0.690
$r_{\sigma_p^-}^2$	0.733	0.992	0.964	0.724	0.960	0.755
$r_{\sigma_p^+}^2$	0.460	0.818	0.895	0.629	0.740	0.551
$r_{\sigma_R}^2$	0.302	0.681	0.807	0.693	0.547	0.315
$r_{\sigma_I}^2$	0.390	0.285	0.196	0.078	0.393	0.481

Die Lage der Festkörperemissionsmaxima der konsanguinen Reihen mit konstantem Substituenten in Position R² weist analog zur Reihe mit konstantem R¹ eine Substituentenabhängigkeit auf (Abbildung 3-230).

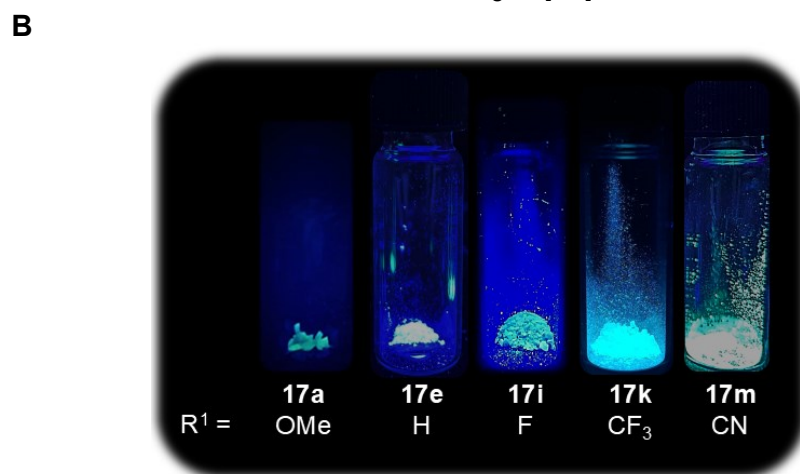
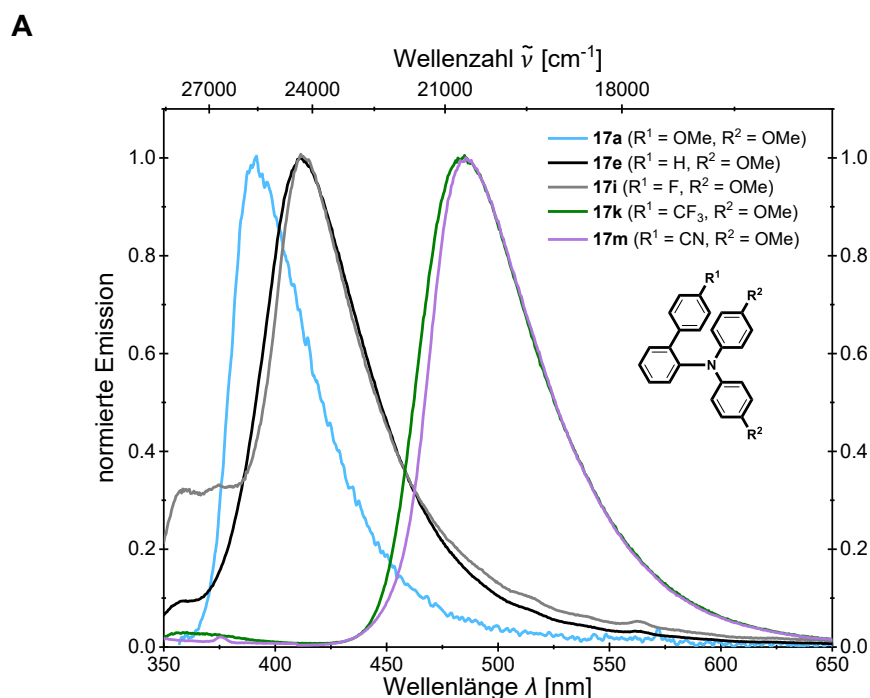


Abbildung 3-230: Vergleich (A) der normierten Festkörperemissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293$ K) und (B) des optischen Farbeindrucks (aufgenommen bei $T = 293$ K, $\lambda_{exc} = 365$ nm) der Festkörper der *sym-o*-bTAA **17a**, **17e**, **17i**, **17k** und **17m** mit konstantem Substitutionsmuster an Position R² (R² = OMe).

Die Auftragungen gegen die *Hammett*-Parameter führen jedoch zu keinen signifikanten Korrelationen. Möglicherweise nehmen intermolekulare Wechselwirkungen einen stärkeren Einfluss auf die Festkörperemission als reine elektronische Substituenteneffekte, da die molekulare Packung im Festkörper die elektronischen Zustände maßgeblich beeinflusst.^[338] Die Festkörperemission der Reihe mit konstantem R^2 ist genauso wie die der konsanguinen Reihe mit konstantem R^1 im Vergleich zur Emission in Lösung überwiegend hypsochrom verschoben. Die absoluten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F im Festkörper fällt analog zu den *sym-p*-bTAA **7** meist etwas niedriger aus als in Lösung.

Die in diesem Kapitel aufgestellten *Hammett*-Korrelationen für Absorption, Emission und *Stokes*-Verschiebung mit guten Korrelationskoeffizienten ($r^2 = 0.724 - 0.999$) belegen, dass ein rationales Design maßgeschneiderter *sym-o*-bTAA **17** mit gezielt modifizierbaren photophysikalischen Eigenschaften möglich ist. Nicht zuletzt könnte der Ausbau der Substanzbibliothek an *sym-o*-bTAA **17** die Basis für die Entwicklung einer noch präziseren dreidimensionalen Struktur-Eigenschafts-Beziehung bieten.

3.3.10.5.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie der *sym-o*-bTAA **17**

Ergänzend zu *sym-p*-bTAA **7x** und *sym-m*-bTAA **13p** erfolgten zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchungen auch an *sym-o*-bTAA **17I**. In einer ersten qualitativen Reagenzglasstudie bei 77 K fluoreszierte **17I** zunächst unter der UV-Lampe hellblau. Nach dem Ausschalten der UV-Lampe emittierte **17I** zu Beginn weiterhin blau und danach hellgrün mit einer zeitlich abnehmenden Intensität, was auf eine Veränderung des Emissionsspektrums im Zeitverlauf hinweist (Abbildung 3-231). Mittels zeitaufgelöster Spektroskopie lassen sich angeregte Zustände gezielt untersuchen und Rückschlüsse auf Triplett-Zustand, Lebensdauer und TADF- oder ISC-Prozesse ziehen.

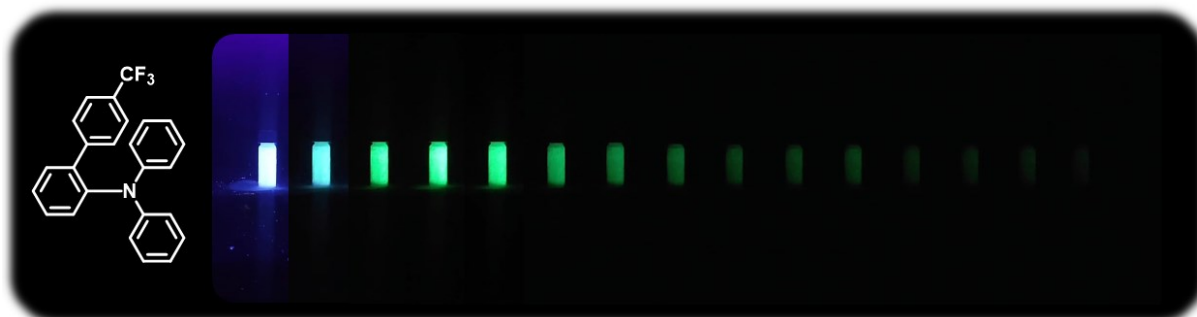


Abbildung 3-231: *Slit-Scan*-Darstellung des zeitlichen Emissionsverhaltens nach Anregung von *sym-o*-bTAA **17I**, generiert aus aufeinanderfolgenden Videoframes (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 77 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Zur Charakterisierung des angeregten Zustands von **17I** wurde zunächst der Einfluss von Luftsauerstoff auf die Emissionsintensität untersucht (Abbildung 3-232). Stationäre

Messungen unter Luftausschluss deuten auf eine mögliche Beteiligung von Triplett-Zuständen hin, da molekularer Sauerstoff bevorzugt langlebige angeregte Zustände löscht, eine Wechselwirkung mit Singulett-Zuständen kann dabei jedoch nicht ausgeschlossen werden.^[350-351]

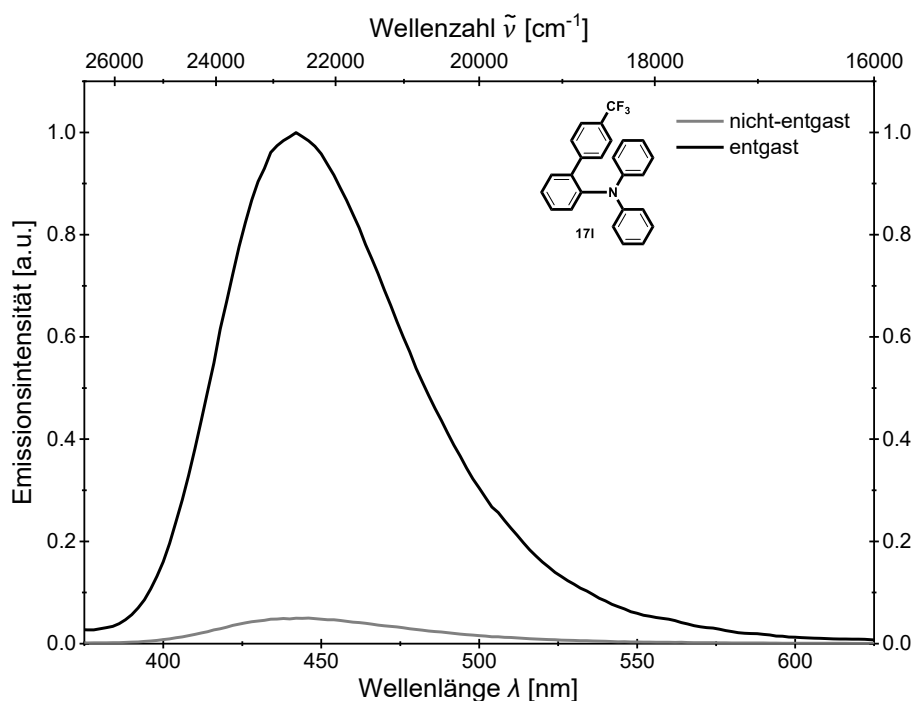
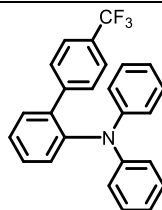


Abbildung 3-232: Vergleich der Emissionsintensität der nicht-entgast und entgasten Lösung von *sym-o*-bTAA **171** (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M, $\lambda_{exc} = 359$ nm, beide Emissionsspektren normiert auf das Maximum des entgasten Spektrums).

In Abbildung 3-232 ist das Emissionsspektrum von **13p** in entgastem und nicht-entgastem Dichlormethan bei Raumtemperatur dargestellt. In der entgasten Lösung tritt eine signifikant höhere Emissionsintensität auf, was auf eine Löschung angeregter Spezies durch molekularen Sauerstoff in der nicht-entgasten Probe hinweist. Die bestimmten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F der entgasten Lösung von 0.32 und der nicht-entgasten von 0.08 stützen diese Annahme (Tabelle 3-71).

Die Zerfälle der angeregten Zustände wurden anschließend mittels TCSPC-Messungen verfolgt, um weitere Informationen über die zugrunde liegenden Emissionsprozesse zu erhalten. Hierzu wurde jeweils der Zerfall des Emissionsmaximums der entgasten und nicht-entgasten Lösung von **171** bestimmt und logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 3-233). Wie erwartet, fällt die Fluoreszenzlebenszeit τ_F der nicht-entgasten Lösung mit 10.2 ns kürzer aus als die der entgasten Lösung mit 12.8 ns, was auf eine nicht-strahlende Deaktivierung des angeregten Zustands durch molekularen Sauerstoff hinweist (Tabelle 3-71).

Tabelle 3-71: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F , Fluoreszenzlebenszeit τ_F , strahlende Ratenkonstante k_F und nicht-strahlende Ratenkonstante k_{nr}) der entgasten und nicht-entgasten Lösungen von *sym-o*-bTAA **171**.


Probe	Φ_F ^[a]	τ_F [ns] ^[b]	k_F [10^7 s ⁻¹]	k_{nr} [10^7 s ⁻¹]
nicht-entgast	0.08	10.2	0.78	9.02
entgast	0.32	12.8	2.50	5.31

^[a] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M.

^[b] Fluoreszenzlebenszeit τ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M, EPLED320 im TCSPC-Modus: $\lambda_{exc} = 314$ nm).

Die Fluoreszenzlebenszeit τ_F beider Proben übertrifft die des *sym-p*-bTAA **7x**, was auf eine Stabilisierung des angeregten Singulett-Zustands durch die *ortho*-Biarylsubstitution bzw. eine reduzierte nicht-strahlende Deaktivierung hindeutet. Dies spiegelt sich auch in den geringen nicht-strahlenden Ratenkonstanten k_{nr} von **171** wider. Die Fluoreszenzlebenszeit τ_F sowie die Ratenkonstante k_F und k_{nr} befinden sich demgegenüber in einer ähnlichen Größenordnung wie die des *meta*-Isomers **13p**. Die Anregungswellenlänge der verwendeten gepulsten LED von 314 nm unterschied sich jedoch von derjenigen, die zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F eingesetzt wurde, was zu geringfügigen systematischen Fehlern bei der Berechnung der strahlenden und nicht-strahlenden Ratenkonstanten k_F und k_{nr} führen kann. Diese wurden aus der gemessenen Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und der Fluoreszenzlebenszeit τ_F mithilfe von Gleichung 3-26 und Gleichung 3-27 (Kapitel 3.3.2.4.2) bestimmt. Die ermittelten Ratenkonstanten k_F und k_{nr} von der entgasten Lösung weichen um etwa 69 % bis 41 % von denen der nicht-entgasten Lösung ab. Diese Differenz könnte sowohl auf die unterschiedliche Anregungswellenlänge als auch auf eine mögliche Beteiligung von Triplett-Zuständen an der Emission von *sym-o*-bTAA **171** hinweisen.

Das Emissionsmaximum bei 442 nm wurde mittels MCS-Messungen auch auf langlebige Emissionen bei Raumtemperatur untersucht, wobei sich keine Zerfälle im Mikro- oder Millisekundenbereich nachweisen ließen.

Eine weitere Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen Singulett- oder Triplett-Sauerstoffflöschung in Dichlormethan bietet die theoretische Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi_F^{O_2}$ ohne Sauerstoffflöschung gemäß Gleichung 3-28 (Kapitel 3.3.2.4.2). Der Unterschied zwischen dem theoretischen Wert von 0.25 und dem experimentellen Wert von 0.08 weist auf zusätzliche Deaktivierungsprozesse neben der Singulett-Löschung durch molekularen Sauerstoff hin und legt somit die Beteiligung des Triplett-Zustands nahe.

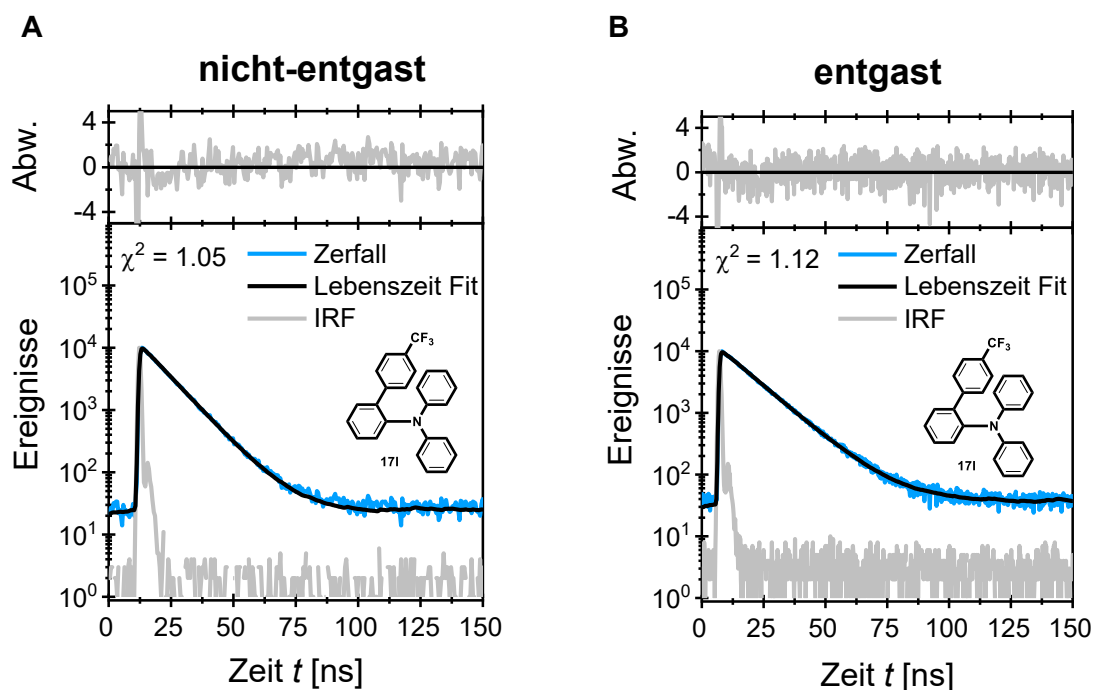


Abbildung 3-233: TCSPC-Messungen der (A) nicht-entgasten und (B) entgasten Lösung von *sym-o*-bTAA **171** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 314 \text{ nm}$, Zerfall der angeregten Spezies (blau), Lebenszeit Fit (schwarz), IRF (unten, grau), gewichtetes Residuum (oben, grau) und χ^2 als Güte des Fits.

Zur Identifizierung der beteiligten Deaktivierungsprozesse wurden im nächsten Schritt in Anlehnung an *sym-p*-bTAA **7x** und *sym-m*-bTAA **13p** zusätzliche Messungen bei 77 K in flüssigem Stickstoff durchgeführt. Der Triplett-Zustand organischer Verbindungen deaktiviert sich bei Raumtemperatur meist über nicht-strahlende Schwingungskanäle, wodurch sich die Phosphoreszenz oft erst bei tieferen Temperaturen nachweisen lässt.^[225, 350] Während das entgaste Spektrum von **171** bei 293 K in Dichlormethan nur ein Emissionsmaximum bei 442 nm aufweist, zeigt das Spektrum bei 77 K zwei Maxima bei 410 nm und 495 nm (Abbildung 3-234). Das Fluoreszenzmaximum bei 442 nm verschiebt sich somit analog zum *sym-p*-bTAA **7x** durch die Abkühlung auf 77 K leicht hypsochrom, was typischerweise auf eine eingeschränkte molekulare Relaxation und verringerte Schwingungsfreiheit im angeregten Zustand zurückzuführen ist. Für das Phosphoreszenzspektrum bei 77 K tritt im Gegensatz zum *sym-p*-bTAA **7x** und *sym-m*-bTAA **13p** nur ein Maximum bei 495 nm auf, was mit dem zweiten Maximum des Fluoreszenzspektrums bei 77 K überlagert ist. Diese bereits im „normalen“ Fluoreszenzspektrum bei 77 K detektierbare Emission im langwelligen Bereich der Phosphoreszenz könnte auf ein effizientes ISC sowie auf eine kurze bis mittlere Lebensdauer des Triplett-Zustands hinweisen, sodass die Phosphoreszenz teilweise schon ohne zeitverzögerte Messung erfasst werden kann.

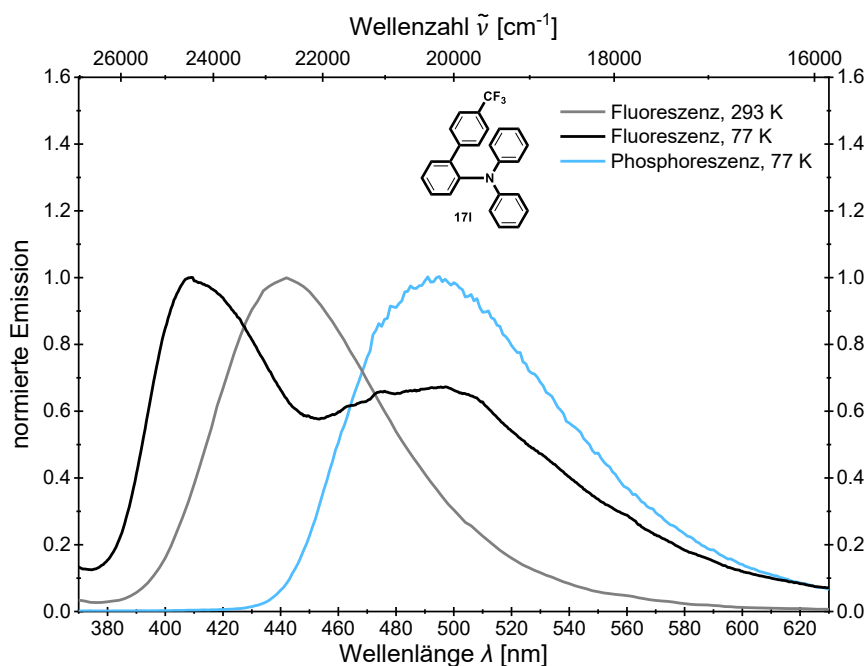


Abbildung 3-234: Vergleich der normierten Fluoreszenzspektren bei $T = 293\text{ K}$ und bei $T = 77\text{ K}$ mit dem Phosphoreszenzspektrum bei $T = 77\text{ K}$ von *sym-o*-bTAA **171** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $c = 10^{-7}\text{ M}$, $\lambda_{exc} = 359\text{ nm}$).

Die Spektren bei 293 K und 77 K sind nur eingeschränkt vergleichbar, da die Probe beim Abkühlen in einen glasartigen Zustand übergeht. Aus diesem Grund wurden die *Onset*-Werte aus dem x-Achsenabschnitt einer linearen Extrapolation am Wendepunkt der energiereichsten, intensivsten Emission bestimmt.^[354] Die experimentellen Energien des S_1 -Zustands (383 nm , 3.24 eV) und T_1 -Zustands (446 nm , 2.78 eV) lassen sich auf diese Weise direkt aus dem Fluoreszenz- und dem Phosphoreszenzspektrum bei 77 K ableiten.^[350] Der daraus berechnete ΔE_{ST} -Wert beträgt etwa 0.46 eV und ist für das Auftreten von TADF bei Raumtemperatur zu groß. Der ΔE_{ST} -Wert fällt damit im Vergleich zu *sym-m*-bTAA **13p** (0.30 eV) und *sym-p*-bTAA **7x** (0.40 eV) höher aus. Dieses Ergebnis widerspricht wahrscheinlich der Erwartung, dass eine stärkere Verdrillung den ΔE_{ST} -Wert senkt und TADF begünstigt.^[413-414] Ein Vergleich mit dem im folgenden Kapitel 3.3.10.6 berechneten quantenchemischen ΔE_{ST} -Wert erscheint sinnvoll, um die Aussagekraft der experimentellen Daten zu überprüfen und mögliche systematische Abweichungen zwischen theoretischer Vorhersage und experimenteller Bestimmung zu identifizieren.

Neben den stationären Messungen kann auch die zeitaufgelöste Spektroskopie bei 77 K weitere Informationen über die Art der einzelnen Emissionsbanden liefern. Die Zerfälle der angeregten Zustände wurden zunächst mittels TCSPC verfolgt und logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 3-235, **A**). Die zeitaufgelöste Messung mit der Emissionsbande bei 410 nm ergab eine Zeitkonstante von 5.51 ns , mit der sich der Zerfall beschreiben lässt (Tabelle 3-72). Für die Messung bei 495 nm ließen sich keine kurzlebigen Zerfälle im Nanosekundenbereich finden.

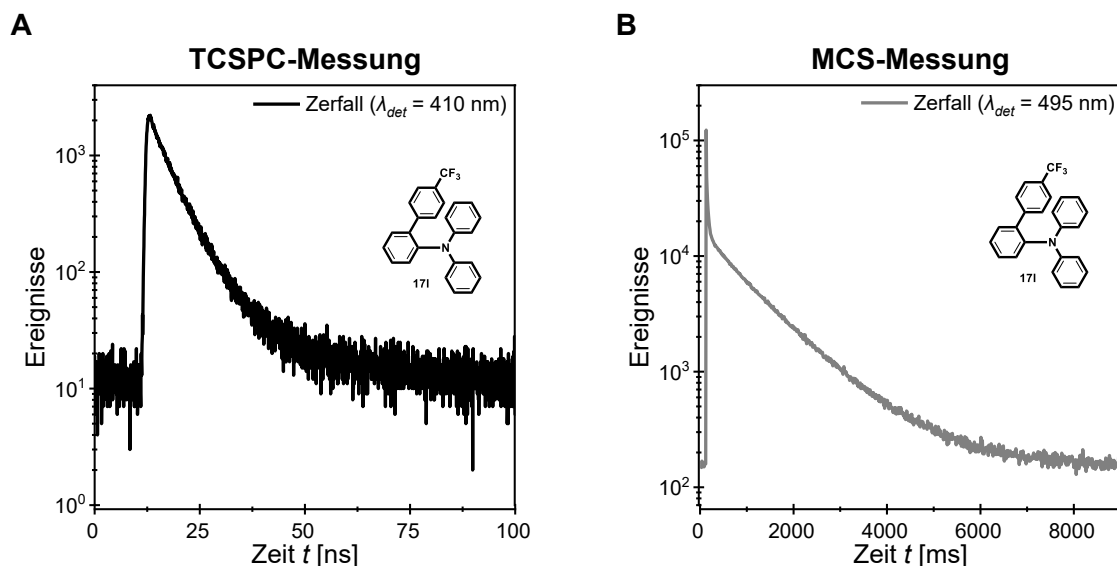
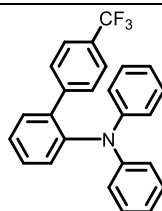


Abbildung 3-235: (A) TCSPC-Messungen und (B) Mikrosekunden-Blitzlampen-Messungen der entgasten Lösungen von *sym-o*-bTAA **171** bei verschiedenen Emissionswellenlängen (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 77$ K, $c = 10^{-7}$ M, $\lambda_{\text{exc}} = 314$ nm, Zerfall der angeregten Spezies bei $\lambda_{\text{det}} = 410$ nm und 495 nm).

Des Weiteren ließen sich die Zerfälle der angeregten Zustände im Mikrosekunden- bis Millisekundenbereich mittels Mikrosekunden-Blitzlampen-Messungen untersuchen und ebenfalls logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 3-235, B). Ein Hinweis auf längere Zerfälle im Mikrosekundenbereich konnte dabei nicht gefunden werden. Für die Emission bei 410 nm ließ sich weder im Mikrosekundenbereich noch im Millisekundenbereich eine Lebenszeit detektieren. Die Messung bei der Detektionswellenlänge von 495 nm ergab dagegen jedoch eine Lebenszeit im Millisekundenbereich von 1064 ms (Tabelle 3-72).

Das erste Emissionsmaximum bei 410 nm ist aufgrund einer Lebensdauer im Nanosekundenbereich somit der Fluoreszenz aus dem S_1 -Zustand zuzuordnen. Das zweite Maximum bei 495 nm weist hingegen keine Lebensdauer im Nanosekundenbereich, aber dafür eine deutlich verlängerte Lebenszeit im Millisekunden- bis Sekundenbereich auf und lässt sich damit als Phosphoreszenz aus dem T_1 -Zustand identifizieren. Im Vergleich zu den Isomeren *sym-p*-bTAA **7x** und *sym-m*-bTAA **13p** lässt sich für *sym-o*-bTAA **171** dementsprechend eine klare energetische Trennung der Zustände feststellen. Dies zeigt sich bereits im Fluoreszenzspektrum bei 77 K, da für **171** eine deutlich stärkere spektrale Trennung zwischen Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmaximum vorliegt (Abbildung 3-234), während bei den *para*- und *meta*-Derivaten **7x** bzw. **13p** beide Emissionen überlappen. Die stärkere spektrale Überlappung von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzbanden bei **7x** und **13p** spricht auch für einen geringen ΔE_{ST} -Wert im Vergleich zur *ortho*-Verbindung **171**, was auch mit den aus den Spektren abgeleiteten ΔE_{ST} -Werten korreliert.

Tabelle 3-72: Ermittelte Emissionslebenszeiten τ_{F1} und τ_{F2} der verschiedenen Emissionsmaxima λ_{det} des Emissionsspektrums bei 77 K von *sym-o*-bTAA **17l**.


λ_{det} [nm]	τ_{F1} [ns] ^[a]	τ_{F2} [ms] ^[b]
410	5.51 ($\chi^2 = 1.181$)	-
495	-	1064 ($\chi^2 = 1.266$)

^[a] Fluoreszenzlebenszeit τ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 77$ K, $c = 10^{-7}$ M, EPLED320 im TCSPC-Modus: $\lambda_{exc} = 314$ nm. ^[b] Fluoreszenzlebenszeit τ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 77$ K, $c = 10^{-7}$ M, EPLED320 im Mikrosekunden-Blitzlampen-Modus: $\lambda_{exc} = 314$ nm).

3.3.10.6 Quantenchemische Betrachtung der *sym-o*-bTAA **17**

Für einen tiefergehenden Einblick in die elektronische Struktur der *ortho*-substituierten Derivate **17** sollten ebenfalls TD-DFT-Rechnungen mit Gaussian 16^[355] durchgeführt werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde analog zu den *sym-p*-bTAA **7** und den *sym-m*-bTAA **13** das PBE1PBE-Funktional^[356-357] und der Pople-Basissatz 6-31+G**^[358] verwendet. Alle Minimalstrukturen ließen sich eindeutig durch analytische Frequenzanalyse (NImag=0) bestätigen. In Übereinstimmung mit den Absorptions- und Emissionseigenschaften in Lösung wurden die quantenchemischen Rechnungen unter Anwendung des PCM mit Dichlormethan als Dielektrikum realisiert.^[359] Die quantenchemischen Berechnungen erfolgten exemplarisch für alle wasserstoffsubstituierten Verbindungen **17c**, **17e–h**, **17j**, **17l** und **17n**, deren Ergebnisse in Tabelle 3-73 erfasst sind. Die berechneten Anregungs- und Emissionsenergien stimmen zufriedenstellend mit den experimentellen Daten der ausgewählten Beispiele überein, obwohl die Emissionsenergien leicht unterschätzt werden. Alle *sym-o*-bTAA **17** verfügen über ein ähnliches Absorptionsmuster, weshalb das experimentelle und simulierte UV/Vis-Spektrum exemplarisch nur für die unsubstituierte Verbindung **17g** visualisiert wird (Abbildung 3-236, **A**). Die dort dargestellten Balken repräsentieren die berechneten Oszillatorstärken der Übergänge und verdeutlichen, dass die beiden Absorptionsbanden jeweils aus mehreren Einzelübergängen bestehen, die infolge der spektralen Linienverbreiterung zu breiten Banden verschmelzen. Die kürzerwellige Absorptionsbande wird vom HOMO-1→LUMO-Übergang ($S_0 \rightarrow S_8$) dominiert. Dieser Übergang zeigt den Charakter eines LE-Zustands, da die Elektronendichten der beteiligten Orbitale stark überlappen, was in einer hohen Oszillatorstärke f resultiert (Abbildung 3-236, **B** unten). Die dominanten Übergänge $S_0 \rightarrow S_2$ und $S_0 \rightarrow S_3$ sind maßgeblich an der Überlagerung des längstwelligen Absorptionsmaximums beteiligt.

Tabelle 3-73: TD-DFT-Berechnungen zu den UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmaxima der *sym-o*-bTAA **17c**, **17e-h**, **17j**, **17l** und **17n** (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max, Abs(exp)}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max, Abs(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag	$\lambda_{max, Em(exp)}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{max, Em(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag
17c	OMe	H	262 (18600)	268 (0.2750) HOMO-1 → LUMO (60 %) HOMO → LUMO+5 (32 %)	400	404 (0.1634) HOMO → LUMO (98 %)
				270 (0.1282) HOMO → LUMO+5 (54 %) HOMO-1 → LUMO (36 %)		
				305 (0.3259) HOMO → LUMO+2 (95 %)		
				317 (0.1039) HOMO → LUMO+1 (97 %)		
				344 (sh, 2300) 335 (0.0991) HOMO → LUMO (97 %)		
17g	H	H	302 (20800)	249 (0.3197) HOMO-1 → LUMO (79 %)	408	413 (0.1111) HOMO → LUMO (98 %)
				302 (0.3328) HOMO → LUMO+2 (96 %)		
				317 (0.0924) HOMO → LUMO+1 (97 %)		
				346 (sh, 1000) 343 (0.0829) HOMO → LUMO (98 %)		
17j	F	H	302 (21500)	249 (0.3500) HOMO-1 → LUMO (92 %)	412	413 (0.1052) HOMO → LUMO (98 %)
				305 (0.2789) HOMO → LUMO+2 (86 %)		
				317 (0.1032) HOMO → LUMO+1 (89 %)		
				341 (sh, 3000) ^[c] 342 (0.0762) HOMO → LUMO (98 %)		
17l	CF ₃	H	302 (20900)	253 (0.4281) HOMO-1 → LUMO (92 %)	442	458 (0.0800) HOMO → LUMO (98 %)
				286 (0.0886) HOMO → LUMO+4 (81 %)		
				292 (0.1072) HOMO → LUMO+3 (81 %)		
				306 (0.2163) HOMO → LUMO+2 (87 %)		
				318 (0.0785) HOMO → LUMO+1 (88 %)		
359 (sh, 1900) 369 (0.0675) HOMO → LUMO (98 %)						

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁷ M. ^[c] Aus den experimentellen Daten mit Gaußfunktion approximierter längstwelliger Übergang $\lambda_{Abs, approx}$.

Tabelle 3-73 (Fortsetzung): TD-DFT-Berechnungen zu den UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmaxima der *sym-o*-bTAA **17c**, **17e–h**, **17j**, **17l** und **17n** (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max, Abs(exp)}$ [nm] m ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max, Abs(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag	$\lambda_{max, Em}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{max, Em(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag	
17n	CN	H	295 (20700)	260 (26200)	271 (0.5786) HOMO-1 → LUMO (89 %)	478	491 (0.0757) HOMO → LUMO (99 %)
					289 (0.1114) HOMO → LUMO+4 (91 %)		
					296 (0.1887) HOMO → LUMO+3 (92 %)		
					309 (0.1421) HOMO → LUMO+1 (37 %) HOMO → LUMO+2 (58 %)		
					318 (0.0597) HOMO → LUMO+1 (59 %) HOMO → LUMO+2 (38 %)		
	354 (sh, 2900)	405 (0.0556) HOMO → LUMO (99 %)					
17e	H	OMe	306 (22500)	239 (20500)	247 (0.2659) HOMO-2 → LUMO (67 %)	454	475 (0.0611) HOMO → LUMO (98 %)
					295 (0.1645) HOMO → LUMO+4 (88 %)		
					303 (0.0888) HOMO → LUMO+3 (87 %)		
					314 (0.2041) HOMO → LUMO+2 (94 %)		
					339 (0.1091) HOMO → LUMO+1 (96 %)		
	363 (sh, 2400)	373 (0.0556) HOMO → LUMO (98 %)					
17f	H	tBu	304 (24000)	233 (19000)	249 (0.3662) HOMO-1 → LUMO (95 %)	427	435 (0.0919) HOMO → LUMO (98 %)
					284 (0.0758) HOMO → LUMO+4 (88 %)		
					306 (0.4215) HOMO → LUMO+2 (95 %)		
					323 (0.1096) HOMO → LUMO+1 (97 %)		
					350 (sh, 4300) ^[c]		
17h	H	F	298 (18700)	236 (16500)	250 (0.3015) HOMO-1 → LUMO (95 %)	412	421 (0.0943) HOMO → LUMO (98 %)
					292 (0.0686) HOMO → LUMO+3 (85 %)		
					300 (0.2794) HOMO → LUMO+2 (95 %)		
					323 (0.1010) HOMO → LUMO+1 (96 %)		
					351 (sh, 1800)		

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁷ M. ^[c] Aus den experimentellen Daten mit Gaußfunktion approximierter längstwelliger Übergang $\lambda_{Abs, approx}$.

Der HOMO→LUMO-Übergang erscheint im Absorptionsspektrum als kleine längstwellige Schulter, da er leicht mit dem vorgelagerten Maximum überlagert ist. Dieser Übergang weist einen CT-Charakter auf, weil die Elektronendichte vom TAA- zum Biarylteil verschoben wird.

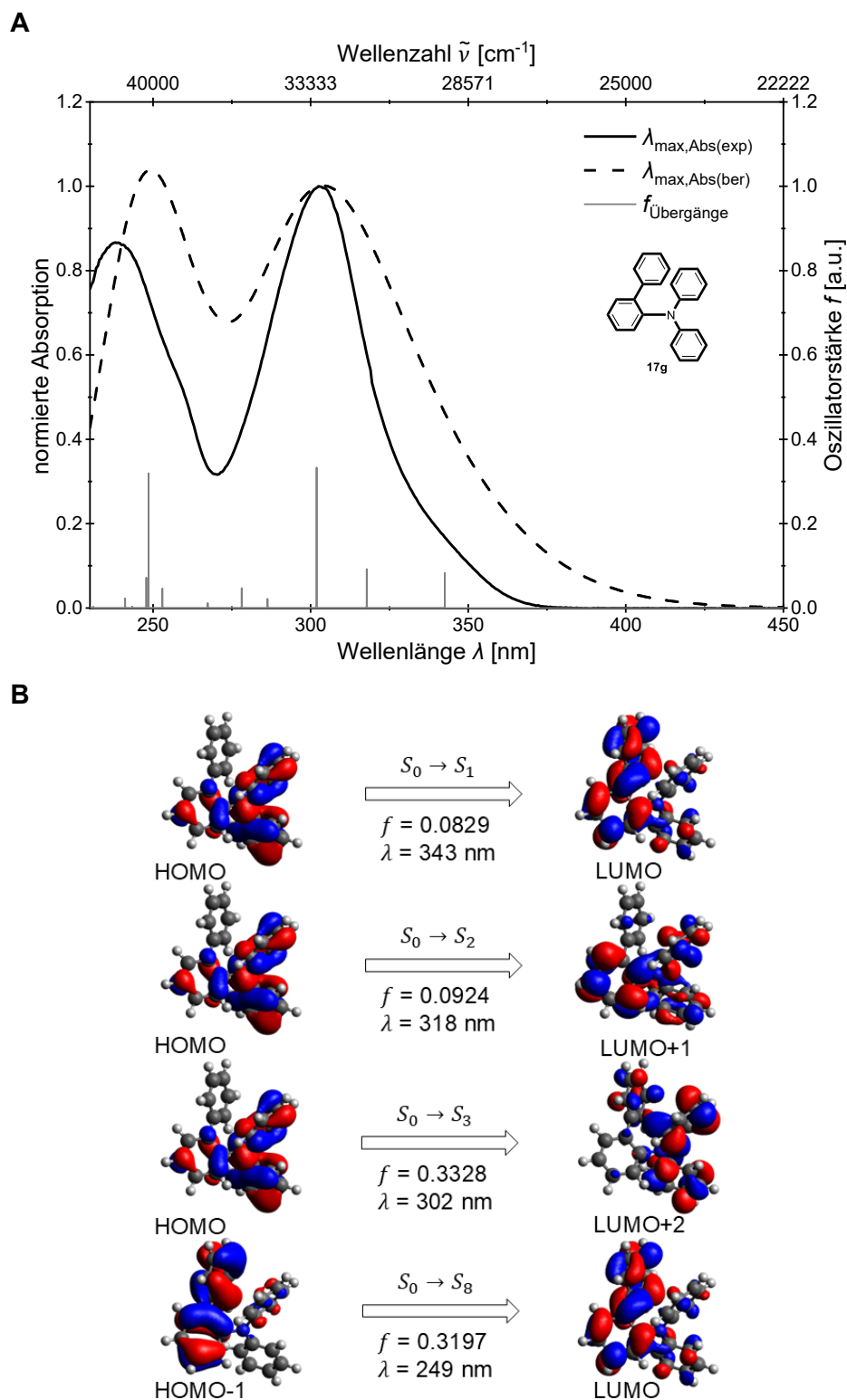


Abbildung 3-236: **(A)** Vergleich des berechneten (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2) und experimentell bestimmten (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$) UV/Vis-Spektrums von *sym-o*-bTAA **17g** mit den berechneten Oszillatorstärken als Balken. **(B)** Berechnete Molekülorbitale (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.025 a.u.) von **17g** für den HOMO→LUMO-Übergang und die drei dominantesten Energieübergänge.

Der Vergleich des experimentellen und simulierten UV/Vis-Spektrums von *sym-o*-bTAA **17g** mit dem der zuvor diskutierten *sym-m*-bTAA **13k** (Abbildung 3-162, Kapitel 3.3.6.5) und *sym-p*-bTAA **7n** (Abbildung 3-57, Kapitel 3.3.2.5) verdeutlicht erneut die starke Abhängigkeit

der elektronischen Übergangseigenschaften von der relativen Biarylsubstitutionsposition innerhalb der bTAA-Struktur. Bei der *para*-Verbindung **7n** dominiert der HOMO→LUMO-Übergang das längstwellige Absorptionsmaximum, was auf die hohe Oszillatorstärke zurückzuführen ist. Die effiziente lineare Konjugation durch die *para*-Substitution fördert eine ausgeprägte Delokalisation der Elektronendichte, wodurch die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen HOMO und LUMO und somit die Oszillatorstärke signifikant erhöht wird.^[408] Wie bereits für die *meta*-substituierten Isomere **13** gezeigt, weist dagegen auch die *ortho*-substituierte Reihe **17** eine geringe Oszillatorstärke beim HOMO→LUMO-Übergang auf, was auf einen schwach erlaubten Übergang schließen lässt. Dies präsentiert sich exemplarisch an *sym-o*-bTAA **17g**, bei dem der berechnete HOMO→LUMO-Übergang bei etwa 343 nm eine geringe Oszillatorstärke besitzt und im Absorptionsspektrum lediglich als schwach ausgeprägte Schulter erscheint (Abbildung 3-236, **A**).

Im Unterschied zu den *sym-p*-bTAA **7** zeigen die *sym-o*-bTAA **17**, ebenso wie die *sym-m*-bTAA **13**, entweder eine solche Schulter oder ein bis zur Basislinie flach auslaufendes Spektrum nach dem längstwelligen Absorptionsmaximum. Bei den *sym-o*-bTAA **17b**, **17f** und **17i-j** fällt diese Schulter jedoch vollständig mit der längstwelligen Absorptionsbande zusammen, weshalb die Normierung für alle *sym-o*-bTAA **17** einheitlich auf die Bande und nicht auf die Schulter erfolgt. Das simulierte Absorptionsmaximum der vorgelagerten Bande bei etwa 350 nm resultiert daher eher aus dominanteren Übergängen in höhere angeregte Zustände, da diese eine größere Oszillatorstärke aufweisen. Dies ist vermutlich auf die bessere Überlappung der beteiligten Orbitale zurückzuführen, wie etwa zwischen dem HOMO und LUMO+2 (Abbildung 3-236, **B**). Die Elektronendichte ist bei *sym-o*-bTAA **17** wahrscheinlich wegen eingeschränkter Konjugation, bedingt durch Verdrillung aufgrund sterischer Hinderung und nicht-linearen Kopplung, nicht so vollständig delokalisiert wie bei den *para*-Derivaten **7**. HOMO und LUMO sind zudem, ähnlich wie bei den *meta*-substituierten Derivaten **13**, stärker auf unterschiedlichen Molekülteilen als bei **7** lokalisiert, was die effektive Orbitalüberlappung herabsetzt (Abbildung 3-237). Diese Faktoren führen gemeinsam zu einer geringeren Übergangswahrscheinlichkeit zwischen HOMO und LUMO und somit zu einer reduzierten Oszillatorstärke im Vergleich zu den *sym-p*-bTAA **7**. Die Oszillatorstärke der *sym-o*-bTAA **17** liegt dennoch über der der *sym-m*-bTAA **13**, was sich durch die elektronisch ungünstige Konjugation der *meta*-Substitution begründen lässt. Diese bewirkt vermutlich eine noch geringere Delokalisation der Elektronendichte zwischen Biaryl- und TAA-Einheit und damit eine schwächere Orbitalüberlappung.

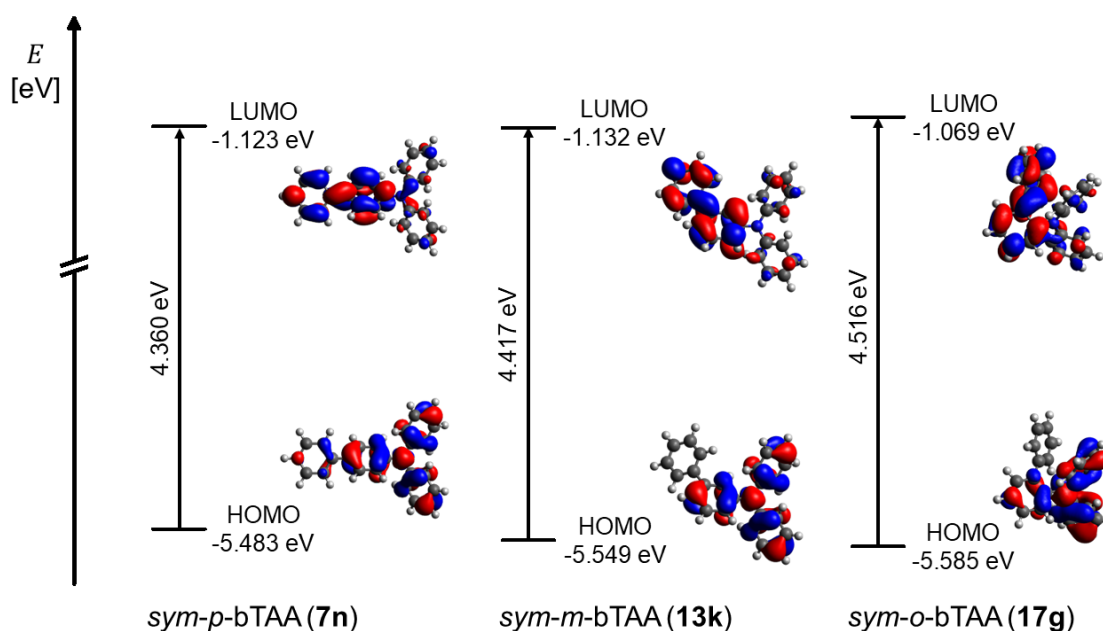


Abbildung 3-237: Ausgewählte *Kohn-Sham*-FMO der *sym-p*-bTAA **7n**, *sym-p*-bTAA **13k** und *sym-o*-bTAA **17g** unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die quantenchemischen Berechnungen sagen für die *para*-substituierte Verbindung **7** eine deutlich kleinere Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ voraus als für die *meta*- und *ortho*-Derivate **13** bzw. **17** (Abbildung 3-237). Dies steht jedoch im Widerspruch zu den experimentellen Daten (vgl. Abbildung 3-221, Kapitel 3.3.10.5), da die Anregungsenergie der *para*-Verbindungen **7** dort höher liegt. Die Berechnungen unterschätzen folglich die tatsächliche Übergangsenergie. Das Rechenmodell eignet sich daher etwas besser zur Vorhersage der photophysikalischen Eigenschaften von *meta*- und *ortho*-Verbindungen, bei denen der HOMO→LUMO-Übergang experimentell als abgegrenzte, längstwellige Schulter auftritt. Bei den *sym-p*-bTAA **7** hingegen ergibt sich die experimentell beobachtete längstwellige Absorptionsbande aus einer Überlagerung mehrerer Übergänge, was die direkte Vergleichbarkeit mit dem berechneten HOMO→LUMO-Übergang erschwert.

Des Weiteren liegt die berechnete sowie experimentelle Emission der *para*-Derivate **7** bei höheren Energien, was auf eine geringere Stabilisierung des angeregten Zustands durch das umgebene Lösungsmittel hinweisen könnte (Abbildung 3-238). Gemäß den quantenchemischen Rechnungen fällt die Ladungstrennung wegen der besseren Konjugation in *para*-Stellung durch die planare, wenig verzerrte Geometrie schwächer aus als bei den *meta*- und *ortho*-Verbindungen **13** bzw. **17**. Dies führt zu einer weniger effizienten Stabilisierung der *sym-p*-bTAA **7** durch Lösungsmittelwechselwirkungen sowohl im S_1^* - als auch im S_0^* -Zustand und resultiert in einer etwas hypsochrom verschobenen Emission.

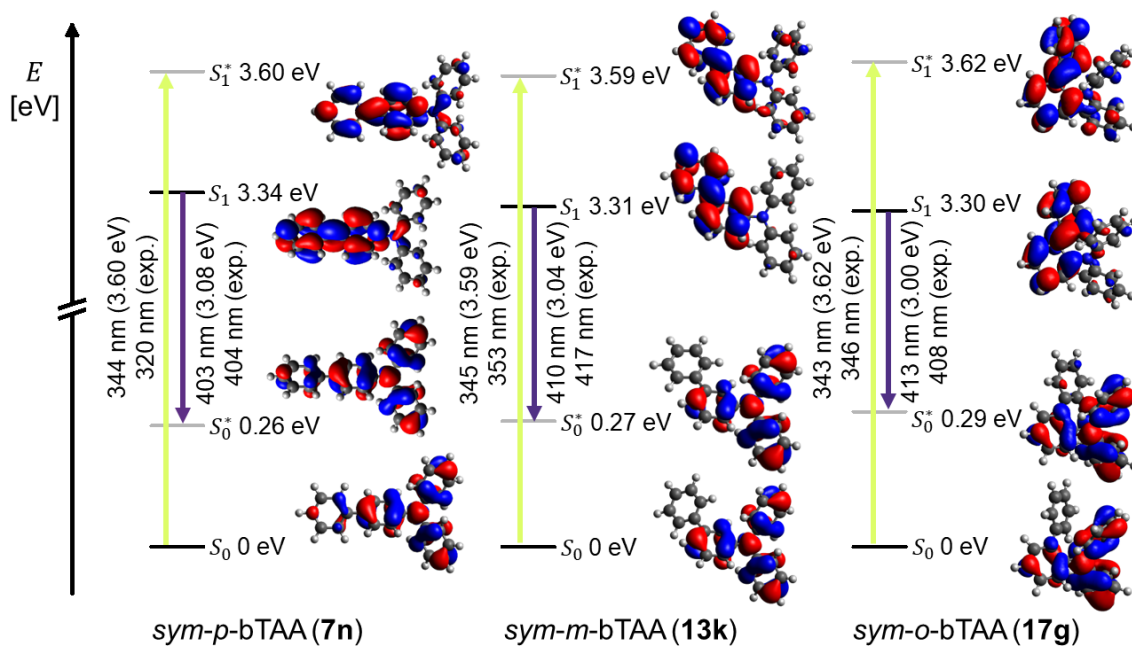


Abbildung 3-238: TD-DFT-berechnete *Jablonski*-Diagramme und *Kohn-Sham*-FMO, die dem S_0 - S_1^* -Übergang (Absorption bei der längsten Wellenlänge) und dem S_1 - S_0^* -Übergang (Fluoreszenz) der Grenz molekülorbitale der *sym-p*-bTAA **7n**, *sym-p*-bTAA **13k** und *sym-o*-bTAA **17g** entsprechen (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Zur differenzierten theoretischen Betrachtung der Substituenteneffekte werden im Folgenden die Einflüsse von R^1 und R^2 auf die *sym-o*-bTAA **17** getrennt analysiert. Eine detaillierte Untersuchung ihrer individuellen Beiträge ist erforderlich, da beide Positionen die photophysikalischen Eigenschaften in differenzierter Weise beeinflussen (vgl. vorheriges Kapitel 3.3.10.5). Zunächst wird der Einfluss des Arylsubstituenten R^2 auf das zentrale Stickstoffatom und das Luminophorsystem anhand der konsanguinen Reihen **17e-h** mit konstantem Substituenten an Position R^1 ($R^1 = \text{H}$) im Biarylteil untersucht. Der Effekt von R^2 auf die elektronischen Eigenschaften lässt sich für die Verbindungen **17e**, **17g** und **17h** mithilfe der FMO in Abbildung 3-239 visualisieren.

Gemäß den TD-DFT-Berechnungen kann der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang der Reihe **17e-h** aufgrund der hohen Beteiligung ($\geq 98\%$) näherungsweise als HOMO \rightarrow LUMO-Übergang beschrieben werden. Aus diesem Grund wurde auf die Berechnung der NTO verzichtet, da diese wegen der dominanten Beteiligung nahezu identisch mit den Grenz molekülorbitalen wären.^[360] Analog zu den *sym-p*-bTAA **7** und den *sym-m*-bTAA **13** sinkt die HOMO-Energie mit abnehmender Donorstärke von -5.298 eV (**17e**) über -5.585 eV (**13k**) auf -5.612 eV (**13l**) (Abbildung 3-239). Bei der LUMO-Energie ist dieser Effekt weniger ausgeprägt.

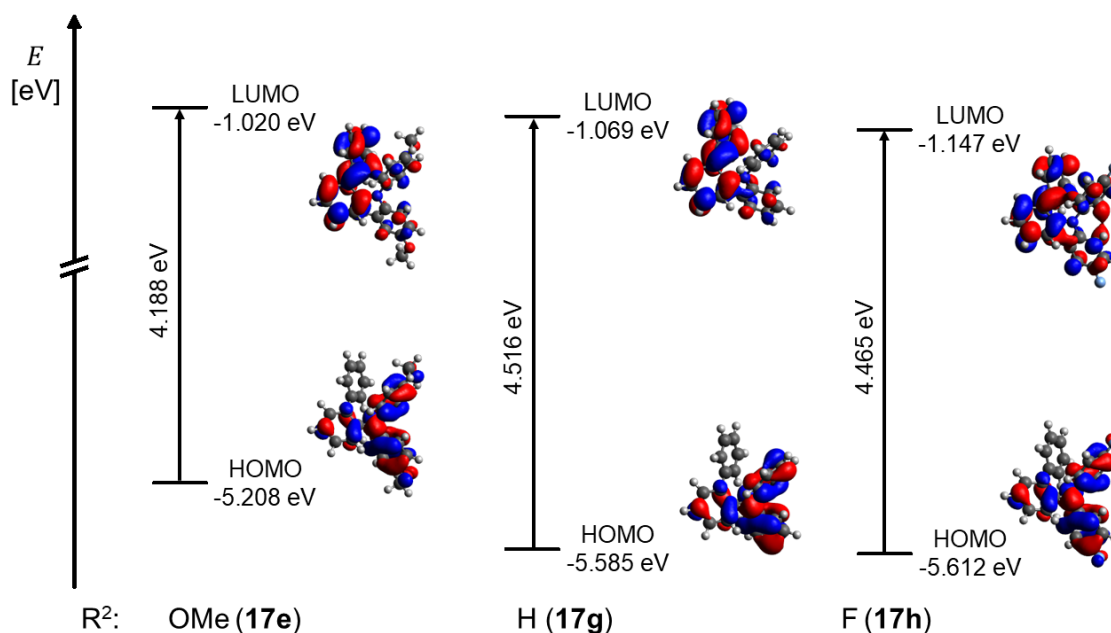


Abbildung 3-239: Ausgewählte *Kohn-Sham*-FMO der *sym-o*-bTAA **17e**, **17g** und **17h** unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die berechneten FMO zeigen, dass die Koeffizientendichten der HOMO der Verbindungen **17e–h** auf der TAA-Einheit lokalisiert sind (Abbildung 3-239). Durch photonische Anregung kommt es bei den HOMO→LUMO-Übergängen zu einem CT von der Triaryl- zur Biaryleinheit. Das LUMO ist daher hauptsächlich auf der Biaryleinheit lokalisiert. Mit abnehmendem Donorcharakter nimmt der CT-Charakter ab, wodurch die Elektronendichte stärker über das gesamte π -System delokalisiert ist (vgl. **17h**, Abbildung 3-239). Dieser Effekt lässt sich auch bei den *para*- und *meta*-Verbindungen beobachten, tritt aber bei den *ortho*-Derivaten besonders deutlich auf. Die räumliche Nähe von Biaryl- und TAA-Teil infolge sterischer Einflüsse könnte hier eine stärkere elektronische Kopplung zwischen den Molekülteilen durch verbesserte Orbitalüberlappung begünstigen.

Die experimentell ermittelten Absorptionsbanden bei kürzeren Wellenlängen bestehen aus bis zu drei Übergängen in höhere Zustände ($\geq S_8^*$, HOMO-1→LUMO (**17f**, **17g** und **17h**) oder HOMO-2→LUMO (**17e**)). Des Weiteren zeigen die TD-DFT-Berechnungen, dass in den experimentell ermittelten längstwelligsten Absorptionsmaxima bis zu vier Übergänge in ebenfalls höheren Zuständen überlappen ($\geq S_2^*$, HOMO→LUMO+1 (**17e**, **17f**, **17g** und **17h**), HOMO→LUMO+2 (**17e**, **17f**, **17g** und **17h**), HOMO→LUMO+3 (**17h**) oder HOMO→LUMO+4 (**17e** und **17f**)). Bei **17e** und **17g–h** entspricht die photonische Anregung in den S_1^* -Zustand einem HOMO→LUMO-Übergang, der im Absorptionsspektrum als bathochrom verschobene Schulter des längstwelligsten Absorptionsmaximums auftritt. Beim Derivat **17f** ist dagegen eine solche Schulter im experimentellen Absorptionsspektrum nicht zu beobachten, da der HOMO→LUMO-Übergang in den S_1^* -Zustand mit dem längstwelligsten Absorptionsmaximum zusammenfällt. Mithilfe der TD-DFT-Rechnungen konnte jedoch die Energie des reinen

HOMO→LUMO-Übergangs $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ ermittelt werden, welche der Energie der theoretischen längstwelligsten Absorptionsbande ohne Überlappung entsprechen würde. Die Auftragung der Energien $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ gegen den Substituentenparameter σ_p^+ (Abbildung 3-240) resultiert in einer sehr guten Korrelation ($r^2 = 0.989$). Die positive Korrelation indiziert, dass für die längstwellige Absorption eine hypsochrome Verschiebung mit abnehmender Donorstärke des Substituenten an R^2 , also mit steigendem σ_p^+ , zu erwarten ist. Dies steht im Einklang mit der Korrelation aus dem vorherigen Kapitel 3.3.10.5, in die sowohl experimentelle als auch simulierte Daten eingingen. Die simulierte längstwellige Absorption von **17f** könnte demnach gut mit den tatsächlichen Werten übereinstimmen. In Analogie zu den *sym-p*-bTAA **7** und *sym-m*-bTAA **13** deutet die gute Korrelation mit dem Substituentenparameter σ_p^+ darauf hin, dass Donoren an R^2 die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ über mesomere Effekte verringern. Sie destabilisieren das HOMO, welches an der TAA-Einheit und somit direkt an R^2 lokalisiert ist, während Akzeptoren dieses stabilisieren. Gemäß Abbildung 3-239 wird die HOMO-Energie stärker beeinflusst als die des LUMOs, wodurch sich die Energielücke mit abnehmender Donorstärke vergrößert, was die Korrelation mit σ_p^+ erklärt.

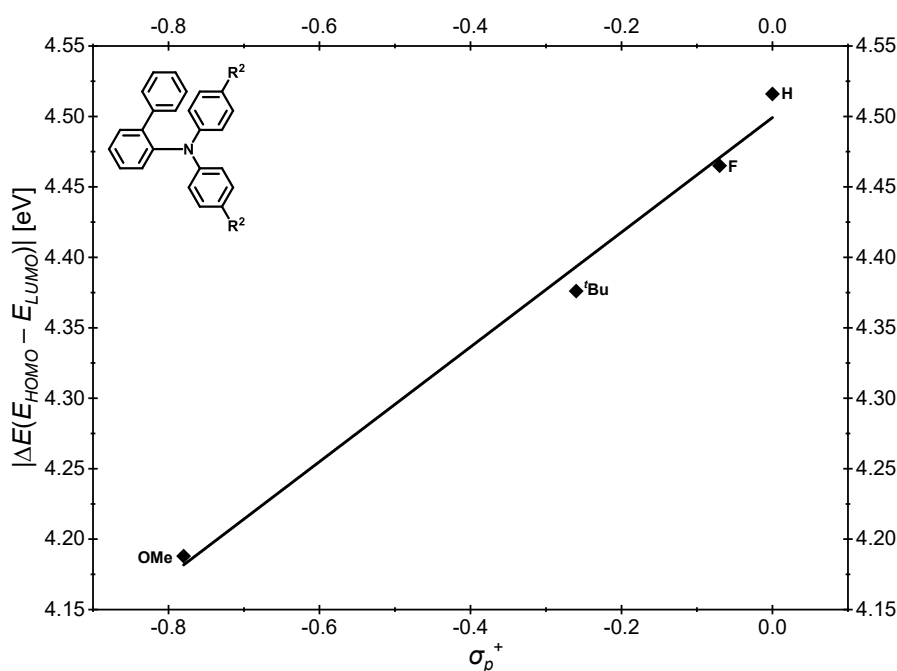


Abbildung 3-240: Korrelation der Energiedifferenz ΔE zwischen der HOMO-Energie E_{HOMO} und der LUMO-Energie E_{LUMO} mit dem Substituentenparameter σ_p^+ ^[203] der *sym-o*-bTAA **17e-h** mit einem Phenylsubstituenten im Biarylteil ($R^1 = H$ (konstant)) (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO}) = 0.407 \text{ eV} \cdot \sigma_p^+ + 4.499 \text{ eV}$, $r^2 = 0.989$).

Der Vergleich der *Jabłoński*-Diagramme der Verbindungen **17e**, **17g** und **17h** (Abbildung 3-241) verdeutlicht, dass die Energie des schwingungsangeregten S_1^* -Zustands mit abnehmender Donorstärke an Position R^2 zunimmt. Die Elektronendichte wird im angeregten Zustand durch elektronenschiebende Substituenten an der Position R^2 stabilisiert, da das LUMO an der Biaryleinheit lokalisiert ist.

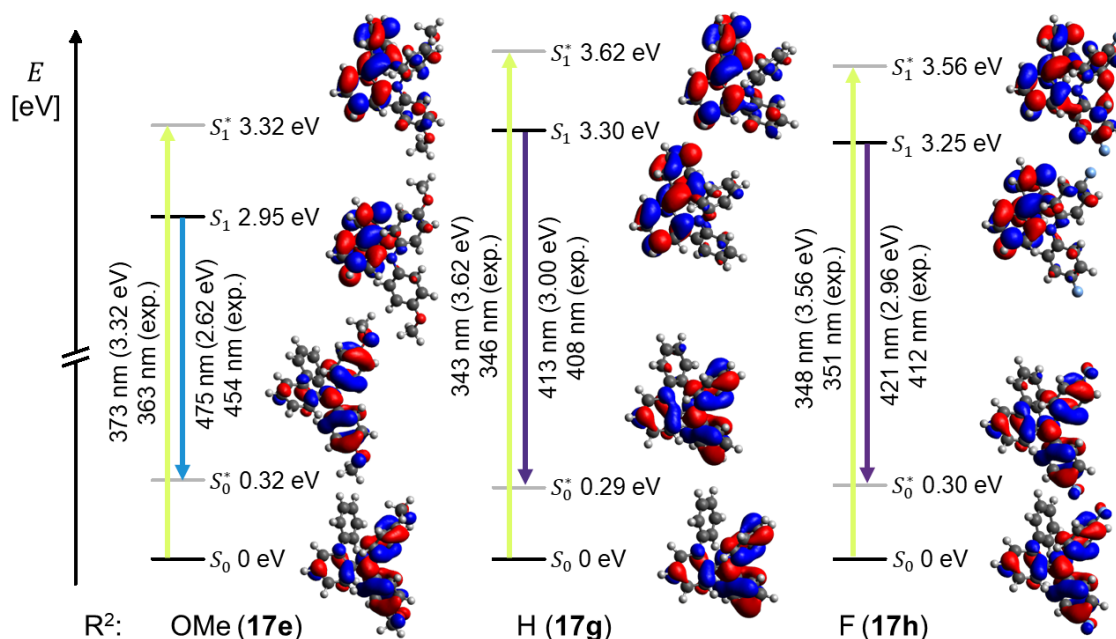


Abbildung 3-241: Mit TDDFT-berechnete *Jablonski*-Diagramme und *Kohn-Sham*-FMO, die dem S_0 - S_1^* -Übergang (Absorption bei der längsten Wellenlänge) und dem S_1 - S_0^* -Übergang (Fluoreszenz) der *sym-o*-bTAA **17e**, **17g** und **17h** entsprechen (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Mit abnehmendem Donorcharakter verschiebt sich das Emissionsmaximum entsprechend hypsochrom, was im Einklang mit den experimentellen Daten steht. Analog zu den experimentellen Daten führt die Auftragung der berechneten Emissionsmaxima mit dem erweiterten *Hammett*-Parameter σ_p^+ zur höchsten Korrelation (Abbildung 3-242). Es ergibt sich dabei eine positive Korrelation, da die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^+ , zunimmt und die Emission sich hypsochrom verschiebt.

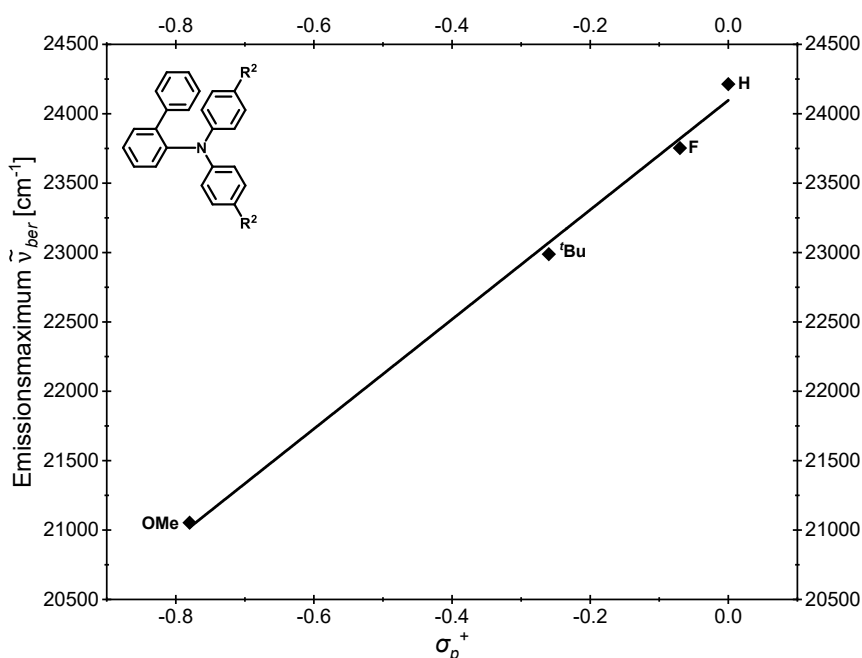


Abbildung 3-242: Korrelation des berechneten Emissionsmaximums mit dem Substituentenparameter $\sigma_p^{+ [203]}$ der *sym-o*-bTAA **17e-h** mit einem Phenylsubstituenten im Biarylteil ($R^1 = \text{H}$ (konstant)), Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2 , $\tilde{\nu}_{Em,ber} = 3946 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 24097 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.996$).

Abbildung 3-241 verdeutlicht, dass der Methoxydonor bei **17e** den Energieunterschied zwischen dem schwingungsangeregten und dem schwingungsentspannten S_1 -Zustand vergrößert, was in einer entsprechend höheren *Stokes*-Verschiebung resultiert. Die stärkere strukturelle Verdrillung von **17e** lässt sich auch anhand der Änderung des Torsionswinkels α_1 der Triarylgruppen in Bezug auf die Ebene NC_3 -Einheit durch den S_0 - S_1 -Übergang belegen (Abbildung 3-243). Der Torsionswinkel α_1 von **17e** nimmt durch die photonische Anregung von 49° auf 57° zu, wohingegen sich der von **17g** und **17h** jeweils nur um 1° verändert. Die photonische Anregung bewirkt beim Biarylteil der konsanguine Reihe **17e**, **17g** und **17h** zudem eine Abnahme des Torsionswinkels α_2 zwischen beiden Arylen. Der Torsionswinkel α_2 nimmt jedoch nicht so stark ab wie bei den *sym-p*-bTAA **7** und den *sym-m*-bTAA **13**, sodass die beiden Arylreste des Biarylteils nicht coplanar im schwingungsrelaxierten S_1 -Zustand vorliegen.

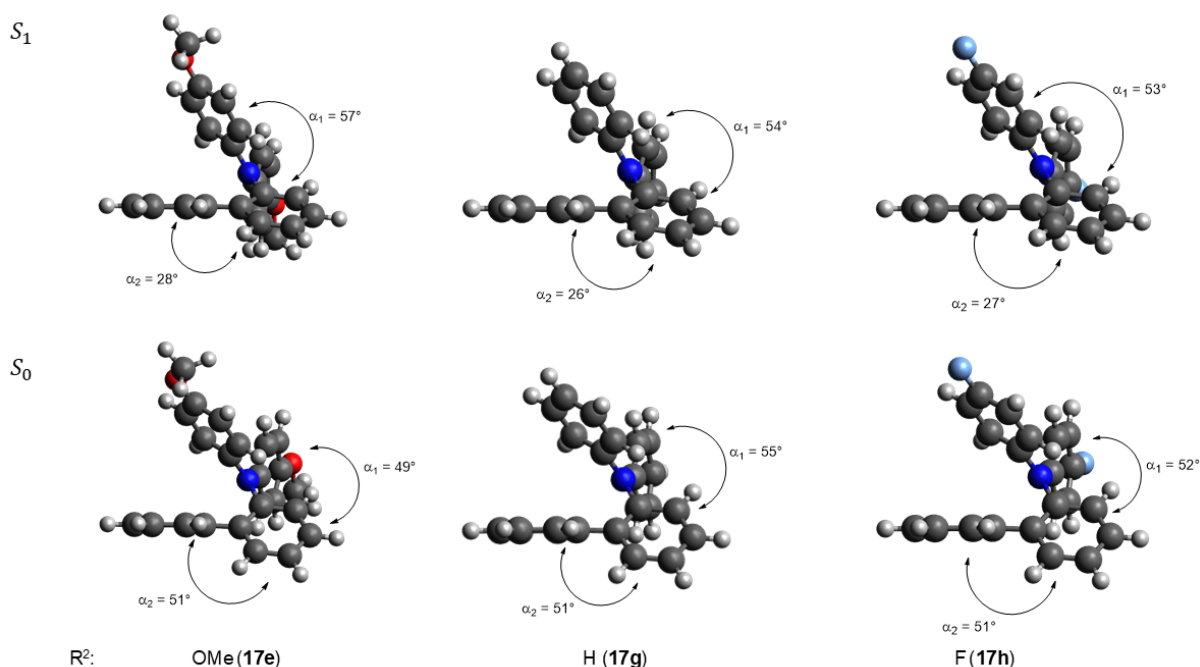


Abbildung 3-243: Graphische Darstellung der schwingungsrelaxierten Minimumgeometrien der S_0 - und S_1 -Zustände der *sym-o*-bTAA **17e**, **17g** und **17h** in der Seitenperspektive auf die Biaryleinheit (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2).

Die Auftragung der quantenchemisch berechneten *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$ gegen die verschiedenen *Hammitt*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergibt die höchste Korrelation mit σ_p^+ (Abbildung 3-244).^[203] Dies deutet auf eine verstärkte molekulare Relaxation durch elektronenschiebende Gruppen an R^2 hin. Die Auswertung in Kapitel 3.3.10.5 lieferte dagegen die höchste Korrelation mit dem ursprünglichen *Hammitt*-Parameter σ_p . Allerdings war die Bestimmung der experimentellen *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ aufgrund der, in die Berechnung eingehenden, schwach ausgeprägten längstwelligeren Absorptionsschulter weniger genau. Es flossen zudem auch simulierte Werte in die Analyse ein, was die Vergleichbarkeit mit den

theoretischen Ergebnissen einschränkt. Dies zeigt sich auch daran, dass die quantenchemisch berechneten *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$ tendenziell größer ausfallen als die experimentell ermittelten Werte $\Delta\tilde{\nu}_s$.

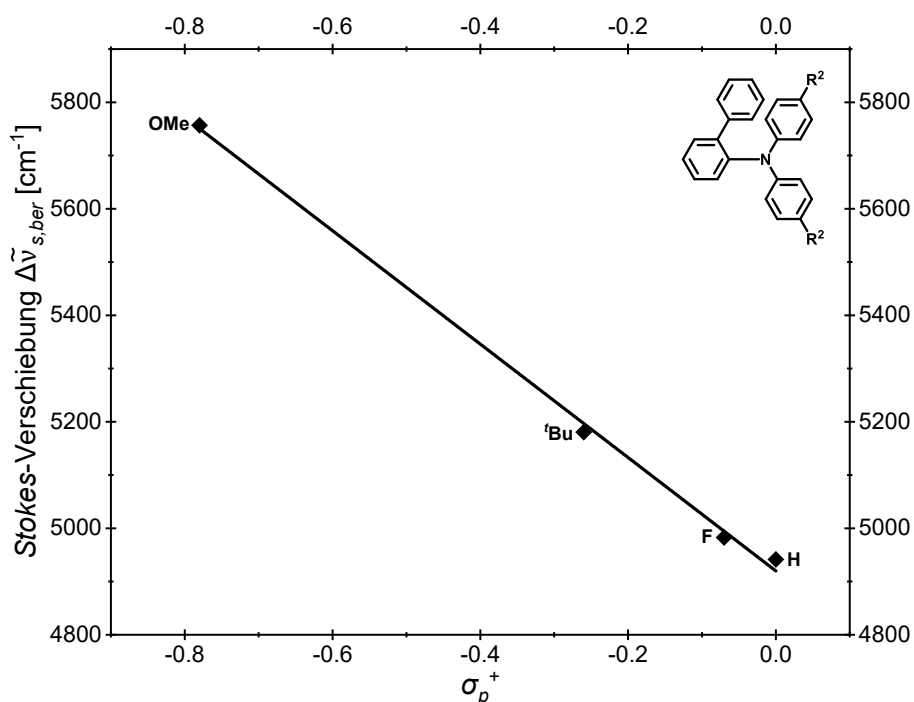


Abbildung 3-244: Korrelation der berechneten *Stokes*-Verschiebung mit dem Substituentenparameter $\sigma_p^{+ [203]}$ der *sym-o*-bTAA **17e-h** mit einem Phenylsubstituenten im Biarylteil ($R^1 = \text{H}$ (konstant), Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2 , $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber} = -1065 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 4920 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.998$).

Die konsanguine Reihe der *sym-o*-bTAA **17c**, **17g**, **17j**, **17l** und **17n** mit Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom ($R^2 = \text{H}$) soll ebenfalls quantenchemisch analysiert werden, um den allgemeinen Einfluss des Arylsubstituenten R^1 auf das Luminophorsystem zu ermitteln. Dieser Einfluss von R^1 ist für die Verbindungen **17c**, **17g** und **17n** durch die Energien der FMO in Abbildung 3-245 visualisiert. Mit abnehmender Donorstärke und zunehmender Akzeptorstärke sinkt die HOMO-Energie von -5.556 eV (**17c**) über -5.585 eV (**17g**) auf -5.674 eV (**17n**). Dieser Effekt ist noch ausgeprägter für die LUMO-Energie, die -0.946 eV (**17c**) über -1.069 eV (**17g**) auf -1.821 eV (**17n**) sinkt. Die berechneten FMO zeigen, dass bei den Verbindungen **17c**, **17g**, **17j**, **17l** und **17n** die Koeffizientendichte der HOMO primär auf der TAA-Einheit lokalisiert ist. Die photonische Anregung bewirkt bei den HOMO→LUMO-Übergängen einen CT von der TAA-Einheit zur Biaryleinheit, da sich die Koeffizientendichte im LUMO überwiegend auf dem Biarylteil befindet. Mit steigendem Donorcharakter bleibt die Koeffizientendichte des LUMO zwar weiterhin auf dem Biarylteil konzentriert, verteilt sich jedoch im Vergleich zu den Derivaten mit elektronenziehenden Substituenten an R^1 stärker über das gesamte π -System.

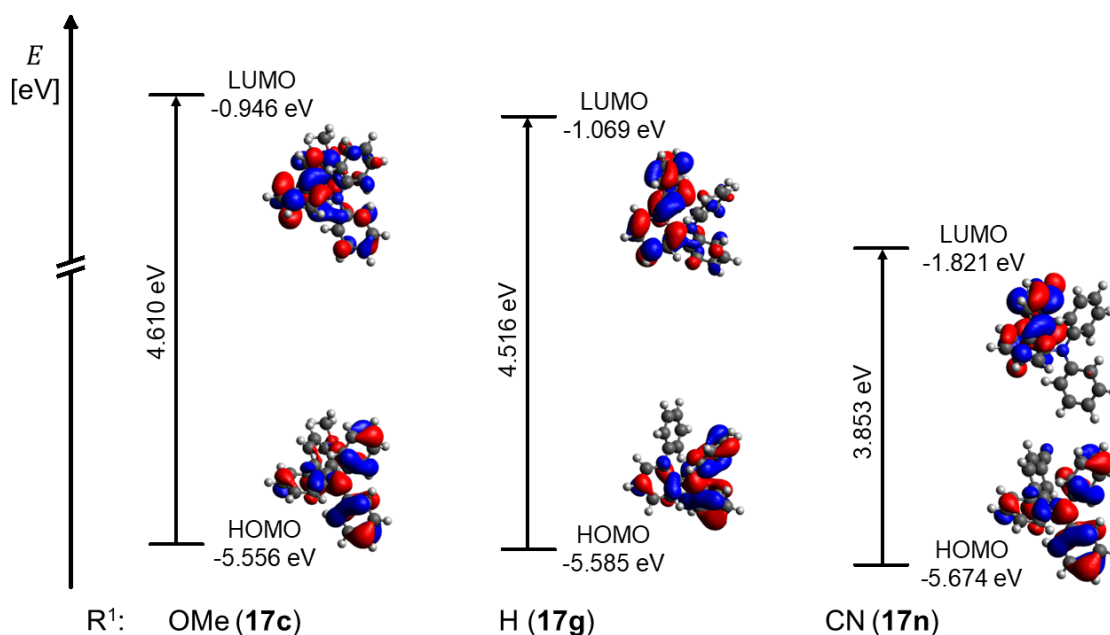


Abbildung 3-245: Ausgewählte *Kohn-Sham*-FMO der *sym-o*-bTAA **17c**, **17g** und **17n** unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Für die experimentell ermittelten Absorptionsbanden bei kürzeren Wellenlängen lassen sich bei der konsanguinen Reihe **17c**, **17g**, **17j**, **17l** und **17n** bis zu zwei Übergängen in höhere Zustände zuordnen ($\geq S_6^*$, HOMO-1→LUMO (**17c**, **17g**, **17j**, **17l** und **17n**) und HOMO→LUMO+5 (**17c**)) (Tabelle 3-73). Die TD-DFT-Berechnungen zeigen zudem, dass in den experimentell ermittelten Absorptionsmaxima bei der längsten Wellenlänge bis zu sechs Übergänge in ebenfalls höhere Zustände überlappen ($\geq S_1^*$, HOMO→LUMO (**17j**), HOMO→LUMO+1 (**17c**, **17g**, **17j**, **17l** und **17n**), HOMO→LUMO+2 (**17c**, **17g**, **17j**, **17l** und **17n**), HOMO→LUMO+3 (**17l** und **17n**), HOMO→LUMO+4 (**17l** und **17n**)). Abgesehen von Verbindung **17j** entspricht die photonische Anregung in den S_1^* -Zustand vereinfacht einem HOMO→LUMO-Übergang, der im Absorptionsspektrum als bathochrom verschobene Schulter des längstwelligen Absorptionsmaximums erscheint. Für **17j** ließ sich der S_0 → S_1^* -Übergang jedoch im vorherigen Kapitel 3.3.10.5 mithilfe einer Gaußfunktion annähern. Es konnte dabei ein Maximum bei 341 nm bestimmt werden, das gut mit dem berechneten längstwelligen Übergang bei 342 nm übereinstimmt.

Die Auftragung der Energie des reinen HOMO→LUMO-Übergangs $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ gegen den Substituentenparameter σ_p^- (Abbildung 3-246) resultiert, genauso wie die Auftragung der experimentell bestimmten längstwelligen Absorption gegen σ_p^- , in einer guten Korrelation. Gemäß der negativen Korrelation wird die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ mit abnehmendem Donorcharakter, also steigendem σ_p^- , kleiner.

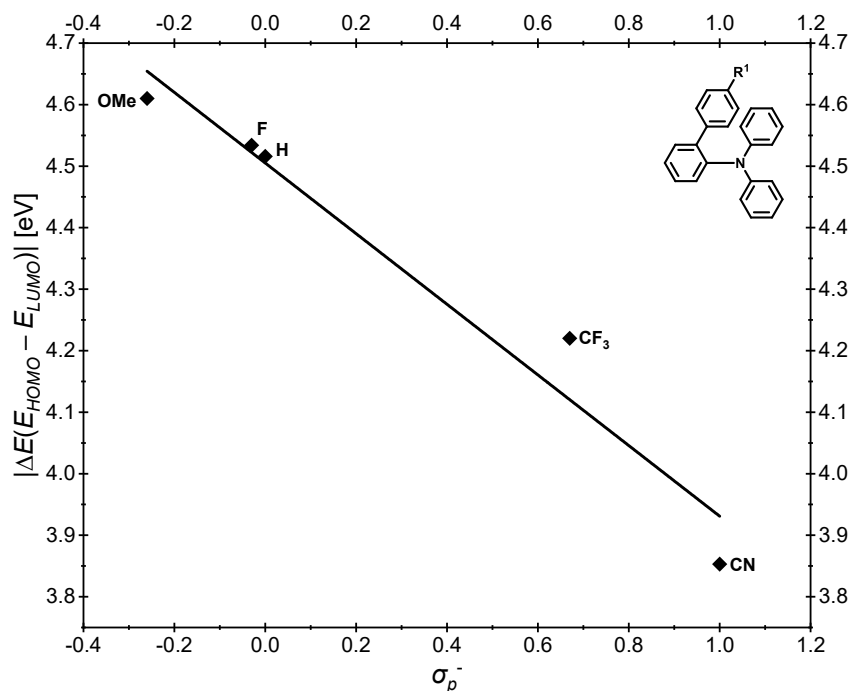


Abbildung 3-246: Korrelation der Energiedifferenz ΔE zwischen der HOMO-Energie E_{HOMO} und der LUMO-Energie E_{LUMO} mit dem Substituentenparameter σ_p^- ^[203] der *sym-o*-bTAA **17c**, **17g**, **17j**, **17l** und **17n** mit Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom ($R^2 = H$ (konstant), Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, ($\Delta E(E_{HOMO} - E_{LUMO}) = -0.574 \text{ eV} \cdot \sigma_p^- + 4.505 \text{ eV}$, $r^2 = 0.954$)).

Das längstwellige Absorptionsmaximum sollte sich folglich mit abnehmender Donorstärke bathochrom verschieben, was mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Aufgrund der guten Korrelation mit dem Substituentenparameter σ_p^- wird die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO} - E_{LUMO})$ direkt durch Mesomerieeffekte elektronenziehender Gruppen beeinflussen. Das LUMO ist an der Biaryleinheit in direkter Nähe zum Substituenten in Position R^1 lokalisiert, wodurch Donoren an dieser Position eine destabilisierende Wirkung besitzen. Akzeptoren dagegen stabilisieren das LUMO, indem sie Elektronendichte zu sich ziehen.

Gemäß Abbildung 3-245 wird die HOMO-Energie durch elektronenziehende Substituenten abgesenkt. Akzeptoren entziehen dem Molekül Elektronendichte, wodurch die Elektronen stärker gebunden sind und das HOMO energetisch tiefer liegt. Im Gegensatz dazu erhöhen elektronenschiebende Gruppen die Elektronendichte im Molekül, was zu einer Anhebung des HOMO-Niveaus führt.^[389] Das Grundzustandsdipolmoment $\vec{\mu}_G$ wird hierbei auch maßgeblich durch die elektronische Natur der Substituenten in R^1 und R^2 beeinflusst (Abbildung 3-247). Der Methoxydonor sowohl an R^1 (**17c**) als auch an R^2 (**17e**) induziert eine größere Ladungstrennung, was sich in erhöhten Dipolmomenten äußert. Akzeptoren wie die Trifluormethyl- (**17l**) und die Cyanogruppe (**17n**) an R^1 führen auch zu stark ausgeprägten Dipolmomenten, da sie Elektronendichte aus dem π -System abziehen und so die Polarisierung verstärken. Sterisch gehinderte oder neutralere Gruppen (**17f** und **17g**) resultieren dagegen in geringen Dipolmomenten.

Im Gegensatz zu den *sym-p*-bTAA **7** präsentieren die *sym-o*-bTAA **17** genauso wie die *sym-m*-bTAA **13** geringere Grundzustandsdipolmomente $\overline{\mu}_G$, insbesondere bei stark elektronenziehenden Substituenten wie bei den Verbindungen **17i** und **17n**. Die räumliche Nähe von Biaryl- und TAA-Teil infolge der *ortho*-Substitution führt vermutlich zu einer weniger ausgeprägten intramolekulare Ladungstrennung und so zu geringeren $\overline{\mu}_G$.

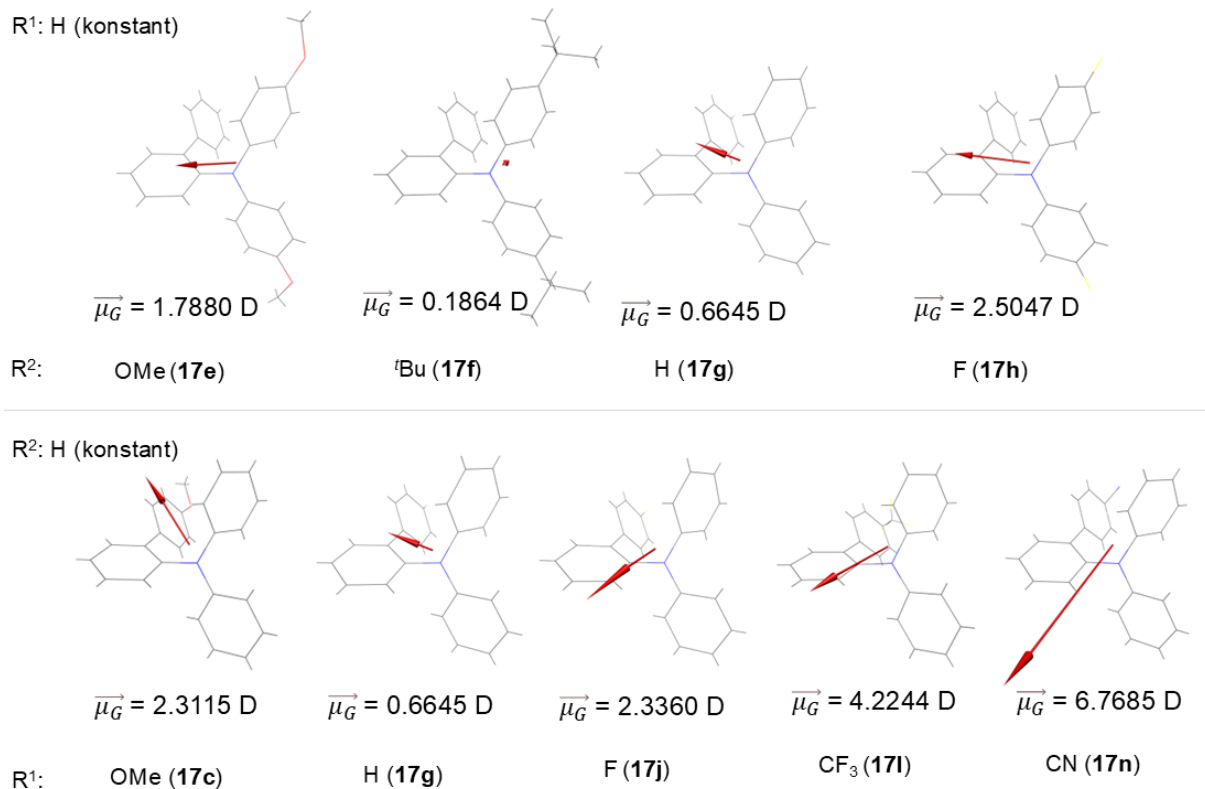


Abbildung 3-247: Grundzustandsdipolmomente $\overline{\mu}_G$ der *sym-o*-bTAA **17c**, **17e-h**, **17j**, **17i** und **17n** (Pfeil von positiver zu negativer Ladung, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Im Gegensatz zur konsanguinen Reihe **17e**, **17g** und **17h** mit variablem R² verhalten sich die Energien von HOMO und LUMO der konsanguinen Reihe **17c**, **17g** und **17n**, gemäß den vereinfachten *Jabloński*-Diagrammen, nicht gegenläufig, sondern nehmen mit sinkendem Donorcharakter von R¹ gemeinsam ab (Abbildung 3-248). Die Energien des schwingungsangeregten S₁^{*}-Zustands sinken mit abnehmendem Donorcharakter von R¹, da die Elektronendichte des angeregten Zustands scheinbar durch elektronenziehende Substituenten an R¹ stabilisiert wird, weil das LUMO überwiegend an der Biaryleinheit lokalisiert ist. Die Emission verschiebt sich somit bathochrom mit abnehmendem Donorcharakter, was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt (Tabelle 3-73).

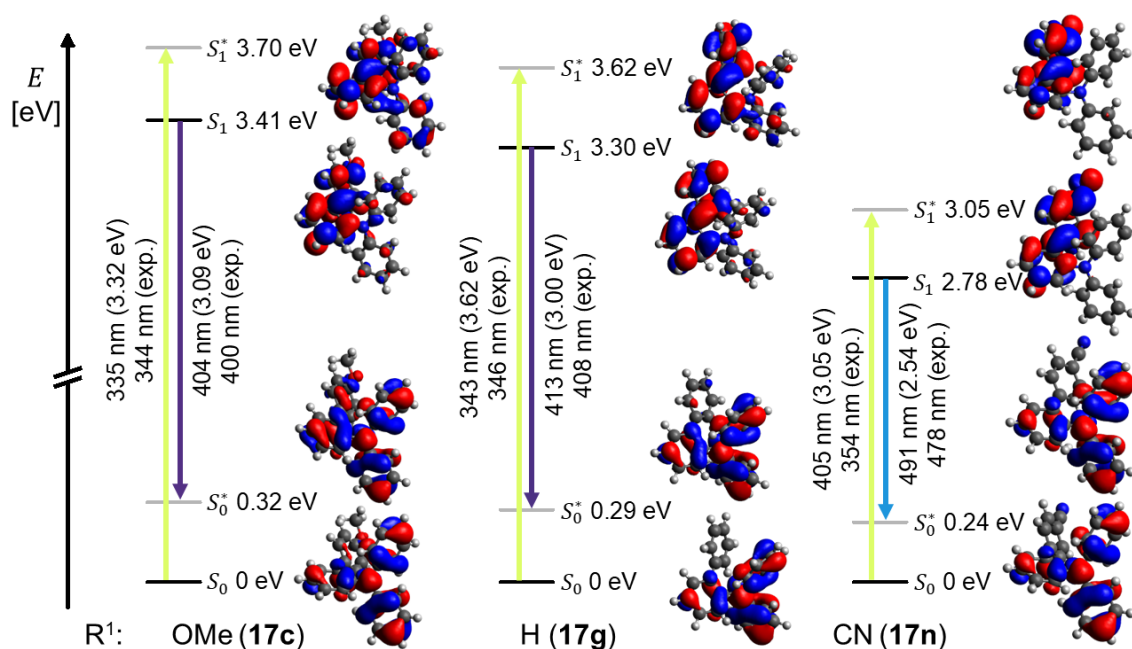


Abbildung 3-248: TD-DFT-berechnete *Jablonski*-Diagramme und *Kohn-Sham*-FMO, die dem S_0 - S_1^* -Übergang (Absorption bei der längsten Wellenlänge) und dem S_1 - S_0^* -Übergang (Fluoreszenz) der *sym*-*o*-bTAA **17c**, **17g** und **17n** entsprechen (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

In Analogie zur Auftragung der experimentellen Emissionsmaxima wird für die berechneten Emissionsmaxima ebenfalls die höchste Korrelation mit dem Substituentenparameter σ_p^- erzielt (Abbildung 3-249).^[203] Es ergibt sich eine negative Korrelation, da die Wellenzahl mit steigendem Akzeptorcharakter, also mit steigendem σ_p^- , sinkt und die Emission sich bathochrom verschiebt.

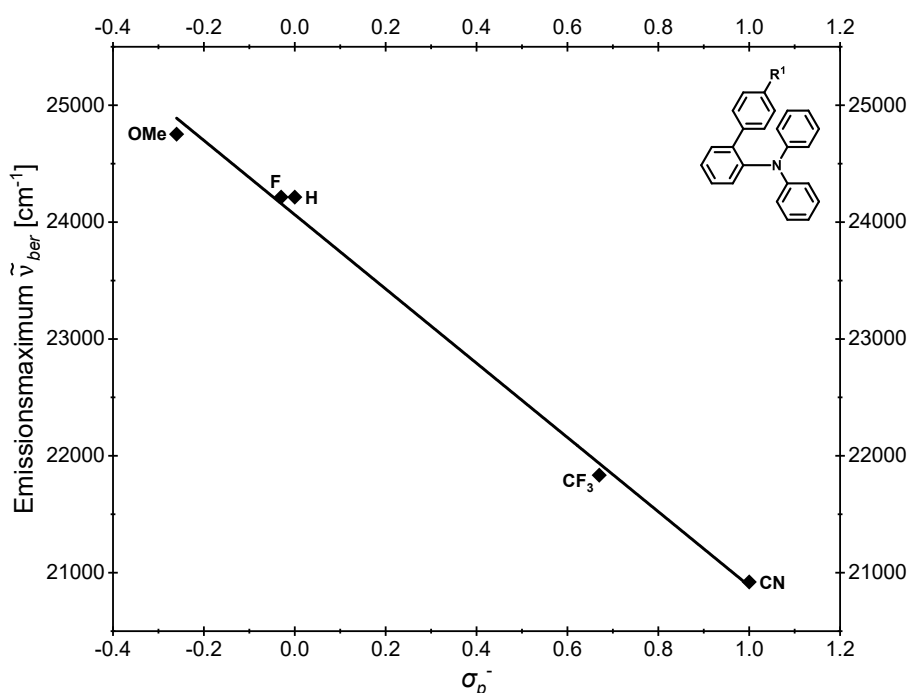


Abbildung 3-249: Korrelation der berechneten Emissionsmaxima mit dem Substituentenparameter σ_p^- ^[203] der *sym*-*o*-bTAA **17c**, **17g**, **17j**, **17l** und **17n** mit Phenylsubstituenten am zentralen Stickstoffatom ($R^2 = \text{H}$ (konstant), Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2 , $\tilde{\nu}_{Em,ber} = -3177 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 24063 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.995$).

Die quantenchemisch berechneten *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$ der konsanguinen Reihe **17c**, **17g**, **17j**, **17l** und **17n** sind in einer ähnlichen Größenordnung wie die experimentell ermittelten *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_s$ ($\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}(\mathbf{17g}) = 4900 \text{ cm}^{-1}$ vs. $\Delta\tilde{\nu}_s(\mathbf{17g}) = 4400 \text{ cm}^{-1}$). Die Auftragung der quantenchemisch berechneten *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$ gegen die verschiedenen *Hammett*-Parameter σ_p , σ_p^- , σ_p^+ , σ_R und σ_I ergibt jedoch keine signifikante Korrelation.^[203] Bereits im vorherigen Kapitel 3.3.10.5 zeigte die Analyse der experimentellen *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ für diese Derivatreihe einen nur sehr geringen Korrelationskoeffizienten ($r^2 = 0.755$). Die *ortho*-Biarylsubstitution könnte daher den Einfluss des Substituenten an R¹ auf die molekulare Relaxation und strukturelle Änderungen im angeregten Zustand abschwächen.

Für Verbindung **17n** zeigt sich verglichen zu **17c** und **17g** zwar die größte Änderung des Torsionswinkels α_1 der Triarylgruppen, jedoch nimmt der Torsionswinkel α_2 zwischen beiden Arylen der Biaryleinheit im Vergleich weniger stark ab (Abbildung 3-250). Ein klarer Trend einer stärkeren Verdrillung des gesamten Moleküls in Abhängigkeit von Donor- oder Akzeptorcharakter ist somit nicht erkennbar, was zusätzlich belegen könnte, weshalb sich keine signifikante Korrelation der berechneten *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{s,ber}$ mit den *Hammett*-Parametern aufstellen lässt. Genauso wie für die konsanguine Reihe **17e**, **17g** und **17h** wirkt die *ortho*-Biarylsubstitution einer vollständigen Planarisierung der beiden Arylgruppen in der Biaryleinheit entgegen.

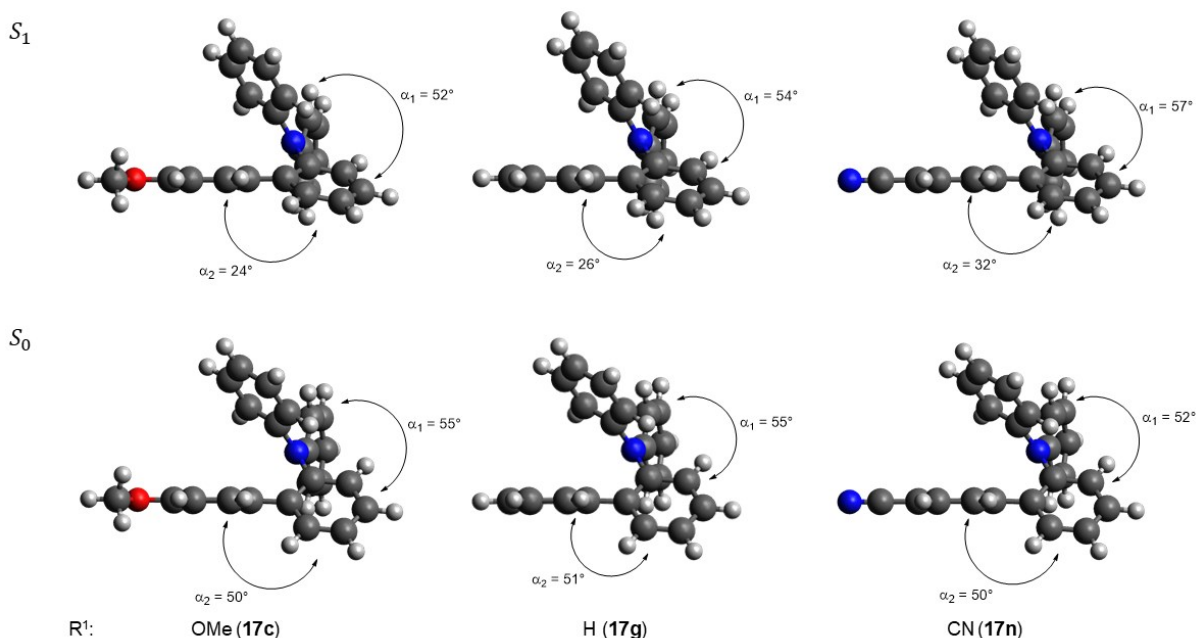


Abbildung 3-250: Graphische Darstellung der schwingungsrelaxierten Minimumgeometrien der S_0 - und S_1 -Zustände der *sym-o*-bTAA **17c**, **17g** und **17n** in der Seitenperspektive auf die Biaryleinheit (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Trotz der doppelten Präsenz zeigt R² keinen stärkeren Einfluss auf die Änderung des Dipolmoments beim S_0 - S_1 -Übergang $\Delta\vec{\mu}$ als R¹ (Abbildung 3-251), was möglicherweise auf die

räumliche Nähe beider Reste durch die *ortho*-Biarylsubstitution zurückgeführt werden kann. Starke Donoren und Akzeptoren erhöhen im Vergleich zur neutralen Referenzverbindung **17g** sowohl das Dipolmoment im angeregten Zustand $\vec{\mu}_E$ als auch die Änderung des Dipolmoments beim S_0 - S_1 -Übergang $\Delta\vec{\mu}$, was auf eine ausgeprägtere intramolekulare Ladungstrennung hinweist.

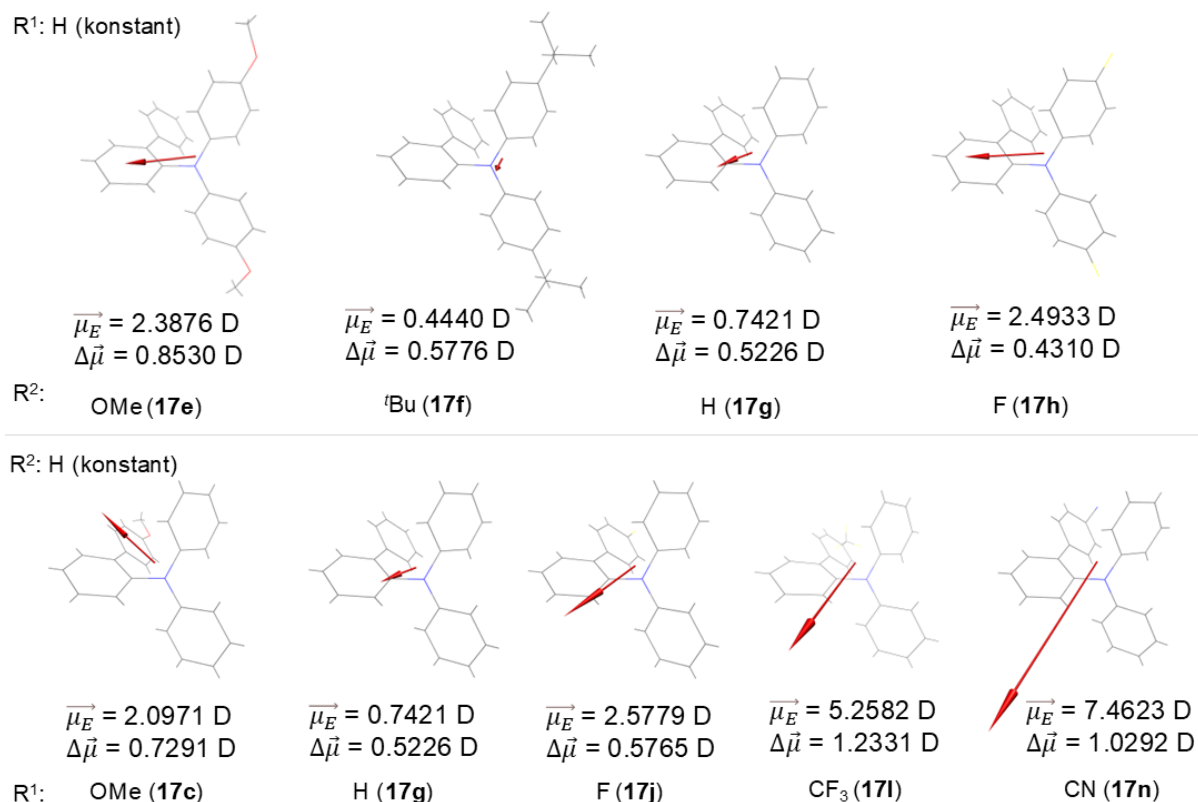


Abbildung 3-251: Dipolmomente der angeregten Zustände $\vec{\mu}_E$ und die berechneten Änderungen der Dipolmomente bei den S_0 - S_1 -Übergängen $\Delta\vec{\mu}$ der *sym-o*-bTAA **17c**, **17e-h**, **17j**, **17l** und **17n** (Pfeil von positiver zu negativer Ladung, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Im Vergleich zu den *sym-p*-bTAA **7** weisen die *sym-o*-bTAA **17** wie auch die *sym-m*-bTAA **13** höhere $\Delta\vec{\mu}$ auf, was wahrscheinlich auf einen nicht-linearen CT durch die *meta*- oder *ortho*-Biarylsubstitution zurückzuführen ist. Trotz der größeren $\Delta\vec{\mu}$ besitzen die *sym-o*-bTAA **17** geringere Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F als die *sym-p*-bTAA **7**, was sich durch die niedrigeren Oszillatorstärken der HOMO→LUMO-Emission und den damit schwach erlaubten Übergang erklären lässt. Die Oszillatorstärken ist jedoch höher als bei den *sym-m*-bTAA **13**, was sich in ebenfalls höheren Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F manifestiert.

Die in diesem Kapitel abgeleiteten theoretischen Vorhersagemodelle mit ausgezeichneten Korrelationskoeffizienten ($r^2 = 0.954 - 0.998$) bestätigen, dass ein rationales Moleküldesign auf Grundlage quantenchemischer Berechnungen auch für die Entwicklung maßgeschneiderter *sym-o*-bTAA **17** eine effektive Strategie darstellt.

In den nachfolgenden beiden Kapiteln werden in Anlehnung an die Untersuchungen zu den *sym-p*-bTAA **7** und den *sym-m*-bTAA **13** weitere photophysikalische Phänomene der *sym-o*-bTAA **17** näher betrachtet.

Neben den zuvor theoretisch betrachteten Singulett-Zuständen sind auch die Triplett-Zustände zu berücksichtigen, da sich exemplarisch am *sym-o*-bTAA **17** eine Phosphoreszenz bei 77 K experimentell nachweisen ließ. Analog zum $S_1-S_0^*$ -Übergang ist auch bei der Phosphoreszenz der HOMO→LUMO-Übergang (53 %) dominierend. Der quantenchemisch berechnete ΔE_{ST} -Wert von 0.07 eV liegt deutlich unter dem experimentell bestimmten Wert von 0.46 eV, was theoretisch für das Auftreten von TADF bei Raumtemperatur sprechen würde (Abbildung 3-252).

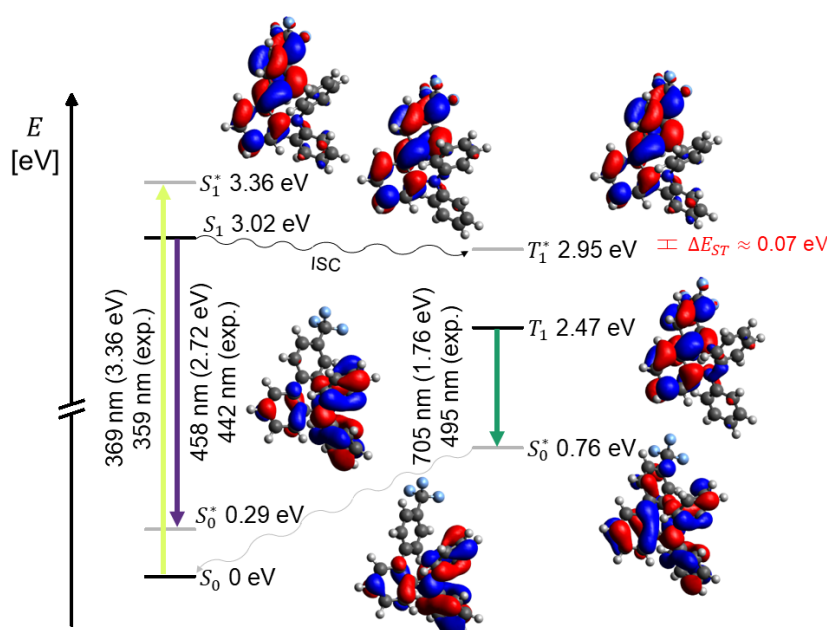


Abbildung 3-252: Schematisches Energiediagramm und *Kohn-Sham*-FMO der berechneten S_0 -, S_1 - und T_1 -Zustände mit dem $S_0-S_1^*$ -Übergang (Absorption bei der längsten Wellenlänge), dem $S_1-S_0^*$ -Übergang (Fluoreszenz), dem $S_1-T_1^*$ -Übergang (ISC) sowie dem $T_1-S_0^*$ -Übergang (Phosphoreszenz) von *sym-o*-bTAA **17**I (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Den quantenchemischen Rechnungen zufolge liegt der ΔE_{ST} -Wert von **17**I im Vergleich zu den *para*- und *meta*-Derivaten **7x** bzw. **13p** am niedrigsten, was der theoretischen Erwartung entspricht, dass eine stärkere Verdrillung des Donor-Akzeptor-Systems die S_1-T_1 -Aufspaltung reduziert und somit TADF begünstigt.^[413-414] Experimentell zeigt sich jedoch ein gegensätzliches Verhalten, da der ΔE_{ST} -Wert von **17**I am höchsten liegt. Diese Diskrepanz könnte auf experimentelle Messungenauigkeiten bei der Bestimmung der *Onset*-Werte, wie etwa spektrale Überlagerungen, oder auf Einschränkungen des verwendeten theoretischen Rechenmodells (PBE1PBE/6-31+G**) zurückzuführen sein. Um diese Abweichung besser zu verstehen, sollten weitere Verbindungen mit gezielt variiertem Substitutionsmuster untersucht werden, um zu prüfen, ob sich das beobachtete Verhalten systematisch reproduzieren lässt.

Zudem sollte das verwendete theoretische Rechenmodell (PBE1PBE/6-31+G**) optimiert werden, da es lediglich für das *para*-Derivat **7x** einen mit den experimentellen Daten übereinstimmenden ΔE_{ST} -Wert liefert, jedoch für die *meta*- und die *ortho*-Verbindung **13p** bzw. **17l** keine zuverlässige Vorhersage ermöglicht. Die bei 77 K experimentell beobachtete Phosphoreszenz bei 495 nm (2.51 eV) liegt energetisch deutlich über dem berechneten T_1 - S_0^* -Übergang bei 705 nm (1.76 eV). Die orbitaltopologische Ähnlichkeit zwischen T_1 - und S_1 -Zustand spricht für eine vergleichbare Elektronenverteilung im angeregten Zustand.

3.3.10.7 Solvatochromie Eigenschaften der *sym-o*-bTAA **17**

Im Folgenden wurde die Solvatochromie von *sym-o*-bTAA **17m** zunächst qualitativ im Rahmen einer Reagenzglasstudie untersucht, da für das Push-Pull-System **17m** innerhalb der *sym-o*-bTAA **17** eine besonders ausgeprägte Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ zu erwarten ist. Die Studie veranschaulichte, dass **17m** eine starke lösungsmittelabhängige Emission aufweist, die sich von Blau (Cyclohexan) bis Rot (Acetonitril) verschiebt (Abbildung 3-253). Diese bathochrome Verschiebung mit steigender Lösungsmittelpolarität ist ein Hinweis auf eine positive Emissionssolvatochromie.

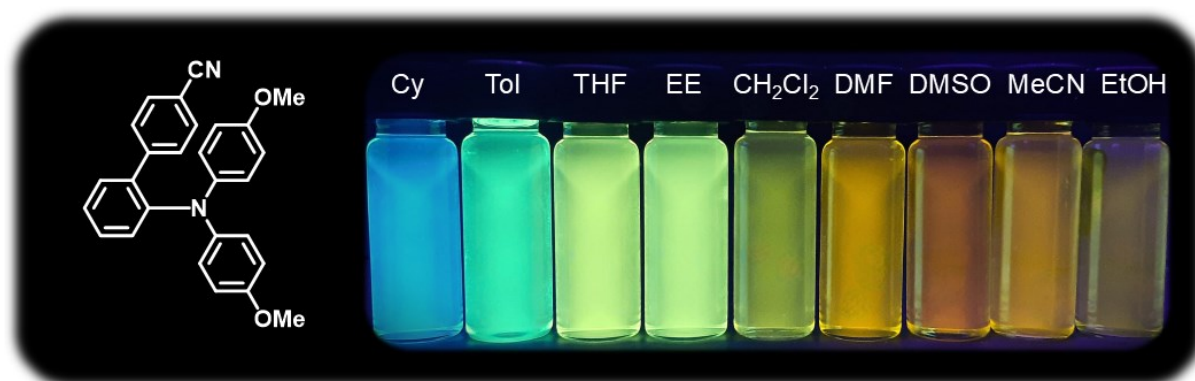


Abbildung 3-253: Emissionsverhalten von *sym-o*-bTAA **17m** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität (von links nach rechts: Cyclohexan, Toluol, THF, Ethylacetat, Dichlormethan, DMF, DMSO, Acetonitril und Ethanol; $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M, $\lambda_{exc} = 365$ nm).

Zur quantitativen Erfassung der Emissionssolvatochromie wurden Absorptions- und Emissionsspektren von **17m** in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen (Abbildung 3-254). Im Gegensatz zu Kapitel 3.3.10.5 erfolgte die Normierung sämtlicher Absorptionsspektren auf die längstwellige Schulter, da diese bei **17m** in allen Lösungsmitteln experimentell eindeutig identifizierbar ist. Die Auswahl der geeigneten Lösungsmittel basierte auf den $E_T(30)$ -Werten gemäß der Polaritätsskala nach C. Reichardt.^[362]

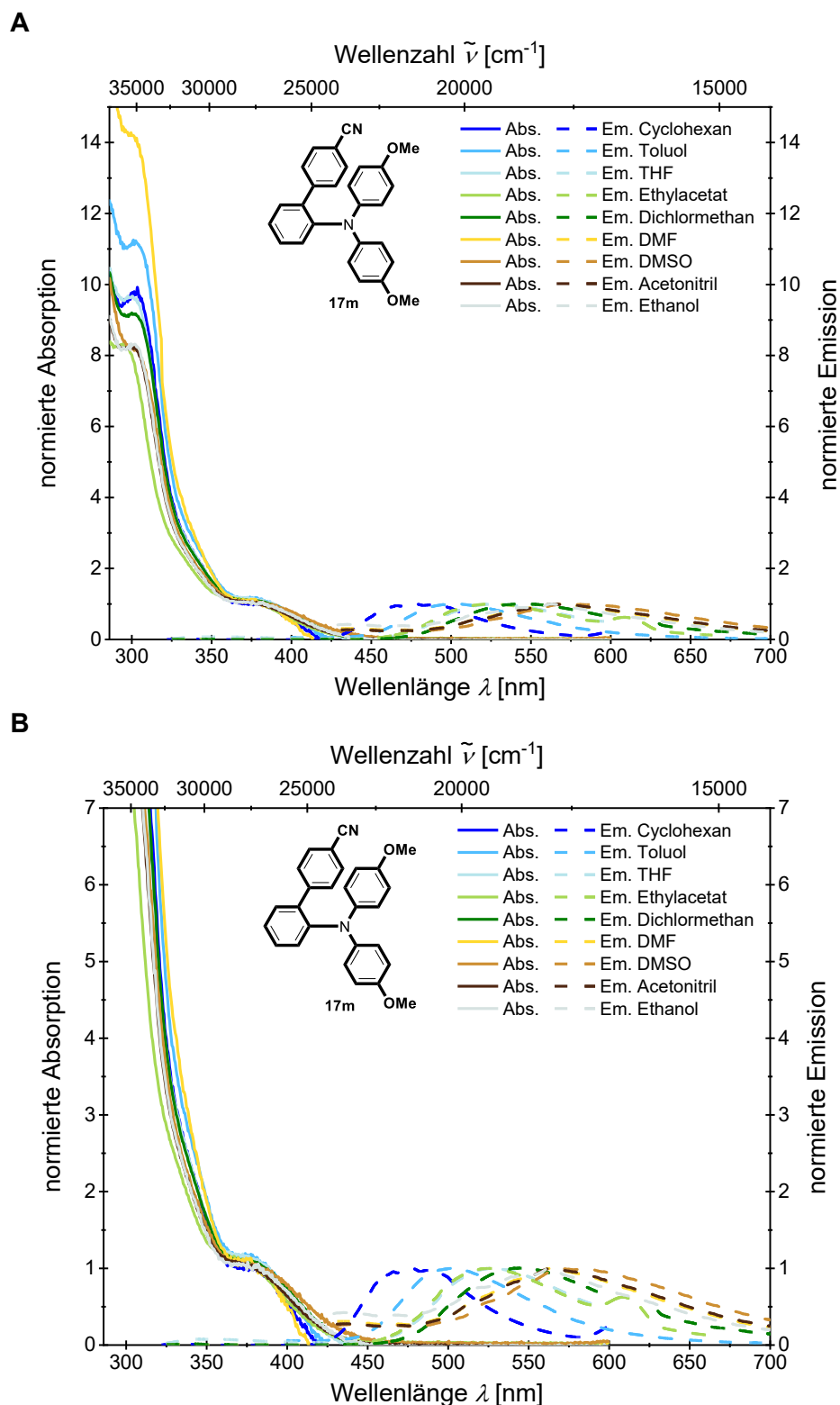


Abbildung 3-254: Vergleich der normierten Absorptions- (aufgenommen bei $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen bei $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M (gestrichelte Linien)) von *sym-o*-bTAA **17m** in verschiedenen Lösungsmitteln (**A**: gesamtes Absorptionsspektrum; **B**: längstwellige Absorption und Emission im Detail).

Während die Polarität des Lösungsmittels die Lage der Absorptionsschulter nur geringfügig in einem engen Bereich von 380 bis 389 nm beeinflusst, weisen die Emissionsspektren eine ausgeprägte positive Solvatochromie auf. Die in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmten

Absorptions- und Emissionseigenschaften von **17m** sind in Tabelle 3-74 zusammengefasst. Im unpolaren Cyclohexan liegt das Emissionsmaximum bei 477 nm, wohingegen es sich im stark polaren DMSO bei 571 nm befindet. Dies entspricht einer solvatochromen Verschiebung von etwa 3500 cm^{-1} . In Acetonitril und Ethanol ist die Emission gegenüber DMSO wiederum leicht hypsochrom verschoben. Dieses Verhalten könnte mit spezifischen Lösungsmittelwechselwirkungen begründet werden, insbesondere durch Wasserstoffbrückenbindungen mit Verbindung **17m**, die bereits das Dipolmoment im Grundzustand stärker beeinflussen.^[364]

Der Effekt der positiven Emissionssolvatochromie von **17m** lässt sich durch die Auftragung der Stokes-Verschiebung gegen die $E_T(30)$ -Werte nach *C. Reichardt*^[362] visualisieren (Abbildung 3-255, **A**). Mit zunehmendem $E_T(30)$ -Wert, also steigender Lösungsmittelpolarität, nimmt die Stokes-Verschiebung von **17m** zu und die Emission verschiebt sich entsprechend bathochrom. Die Werte für Ethanol weichen jedoch von diesem Trend ab und wurden daher weder in der Korrelation noch in die weiteren Auswertungen einbezogen. Insgesamt ergibt sich eine gute Korrelation mit einem Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0.965$.

Tabelle 3-74: $E_T(30)$ -Werte^[362], ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ mit absoluter Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) und Onsager-Radien a von *sym-o*-bTAA **17m** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Lösungsmittel	$E_T(30)$ [kcal mol ⁻¹]	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c]	$\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]	a [Å] ^[e]
Cyclohexan	30.9	272 (19500), 304 (14000), 380 (sh, 1600)	477 (0.18)	5400	6.2
Toluol	33.9	286 (18700), 307 (16600), 388 (sh, 1600)	501 (0.46)	5800	6.1
THF	37.4	271 (27100), 305 (17600), 389 (sh, 1900)	527 (0.17)	6700	6.0
Ethylacetat	38.1	271 (29200), 304 (20000), 380 (sh, 2300)	525 (0.13)	7300	6.1
Dichlormethan	40.7	269 (27500), 307 (19000), 388 (sh, 2100)	546 (0.16)	7500	6.3
DMF	43.2	274 (25300), 305 (16700), 380 (sh, 10000)	565 (0.06)	8600	6.0
DMSO	45.1	273 (24200), 309 (14400), 385 (sh, 2000)	571 (0.04)	8500	6.0
Acetonitril	45.6	269 (24400), 303 (16400), 380 (sh, 2000)	563 (0.31)	8600	5.9
Ethanol	51.9	271 (24800), 305 (16600), 385 (sh, 2100)	563 (0.03)	8200	6.0

^[a] Aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$. ^[b] Aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln, $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$.

^[e] TD-DFT-Berechnungen des Onsager-Radius a (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, dipole, volume, $a_0 = 6.28 \text{ \AA}$ ^[f]) mit verschiedenen Lösungsmitteln. ^[f] Onsager-Radius a_0 der Gasphasengeometrie (in Å).

Die experimentell bestimmten lösungsmittelabhängigen Stokes-Verschiebungen von **17m** wurden anschließend gegen die berechnete Orientierungspolarisierbarkeit Δf (Gleichung 3-29, Kapitel 3.3.2.6) aufgetragen (Abbildung 3-255, **B**), um die Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ zu

bestimmen. Die Auftragung ergab ebenfalls eine gute Korrelation ($r^2 = 0.907$) und unterstreicht erneut den Einfluss des Lösungsmittels auf die Emission.

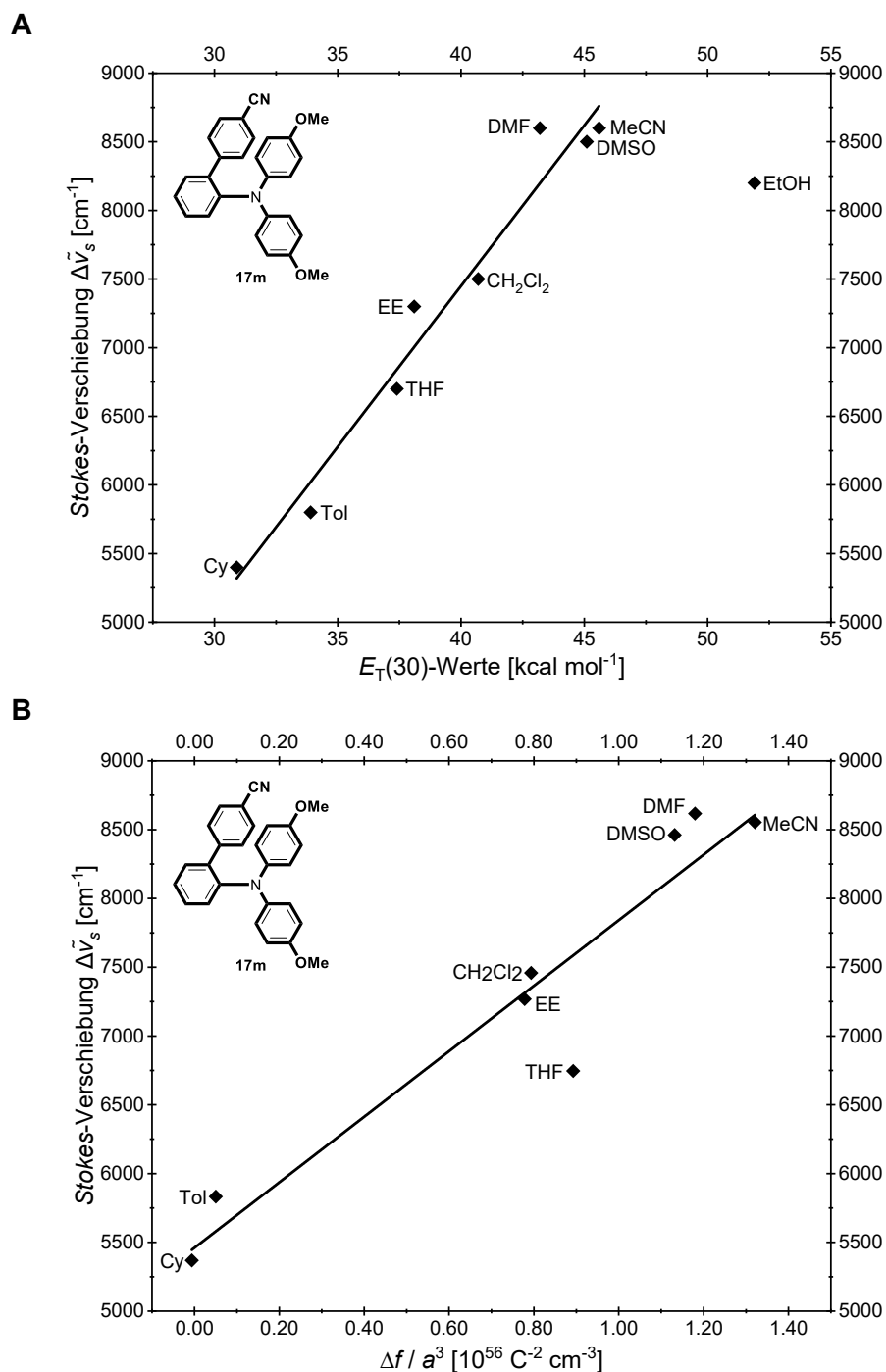


Abbildung 3-255: Auftragung der lösungsmittelabhängigen Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ von *sym-o*-bTAA **17m** (**A**) gegen die $E_T(30)$ Werte nach C. Reichardt^[362] ($\Delta\tilde{\nu}_s = 234 \text{ cm}^{-1} \cdot E_T(30) - 1914 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.965$) und (**B**) gegen die Orientierungspolarisierbarkeit Δf und den Onsager-Radius a ($\Delta\tilde{\nu}_s = 2.38 \cdot 10^{-53} \text{ C}^2 \text{ cm}^2 \cdot \frac{\Delta f}{a^3} + 5460 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.907$).

Die Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ vom elektronischen Grundzustand zum schwingungsangeregten Zustand von **17m** ließ sich mithilfe der Lippert-Mataga-Gleichung 3-30 (Kapitel 3.3.2.6) bestimmen und beträgt 14.5 D ($4.88 \cdot 10^{-29} \text{ Cm}$). Dieser Wert liegt unterhalb der von *sym-p*-bTAA **7aa** ($\Delta\mu = 18.4 \text{ D}$) und *sym-m*-bTAA **13q** ($\Delta\mu = 21.0 \text{ D}$)

ermittelten Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ bei identischem Substitutionsmuster. Die Emissionssolvatochromie von **17m** fällt demnach im Vergleich weniger stark aus.^[225] Dies zeigt sich auch in der Lage des Emissionsmaximums, denn in DMSO emittiert **17m** bei 571 nm und damit leicht hypsochrom im Vergleich zu **7aa** bei 588 nm. Für das *sym-m*-bTAA **13q** konnte in DMSO keine Emission detektiert werden, jedoch liegt das Emissionsmaximum bereits in Ethylacetat bei 560 nm und ist somit deutlich bathochrom gegenüber dem von **17m** bei 525 nm verschoben. Wohingegen die *meta*-Biarylsubstitution bei **13q** offenbar zu einer stärkeren räumlichen Trennung von HOMO und LUMO führt als bei *sym-p*-bTAA **7aa**, scheint die *ortho*-Biarylsubstitution bei **17m** eine Annäherung dieser Orbitale zu begünstigen. Für **13q** ist die erhöhte Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ vermutlich auf einen ausgeprägteren CT-Charakter zurückzuführen, der aus einer asymmetrischen Ladungstrennung resultiert. Die quantenchemischen Berechnungen im vorherigen Kapitel 3.3.10.6 deuten darauf hin, dass es bei den *ortho*-Isomeren **17** trotz der durch die *ortho*-Biarylsubstitution induzierten Verdrillung offenbar zu einer günstigen räumlichen Nähe zwischen Biaryl- und TAA-Teil kommen kann. Diese Nähe könnte die effektive Orbitalüberlappung verbessern und dadurch eine stärkere Kopplung zwischen den Moleküleinheiten ermöglichen. Die infolgedessen verstärkte Delokalisierung der Elektronendichte über das gesamte π -System könnte den reduzierten CT-Charakter sowie die geringere Dipolmomentänderungen $\Delta\mu$ von **17m** plausibel machen.

3.3.10.8 Aggregations induzierte Emission der *sym-o*-bTAA **17**

Die AIE-Eigenschaften von *sym-o*-bTAA **17m** wurden in DMSO-Wasser-Mischungen mit unterschiedlichen Wasseranteilen von 0 bis 95 % untersucht. In reinem DMSO fluoresziert **17m** schwach gelb (Abbildung 3-256). Ab einem Wasseranteil von etwa 70 % tritt eine blaue Emission auf, was auf die Aggregatbildung zurückzuführen ist.

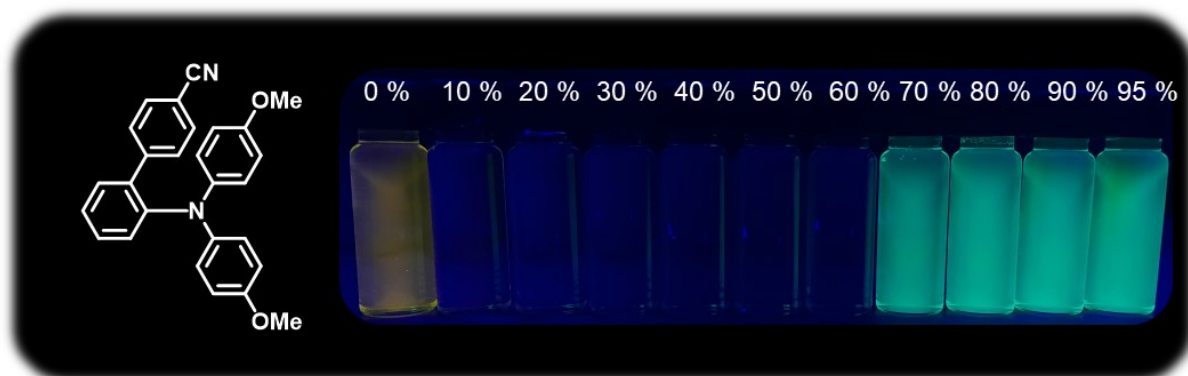


Abbildung 3-256: Emissionsverhalten von *sym-o*-bTAA **17m** in binären Lösungsmittelgemischen bestehend aus DMSO und Wasser mit verschiedenen Wasseranteilen in Prozent ($T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$).

Die Emissionsspektren (**A**) sowie die Funktion des Wasseranteils gegenüber der relativen Emissionsintensität (**B**) von Verbindung **17m** sind in Abbildung 3-257 dargestellt.

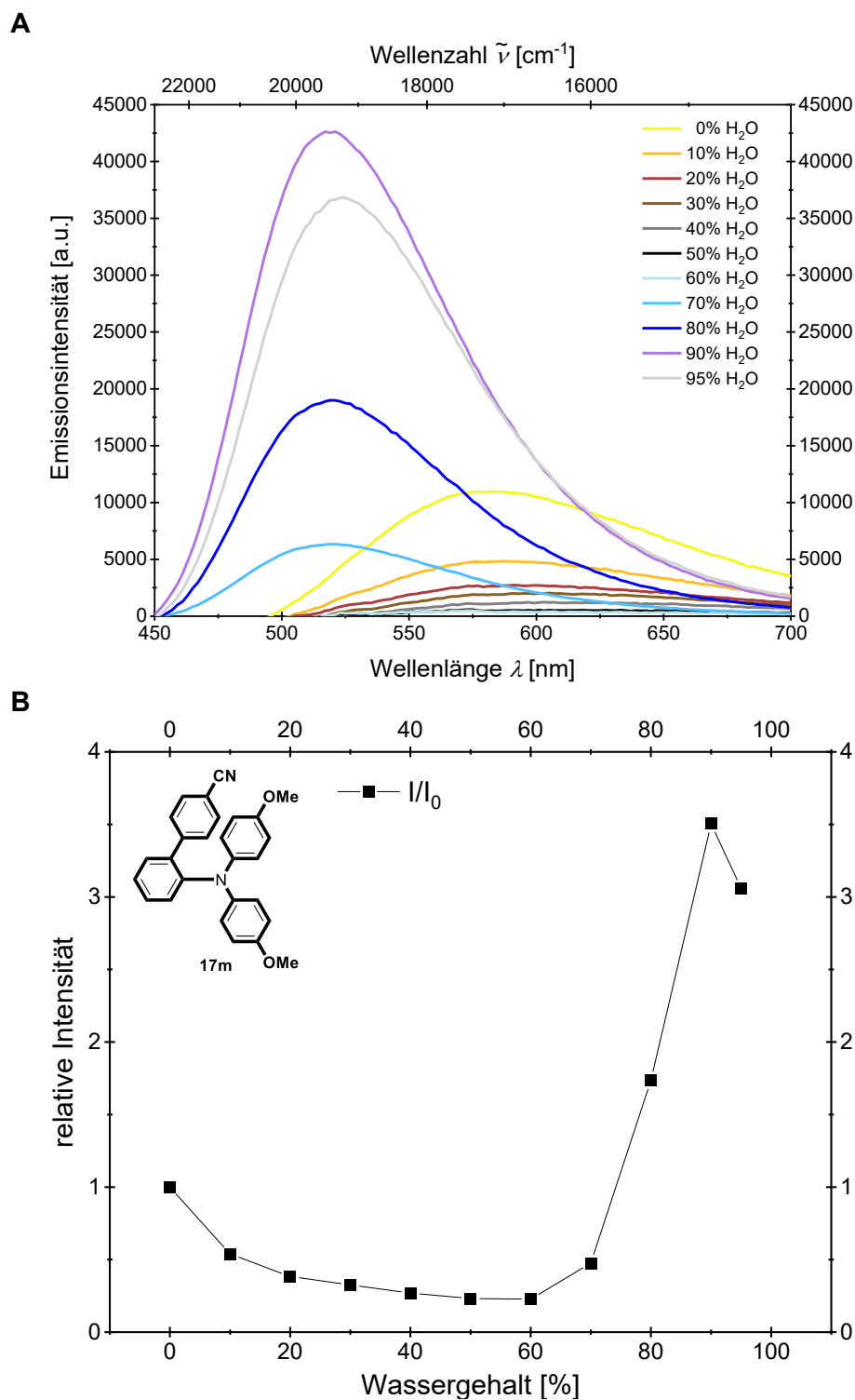


Abbildung 3-257: **(A)** Emissionsspektren von *sym-o*-bTAA **13q** in DMSO/Wasser-Gemischen bei unterschiedlichen Wasseranteilen und **(B)** Auftragung des Emissionsintensitätsverhältnisses I/I_0 gegen den Wasseranteil ($T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-7}\text{ M}$, $\lambda_{exc} = 385\text{ nm}$).

In reinem DMSO erscheint für **17m** ein Maximum bei einer Wellenlänge von 571 nm mit einer Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F von 0.04 (Abbildung 3-257). Zwischen einem Wasseranteil von 10 bis 60 % nimmt die Emissionsintensität kontinuierlich ab. Ab einem Wasseranteil von 70 % tritt ein hypsochrom verschobenes aggregationsinduziertes Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 519 nm auf. Bei einem Wasseranteil von 80 % wird eine

Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von 0.10 erreicht. Die Emissionsintensität steigt daraufhin weiter an und erreicht bei einem Wasseranteil von 90 % mit einem Emissionsmaximum bei 517 nm etwa das dreieinhalbfache der Intensität in reinem DMSO. Anschließend nimmt die Intensität mit einem Wasseranteil von 95 % wieder ab.

Daneben wurde auch die zeitliche Veränderung der Emissionsintensität untersucht (Abbildung 3-258). Im Vergleich zu den Aggregaten von *sym-p*-bTAA **7aa** (vgl. Abbildung 3-90, Kapitel 3.3.2.7) erwiesen sich die Aggregate von *sym-o*-bTAA **17m** als weniger stabil, zeigten jedoch eine ähnliche Stabilität wie die der isomeren Verbindung *sym-m*-bTAA **13q** (vgl. Abbildung 3-185, Kapitel 3.3.6.7). Nach zwei Tagen war die Emissionsintensität der Aggregate von **17m** auf etwa 75 % der ursprünglichen Intensität gesunken, während **7aa** noch rund 90 % aufwies. Nach zehn Tagen betrug die Intensität von **17m** nur noch etwa 23 %, wohingegen **7aa** etwa 60 % der ursprünglichen Emissionsintensität beibehielt. Eine Regeneration der Aggregate durch Ultraschallwellenbehandlung war nicht möglich.

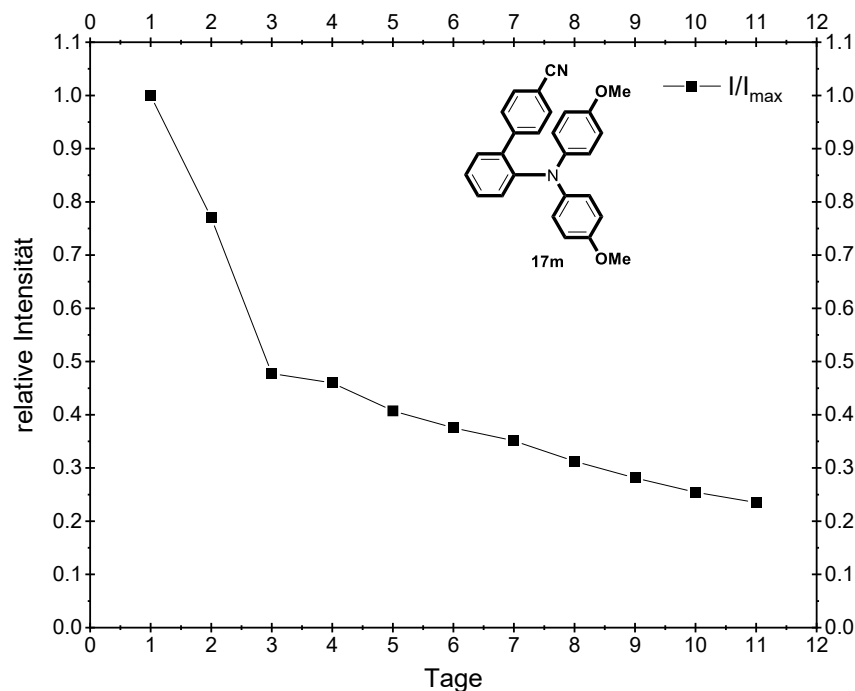


Abbildung 3-258: Zeitabhängige Emissionsintensität von *sym-o*-bTAA **17m** bei einem Wasseranteil von 80 % ($T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 385 \text{ nm}$).

3.3.11 Unsymmetrisch-*N,N*-ortho-biaryl-substituierte Triarylamine (*unsym-o*-bTAA) **18**

3.3.11.1 Vierkomponentensynthese von *unsym-o*-bTAA **18**

3.3.11.1.1 Optimierungsstudie der Vierkomponentensynthese von *unsym-o*-bTAA **18**

Durch Anpassung der Reaktionsbedingungen zur Synthese von *sym-o*-bTAA **17** ist auch der Zugang zu *unsym-o*-bTAA **18** möglich. Die Bedingungen der *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion können dabei übernommen werden, da die Biaryleinheit strukturell unverändert bleibt. Als Modellsystem zur Optimierung der Reaktionsbedingungen beider *Buchwald-Hartwig*-Aminierungen kann dabei die Synthese von Verbindung **18a** mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie zur Reaktionskontrolle betrachtet werden. Aus Tabelle 3-75 sind die chemischen Verschiebungen der relevanten Verbindungen zu entnehmen.

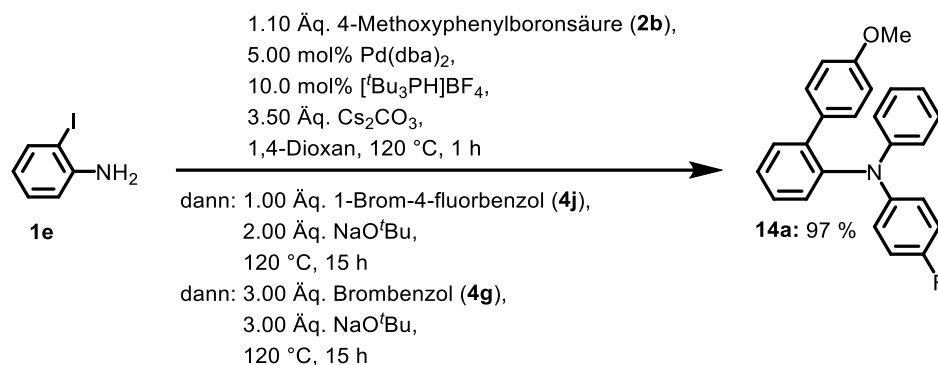
Tabelle 3-75: Chemische Verschiebungen der relevanten Verbindungen im ^{19}F -NMR-Spektrum.

Verbindung	Chemische Verschiebung δ
Trichlorfluormethan ^[a]	0.0
1-Brom-4-fluorbenzol (4j)	-115.6
Diarylamine 5e	-123.5
<i>sym-o</i> -bTAA 17d	-122.9
<i>unsym-o</i> -bTAA 18a	-121.7

^[a] Referenz

Über die erste *Buchwald-Hartwig*-Aminierung soll das Biaryl **3b** mit 1-Brom-4-fluorbenzol (**4j**) zum Diarylamin **5e** umgesetzt werden. Das Arylhalogenid **4j** wurde hierbei mit 1.00 Äquivalenten eingesetzt, um die Zweitsubstitution des Diarylaminstickstoffs zu unterbinden. Die Reaktionsbedingungen der Vierkomponentensynthese der *unsym-p*-bTAA **8** dienten als Orientierung.^[237] Die Base Natrium-*tert*-butoxid wurde daher im ersten Schritt mit 2.00 Äquivalenten eingesetzt. Mit diesen Reaktionsbedingungen ließ sich von **5e** eine ^{19}F -NMR-Ausbeute von 99 % erreichen.

Im letzten Schritt wird in einer erneuten *Buchwald-Hartwig*-Aminierung die Umsetzung zum *unsym-o*-bTAA **18a** ausgehend vom Intermediat **5e** und Brombenzol (**4g**) durchgeführt. Die ursprünglichen Reaktionsbedingungen der *Pseudo*-Vierkomponentensynthese der *sym-o*-bTAA **17** dienten hierbei als Orientierung. Das Brombenzol (**4g**) wurde daher mit 3.00 Äquivalenten zugesetzt. Mit diesen Bedingungen ließ sich für das *unsym-o*-bTAA **18a** eine ^{19}F -NMR-Ausbeute von 99 % erreichen. Die resultierende sequenziell palladiumkatalysierte MCR ist in Schema 3-56 dargestellt. Das *unsym-o*-bTAA **18a** war mit einer Ausbeute von 97 % isolierbar.



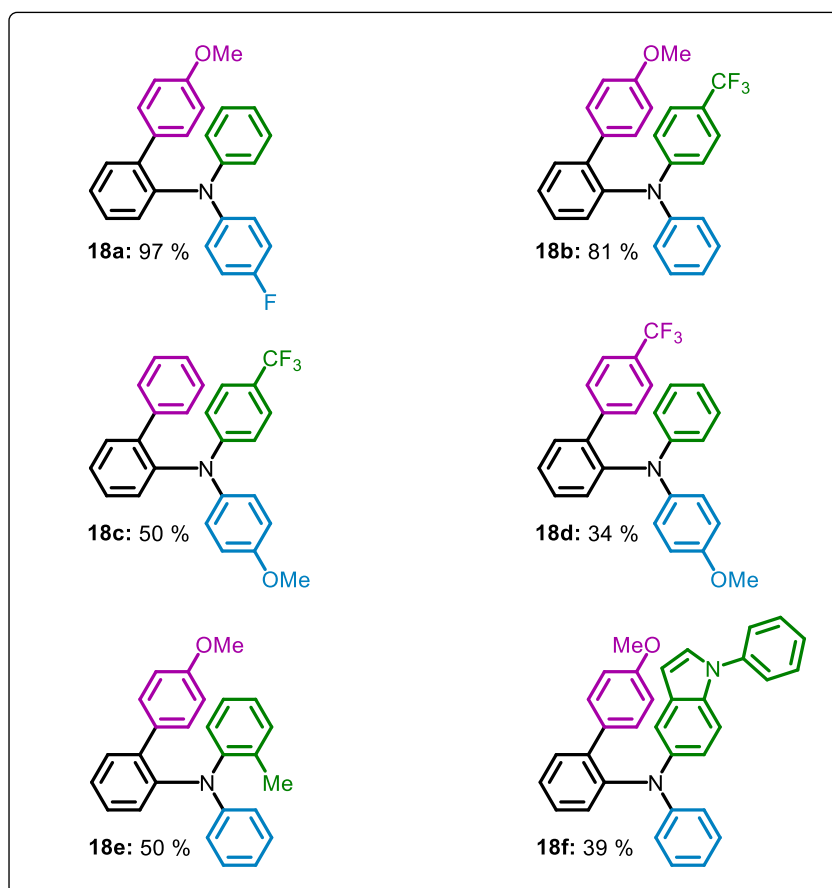
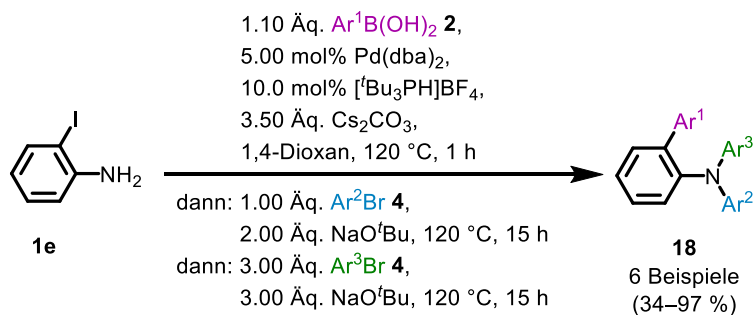
Schema 3-56: Optimierte Reaktionsbedingungen der Vierkomponentensynthese zur Darstellung des *unsym-o*-bTAA **18a**.

3.3.11.1.2 Dargestellte *unsym-o*-bTAA **18**

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen konnten fünf weitere *unsym-o*-bTAA **18b–f** über die Vierkomponentensynthese in guten Ausbeuten von *H. Schröder* im Rahmen seiner Bachelorarbeit synthetisiert werden (Schema 3-57).^[415]

Die Ausbeuten der *unsym-o*-bTAA **18** sind vergleichbar mit denen der *sym-o*-bTAA **17**, was darauf hinweisen kann, dass über diese Vierkomponentensynthese das symmetrische Nebenprodukt weniger gebildet wird, im Vergleich zur Syntheseroute der *unsym-m*-bTAA **14**. Dies lässt sich mit der größeren sterischen Hinderung durch die *ortho*-Substitution erklären. Im Vergleich zur *Pseudo*-Vierkomponentensynthese der *sym-o*-bTAA **17** kann darüber hinaus in der Syntheseroute der *unsym-o*-bTAA **18** auch das Arylbromid mit einer stärker elektronenziehenden CF₃-Gruppe eingesetzt werden (vgl. Verbindungen **18b** und **18c**). Die erste Substitution am Stickstoffatom, durch ein Arylbromid mit einem elektronenschiebenden oder neutralen Rest, begünstigt möglicherweise die Kupplung eines zweiten stark elektronenziehenden Arylbromids (vgl. Kapitel 3.3.7.1).

In der Vierkomponentensynthese gelang es *H. Schröder*, neben den *para*-substituierten Arylsubstituenten auch das sterisch anspruchsvolle *ortho*-Methylphenyliodid (**4s**) einzusetzen, sodass Verbindung **18e** mit einer Ausbeute von 55 % zugänglich war (Schema 3-57).^[415] In der *Pseudo*-Vierkomponentensynthese konnte **4s** nicht zur Darstellung eines symmetrischen Derivats verwendet werden. Das 5-Brom-1-phenyl-1*H*-indol (**4u**) ließ sich ebenfalls nicht zum symmetrischen Produkt umsetzen. Dies ist jeweils auch auf die sterische Hinderung durch die *ortho*-Biarylsubstitution zurückzuführen. Der Umsatz gelang allerdings nur, sofern das entsprechende Arylbromid in der zweiten *Buchwald-Hartwig*-Aminierung verwendet wurde, ähnlich zum Einsatz von stark elektronenziehenden Arylbromiden. *H. Schröder* setzte das 5-Brom-1-phenyl-1*H*-indol (**4u**) schließlich in der Vierkomponentensynthese erfolgreich ein und stellte das heterocyclische *unsym-o*-bTAA **18f** mit einer Ausbeute von 39 % dar (Schema 3-57).^[415]



Schema 3-57: Vierkomponentensynthese von *unsym-o*-bTAA **18** mit verschiedenen *para*-substituierten Arylsubstituenten.

Im Folgenden sollen die Strukturen aufgeklärt und die photophysikalischen sowie elektrochemischen Eigenschaften der *unsym-o*-bTAA **18** untersucht werden.

3.3.11.2 Strukturaufklärung der *unsym-o*-bTAA **18**

Die Strukturen der *unsym-o*-bTAA **18** ließen sich mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. HPLC mit nachgeschalteter hochaufgelöster Massenspektrometrie eindeutig charakterisieren. Alle Verbindungen **18** zeigen aufgrund des gemeinsamen biarylsubstituierten TAA-Gerüsts ähnliche Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum. Eine exemplarische Auswertung der

NMR-Spektren erfolgt anhand der Verbindung **18a**. Zur Visualisierung der charakteristischen Signale ist das ^1H -NMR-Spektrum in deuteriertem Aceton in Abbildung 3-259 dargestellt.

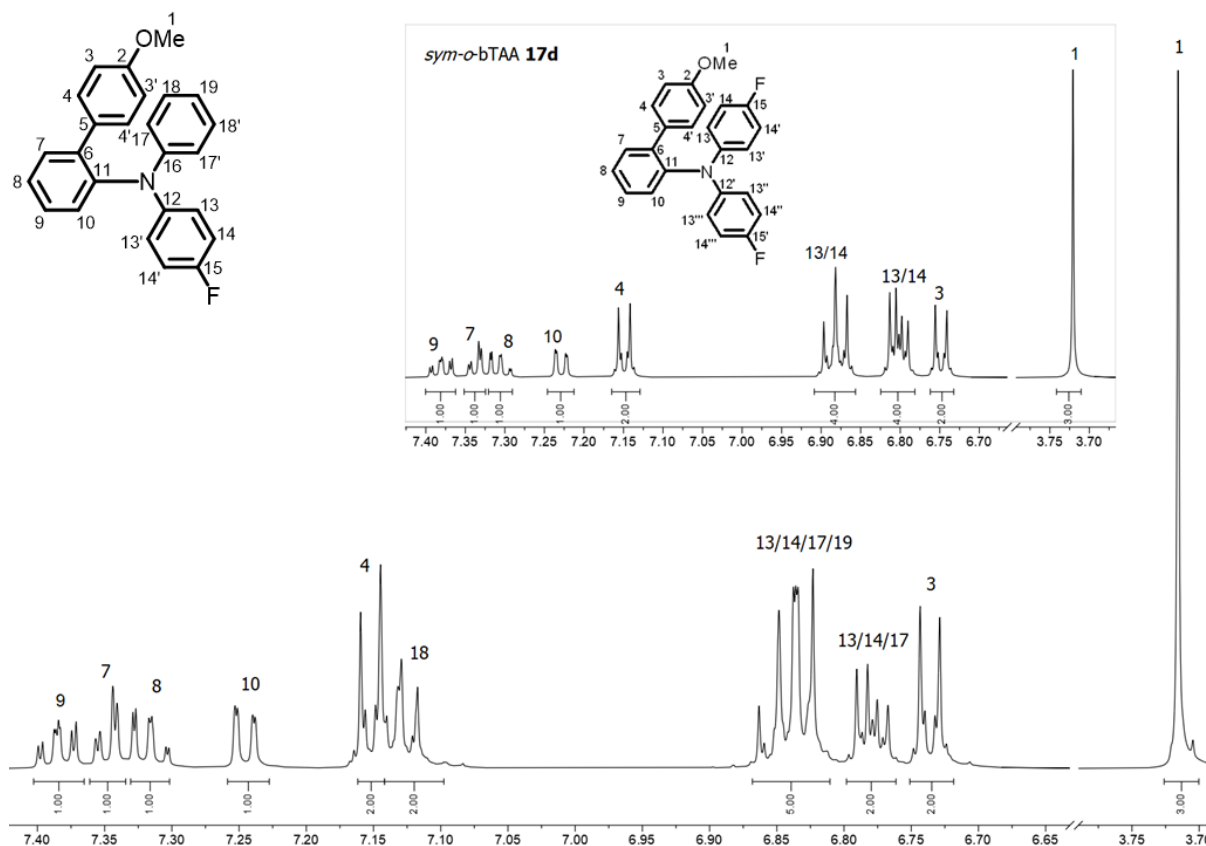


Abbildung 3-259: ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **18a** und **17d** (oben) (Aceton- d_6 , 600 MHz, 293 K).

Das Singulett im aliphatischen Bereich bei einer chemischen Verschiebung von δ 3.72 lässt sich den Methylprotonen H^1 der Methoxygruppe zuordnen. Die restlichen Signale befinden sich im aromatischen Bereich. Die Protonen H^3 und $\text{H}^{3'}$ sind chemisch, aber nicht magnetisch äquivalent, da sie unterschiedliche Kopplungskonstanten zu den Wasserstoffkernen H^4 und $\text{H}^{4'}$ aufweisen. Dies gilt ebenfalls für die Protonen H^{13} , H^{14} , H^{17} , und H^{18} , sodass sich ein Spektrum höherer Ordnung ergibt. Für die Multipletts der Protonen H^3 und H^4 lässt sich zudem ein für *para*-substituierte Aromaten charakteristischer Dacheffekt identifizieren. Das Multiplett bei δ 6.72-6.75 lässt sich, wie bei **17d**, den Wasserstoffkernen H^3 zusprechen und ist aufgrund der Nähe zur abschirmenden Methoxygruppe deutlich hochfeldverschoben. Die Multipletts bei δ 6.81-6.87 und bei δ 6.76-6.80 sind den Protonen H^{13} , H^{14} und H^{17} zuzuweisen und wegen der Nähe zum abschirmenden Stickstoffatom oder Fluoratom hochfeldverschoben. Für das Proton H^{19} wird angesichts der Kopplung mit den beiden Protonen H^{18} sowie mit den beiden Protonen H^{17} ein Triplett von Triplett erwartet. Das erwartete Signal lässt sich jedoch nicht beobachten, da es mit dem Multiplett bei δ 6.76-6.80 zusammenfällt. Das tieffeldverschobene Multiplett bei δ 7.14-7.17 lässt sich analog zu **17d** den Protonen H^4 zuordnen. Das Signal der Protonen H^{18} bei δ 7.11-7.14 ist ebenfalls tieffeldverschoben. Analog zu **17d** lassen sich die Wasserstoffkerne H^7 – H^{10} zuweisen. Das Signal des Protons H^{10} ist wegen der Nähe zum

Stickstoffatom hochfeldverschoben. Dieses Signal spaltet durch die $^3J_{HH}$ -Kopplung ($^3J_{HH} = 7.9$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H⁹ und die $^4J_{HH}$ -Kopplung ($^4J_{HH} = 1.3$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H⁸ zu einem Dublett von Dublett auf. Das Signal des Protons H⁷ spaltet aufgrund der $^3J_{HH}$ -Kopplung ($^3J_{HH} = 7.7$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H⁸ ($^3J_{HH} = 7.7$ Hz) und der $^4J_{HH}$ -Kopplung ($^4J_{HH} = 1.9$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H⁹ zu einem Dublett von Dublett bei δ 7.35 auf. Das Signal bei δ 7.39 des Wasserstoffkerns H⁹ ist am weitesten tieffeldverschoben und spaltet angesichts der beiden $^3J_{HH}$ -Kopplungen mit den Wasserstoffkernen H¹⁰ ($^3J_{HH} = 7.9$ Hz) und H⁸ ($^3J_{HH} = 7.0$ Hz) sowie der $^4J_{HH}$ -Kopplung ($^4J_{HH} = 1.9$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H⁷ zu einem Dublett von Dublett von Dublett auf. Das übrige Signal des Wasserstoffkerns H⁸ spaltet wegen der beiden $^3J_{HH}$ -Kopplungen mit H⁷ ($^3J_{HH} = 7.8$ Hz) und H⁹ ($^3J_{HH} = 7.0$ Hz) sowie der $^4J_{HH}$ -Kopplung mit H¹⁰ ($^4J_{HH} = 2.0$ Hz) zu einem Dublett von Dublett von Dublett bei δ 7.31 auf.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **18a** ist zur Veranschaulichung in Abbildung 3-260 dargestellt. Bei diesem Spektrum handelt es sich um einen Sonderfall, da der Fluorkern mit den benachbarten Kohlenstoffkernen koppelt und deren Signale in Dubletts aufspaltet.

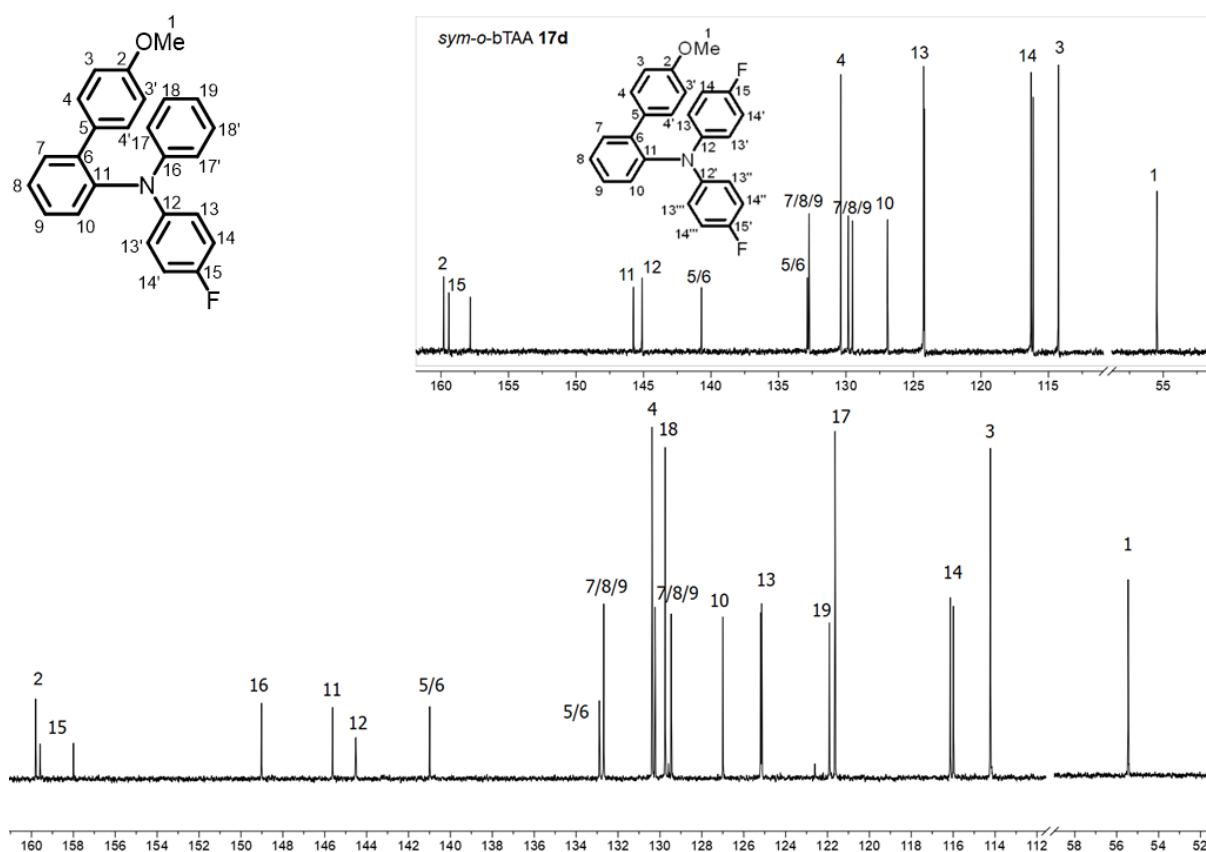


Abbildung 3-260: ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung **18a** und **17d** (oben rechts) (Aceton- d_6 , 150 MHz, 293 K).

Im aliphatischen Bereich des Spektrums zeigt sich das charakteristische Signal des primären Kohlenstoffkerns C¹ der Methoxygruppe bei einer chemischen Verschiebung von δ 55.5. Der aromatische Bereich zwischen δ 114.2 und δ 159.8 weist achtzehn verschiedene Signale auf,

die sich mithilfe des 135-DEPT-Spektrums als sieben quartäre und elf tertiäre Kohlenstoffsignale identifizieren lassen. Die Zuordnung der Signale erfolgt unter Zuhilfenahme des ^{13}C -Spektrums der symmetrischen Verbindung **17d**. Die Signale der quartären Kohlenstoffkerne sind tieffeldverschoben und weniger intensiv. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei δ 159.8 entspricht wie bei Verbindung **17d** dem quartären Kohlenstoffkern C^2 , der sich in direkter Nachbarschaft zum stark elektronegativen Sauerstoffkern befindet. Das Dublett bei δ 158.8 lässt sich anhand der $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplung ($^1J_{\text{CF}} = 239.5$ Hz) dem quartären Kohlenstoffkern C^{15} zuweisen und ist aufgrund der direkten Nähe zum Fluorkern deutlich tieffeldverschoben. Das Signal bei δ 149.0 ist dem quartären Kohlenstoffkern C^{16} zuzusprechen und wegen der direkten Nachbarschaft (*ipso*) zum Stickstoffatom ebenfalls tieffeldverschoben. Der Kohlenstoffkern C^{11} befindet sich auch in direkter Nachbarschaft (*ipso*) zum Stickstoffatom und kann daher analog zu **17d** dem tieffeldverschobenen Signal bei δ 145.6 zugeordnet werden.

Anhand der $^4J_{\text{CF}}$ -Kopplung ($^4J_{\text{CF}} = 2.6$ Hz) lässt sich das Dublett bei δ 144.5 dem quartären Kohlenstoffkern C^{12} zuweisen. Analog zu **17d** befinden sich die Signale der quartären Kohlenstoffkerne C^5 und C^6 bei δ 141.0 und δ 132.9. Die Kohlenstoffkerne C^7 , C^8 und C^9 weisen Signale bei δ 132.7, δ 130.2 und δ 129.5 auf und lassen sich wie bei Verbindung **17d** nicht näher zuordnen. Das Signal bei δ 130.4 mit einer stärkeren Intensität ist analog zu **17d** den beiden chemisch äquivalenten Kohlenstoffkernen C^4 zuzusprechen. Das im Vergleich zum *sym-o*-bTAA **17d** neue Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 129.8 lässt sich den beiden Kohlenstoffkernen C^{18} zuordnen und weist wegen der chemischen Äquivalenz ebenfalls eine stärkere Intensität auf. Angesichts der Nähe zum Stickstoffatom befindet sich das Signal des Kohlenstoffkerns C^{10} analog zu **17d** bei δ 127.0. Das Dublett bei δ 125.2 entspricht wegen der $^3J_{\text{CF}}$ -Kopplung ($^3J_{\text{CF}} = 8.1$ Hz) den Kohlenstoffkernen C^{13} . Für den Kohlenstoffkern C^{19} erscheint ein Signal bei δ 121.9. Das hochfeldverschobene Signal bei δ 121.6 lässt sich angesichts der Nähe zum Stickstoffatom den Kohlenstoffkernen C^{17} zuweisen, es verfügt wegen der chemischen Äquivalenz über eine stärkere Intensität. Das hochfeldverschobene Dublett bei δ 116.2 entspricht wegen der $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung ($^2J_{\text{CF}} = 22.6$ Hz) den Kohlenstoffkernen C^{14} . Analog zu **17d** befindet sich das Signal mit einer stärkeren Intensität von den Kohlenstoffkernen C^3 bei δ 114.2 und ist aufgrund der Nachbarschaft zur abschirmenden Methoxygruppe deutlich hochfeldverschoben.

3.3.11.3 Elektrochemische Eigenschaften der *unsym-o*-bTAA **18**

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der synthetisierten *unsym-o*-bTAA **18** wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt (Tabelle 3-76). Die Cyclovoltammogramme von den Verbindungen **18c** und **18d** verfügen im Messfenster von Dichlormethan über reversible Redoxprozesse mit einem Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ von 0.39 V bzw. 0.49 V (Abbildung 3-261, **A**).

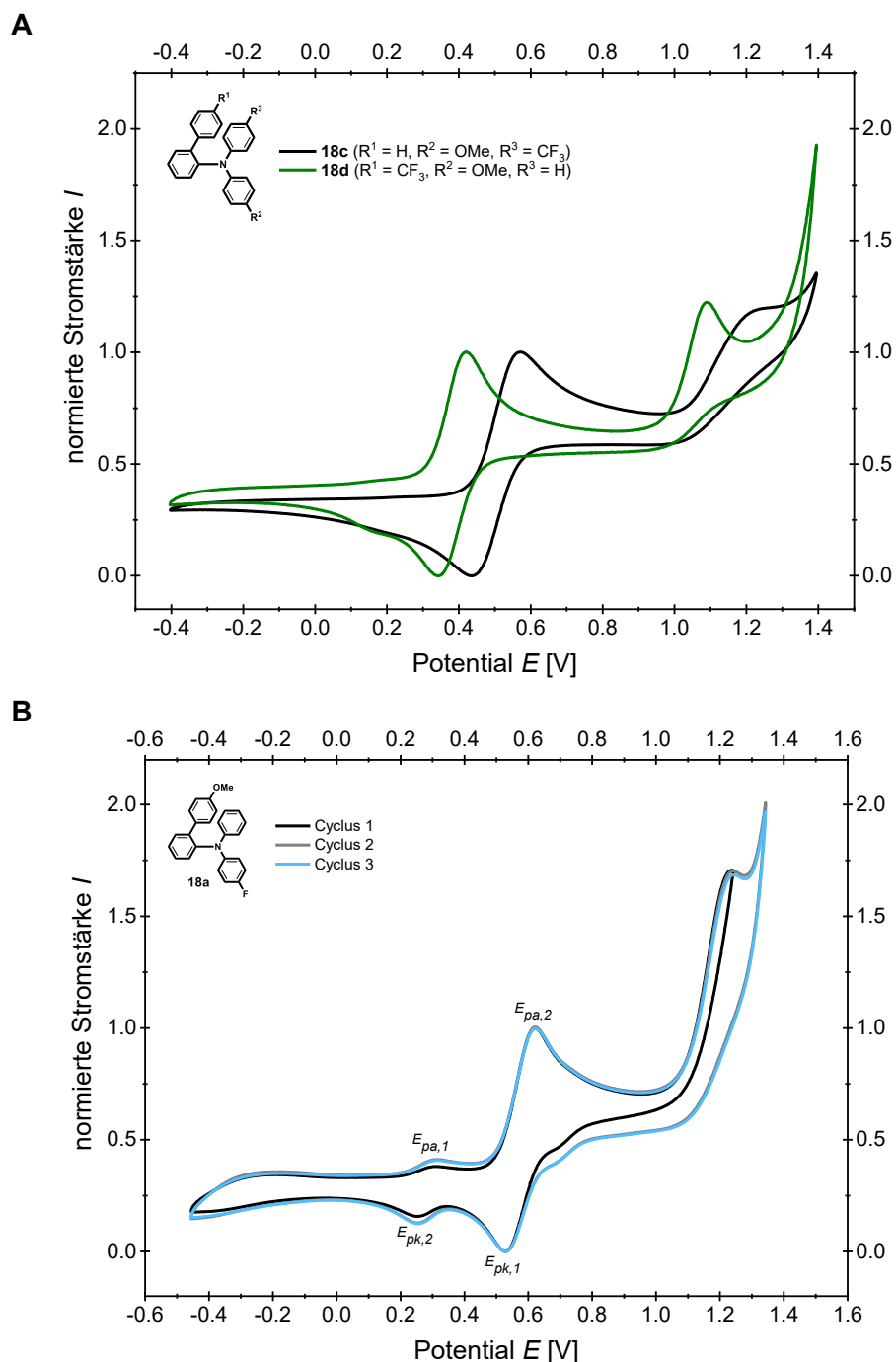
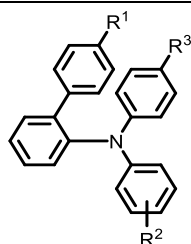


Abbildung 3-261: **(A)** Normierte Cyclovoltammogramme der *unsym-o*-bTAA **18c** und **18d** und **(B)** Cyclovoltammogramme der ersten drei Messzyklen von Verbindung **18a** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293\text{ K}$, 0.1 M Elektrolyt $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $\nu = 0.1\text{ V/s}$, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen $[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]/[(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = -0.54\text{ V}$ (vs. $[(\text{Cp})_2\text{Fe}]/[(\text{Cp})_2\text{Fe}]^+$: $E_0^{0/+1} = 0.00\text{ V}$)).

Die Redoxprozesse erfüllen die Bedingung der chemischen Reversibilität ($I_{pa}/I_{pk} = 1$). Alle gemessenen Redoxpotentiale wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Reversibilität untersucht (vgl. Kapitel 3.2.2). Demzufolge kann bei den untersuchten Redoxpotentialen neben einer chemischen auch von einer elektrochemischen Reversibilität (*Nernst-Verhalten*) ausgegangen werden. Die Verbindungen lassen sich darüber hinaus dem mehrstufigen Redoxsystem nach *Wurster-Typ* zuordnen.

Tabelle 3-76: Ausgewählte elektrochemische Eigenschaften (anodische und kathodische Spitzenpotentiale E_{pa} bzw. E_{pk} , erstes Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ des Monomers **18** sowie die ersten und zweiten Redoxpotentiale $E_{0,Dimer}^{0/+1}$ bzw. $E_{0,Dimer}^{+1/+2}$ des Dimers) der *unsym-o*-bTAA **18**.



Verbindung	R ¹	R ²	R ³	$E_{pa,1}$ [V]	$E_{pa,2}$ [V]	$E_{pk,1}$ [V]	$E_{pk,2}$ [V]	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_{0,Dimer}^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_{0,Dimer}^{+1/+2}$ [V] ^[a]
18a	OMe	<i>p</i> -F	H	0.34	0.56	0.59	0.26	0.76	0.30	0.76
18b	OMe	H	CF ₃	0.53	0.77	0.65	0.50	0.71	0.51	0.71
18c	H	<i>p</i> -OMe	CF ₃	0.54	-	-	0.44	0.49	-	-
18d	CF ₃	<i>p</i> -OMe	H	0.43	-	-	0.35	0.39	-	-
18e	OMe	<i>o</i> -Me	H	0.26	0.62	0.53	0.25	0.57	0.26	0.57
18f	OMe	5-(1-Phenyl)-indolyl	H	-0.03	0.52	0.60	-0.07	0.58	-0.04	0.58

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt [tBu₄N][PF₆], Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz-, Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp*)₂Fe]/[(Cp*)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V), Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei $\nu = 0.10$ V/s, 0.25 V/s, 0.50 V/s und 1.0 V/s mit $E_0 = \frac{(E_{pa} - E_{pc})}{2}$.

Mit Ausnahme der Verbindung **18c** und **18d** offenbaren die *unsym-o*-bTAA **18a–b** und **18e–f**, analog zu den *sym-o*-bTAA **17c**, **17g**, **17j**, **17l** und **17n**, untypische Cyclovoltammogramme. Diese lassen sich vermutlich, in Übereinstimmung mit den Cyclovoltammogrammen des unsubstituierten TPA, auf Dimerisierungsprozesse zurückführen.^[252] In Abbildung 3-261 (**B**) sind die ersten drei Messcyclen der Verbindung **18a** detailliert abgebildet. Im ersten anodischen Halbcyclus tritt zunächst ein Spitzenpotential $E_{pa,2}$ hoher Intensität auf, was vermutlich analog zu den *sym-o*-bTAA **17** der Bildung des Radikalkations zuzuweisen ist. Anschließend dimerisiert dieses Radikalkation gemäß Literatur unter Protonenabspaltung^[252] und das entstehende Dimer oxidiert in zwei Schritten zum Dimerdikation, was ein überlagertes Signal höherer Intensität erzeugt. Der kathodischen Halbcyclus verfügt danach über zwei Spitzenpotentiale $E_{pk,1}$ und $E_{pk,2}$, die wahrscheinlich der Reduktion zum Dimerradikal und zum neutralen Dimer entsprechen. Ab dem zweiten Messcyclus tritt im anodischen Halbcyclus ein zusätzliches Spitzenpotential $E_{pa,1}$ mit geringerer Intensität im Vergleich zum Spitzenpotential

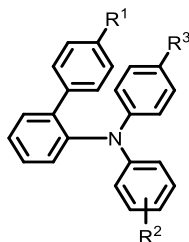
$E_{pa,2}$ auf, das der Bildung des Dimerradikals zugeordnet werden kann. Die übrigen *unsym-o*-bTAA **18b** und **18–f** weisen ein ähnliches Verhalten auf. Anhand der Spitzenpotentiale lässt sich für diese Verbindungen dennoch ein Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ des Monomers im Bereich von 0.57 und 0.76 V abschätzen. Beim Dimer liegt das erste Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ zwischen -0.04 und 0.51 V, während das zweite Halbstufenpotential $E_0^{+1/+2}$ zwischen 0.57 und 0.76 V zu finden ist.

Mit Ausnahme von Verbindung **18d** verfügen alle dimerisierenden *unsym-o*-bTAA **18** über einen Wasserstoffsubstituenten entweder an Position R² oder R³. Bei den *sym-o*-bTAA **17** ließ sich ein Dimerisierungsverhalten für alle Verbindungen mit einem Wasserstoffsubstituenten an Position R² beobachten. Ein Substituent an dieser Position verhinderte jedoch die Dimerisierung. Die Verbindung **18c** trägt sowohl in Position R¹ als auch an Position R² einen Substituenten, wodurch die Dimerisierung verhindert wird. Für Verbindung **18d** findet ebenfalls kein Dimerisierungsprozess während der cyclovoltammetrischen Messungen statt. Im Gegensatz zu den dimerisierenden Verbindungen **18a–b** und **18e–f** besitzt **18d** eine elektronenschiebende Methoxygruppe in Position R², die vermutlich eine effektivere Resonanzstabilisierung des entstehenden Radikalkations ermöglicht und dadurch die Dimerisierung verhindert, trotz des Wasserstoffrests an R³.

3.3.11.4 Photophysikalische Eigenschaften der *unsym-o*-bTAA **18**

Neben dem Grundzustand der synthetisierten *unsym-o*-bTAA **18** wurden analog zu den symmetrischen Derivaten **17** auch die angeregten Zustände mittels stationärer UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Es ließen sich die jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die damit verbundenen molaren Absorptionskoeffizienten ε , die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ sowie die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F ermitteln (Tabelle 3-77).

Die *unsym-o*-bTAA **17** weisen in ihren Absorptionsspektren zwei Absorptionsmaxima im UV-Bereich zwischen 232 und 266 nm sowie zwischen 300 und 313 nm auf. Die Lösungen erscheinen entsprechend farblos, da jenseits von 380 nm keine weiteren Absorptionen auftreten. Genauso wie bei den *sym-o*-bTAA **17** ist dem Absorptionsspektrum von **18c** bei 390 nm und **18d** bei 369 nm zudem eine kleine Schulter zu entnehmen. Für die übrigen *unsym-o*-bTAA **18** ist eine solche Schulter nicht erkennbar, was auf mögliche Überlagerungen mit anderen Absorptionsbanden hinweisen könnte. Die Normierung erfolgt zur besseren Vergleichbarkeit für alle *unsym-o*-bTAA **18** einheitlich auf das längstwellige Absorptionsmaximum (Abbildung 3-262). Die molaren Absorptionskoeffizienten ε befinden sich im Bereich von 1000 bis 38600 M⁻¹ cm⁻¹.

Tabelle 3-77: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ und im Festkörper $\lambda_{max,Em(s)}$ mit absoluten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) der *unsym-o*-bTAA **18**.


Verbindung	R ¹	R ²	R ³	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c] / $\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]	$\lambda_{max,Em(s)}$ [nm] ^[e] (Φ_F) ^[f]
18a	OMe	<i>p</i> -F	H	261 (20300), 301 (24500)	398 (0.11)/8100	385 (0.01)
18b	OMe	H	CF ₃	262 (17000), 305 (20700)	388 (0.12)/7000	370 (0.05)
18c	H	<i>p</i> -OMe	CF ₃	232 (21100), 303 (20000), 390 (sh, 1000)	418 (0.13)/7200	408 (0.08)
18d	CF ₃	<i>p</i> -OMe	H	234 (19300), 300 (18500), 369 (sh, 1500)	468 (0.26)/12000	442 (0.13)
18e	OMe	<i>o</i> -Me	H	300 (25200)	399 (0.12)/8300	381 (0.12)
18f	OMe	Phenyl)-indolyl	H	266 (38600), 313 (sh, 25000)	423 (0.07)/8300	425 (0.01)

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$. ^[e] Aufgenommen bei $T = 293$ K. ^[f] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen bei $T = 293$ K.

Die *unsym-o*-bTAA **18** decken darüber hinaus bei photonischer Anregung mit Maxima in ihren Fluoreszenzspektren zwischen 388 und 468 nm den blauen Spektralbereich ab. Alle Derivate **18** fluoreszieren darüber hinaus im festen Zustand mit Emissionsmaxima zwischen 370 und 442 nm. Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute erreicht dabei Werte bis zu 26 % in Dichlormethan und 13 % im Festkörper (Tabelle 3-77).

In Abbildung 3-262 (A) sind vergleichend die Absorptions- und Emissionsspektren der *unsym-o*-bTAA **18a–d** dargestellt. Die Absorptionsspektren der Isomere **18b–c** weisen eine sehr ähnliche Form auf, wobei nur für **18d** eindeutig eine kleine längstwellige Schulter erkennbar ist. Im Unterschied dazu ist das längstwellige Maximum von Verbindung **18a**, die anstelle der stark elektronenziehenden Trifluormethylgruppe einen Fluorrest trägt, leicht bathochrom verschoben. Dies deutet darauf hin, dass die Trifluormethylgruppe im Vergleich zu den anderen funktionellen Gruppen (OMe, H und F) den stärksten Einfluss auf die Absorption ausübt. Eine abschließende Bestätigung dieser Beobachtung erfordert jedoch zusätzliche Daten. Die Emissionsmaxima der Isomere **18b–c** verschieben sich mit abnehmendem Donorcharakter an R¹ bathochrom.

Ein Vergleich der Absorptionsmaxima von *unsym-o*-bTAA **18a** mit denen der *sym-o*-bTAA **17c** und **17d** zeigt, dass die unsymmetrische Substitution einen stärkeren Einfluss auf die Absorptionsbanden nimmt, da die Maxima von **18a** deutlich bathochrom verschoben sind (Abbildung 3-262, B). Die unsymmetrische Substitution beeinflusst die Lage der

Emissionsmaxima hingegen nur geringfügig. Das Emissionsmaximum von **18a** ist gegenüber **17c** leicht hypsochrom und im Vergleich zu **17d** geringfügig bathochrom verschoben.

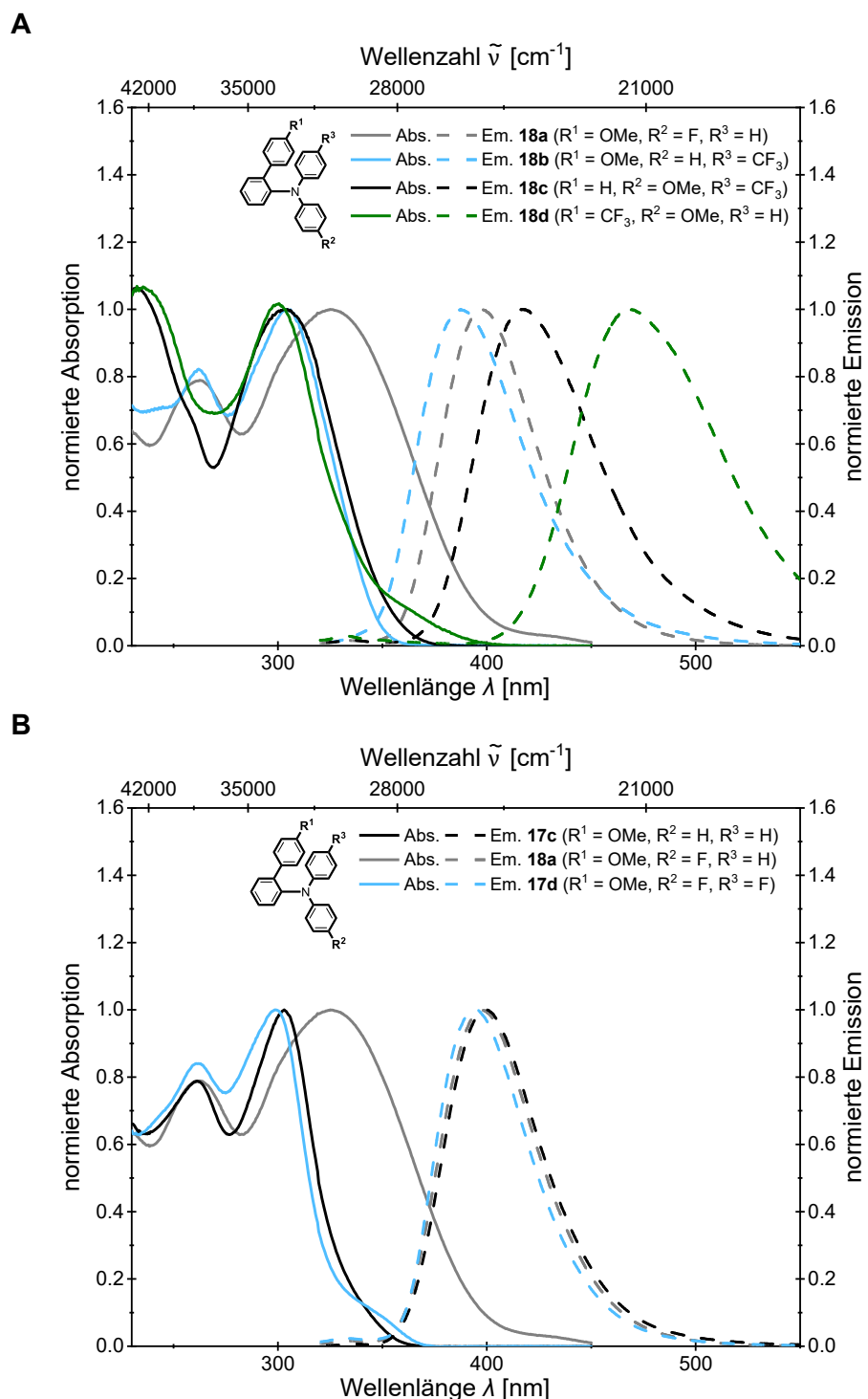
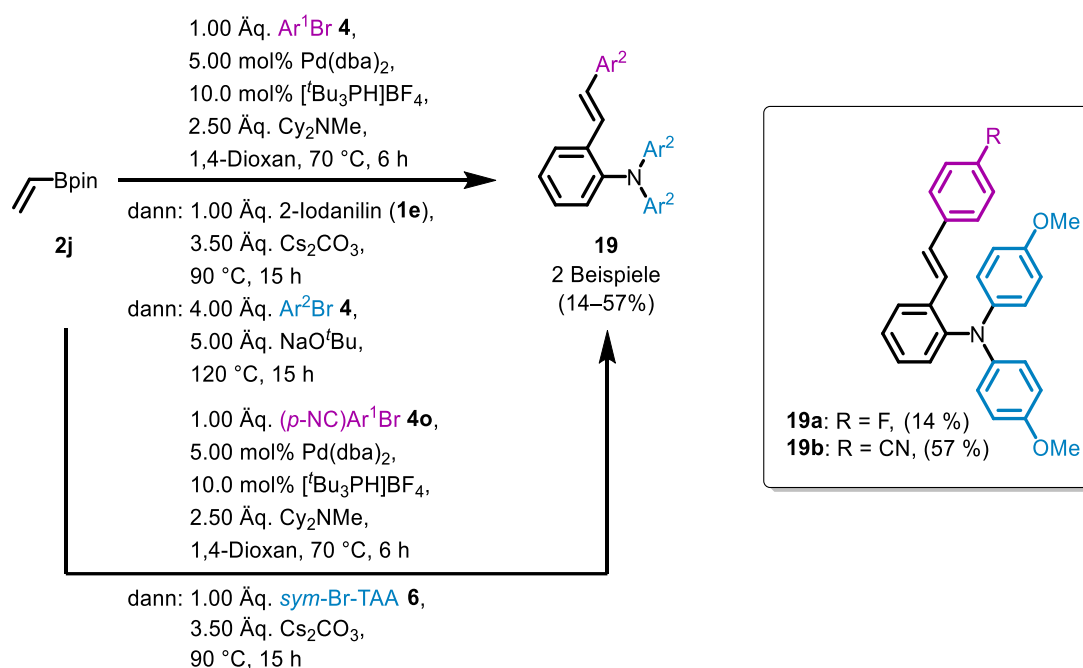


Abbildung 3-262: Normierten Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) **(A)** der *unsym-o*-bTAA **18a–d** und **(B)** des *unsym-o*-bTAA **18a** im Vergleich mit *sym-o*-bTAA **17c–d**.

3.3.12 Symmetrisch-*N,N*-*ortho*-styryl-substituierte Triarylamine (*sym-o*-sTAA) **19**

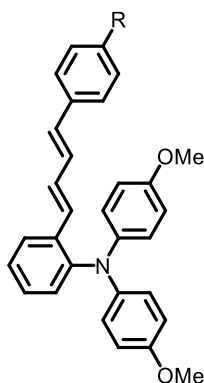
3.3.12.1 Versuch zur Darstellung von *sym-o*-sTAA **19** über eine *Pseudo*-FünfkompONENTENSYNTHESE

Ein weiteres Ziel war es, eine HSBH-Sequenz für die mögliche Darstellung von symmetrischen-*N,N*-*ortho*-styryl-substituierten Triarylaminen (*sym-o*-sTAA) **19** zu nutzen. Unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen für die *Pseudo*-FünfkompONENTENSYNTHESE von *sym-p*-sTAA **9** sowie der bereits etablierten Reaktionsbedingungen für die Synthese von *sym-o*-bTAA **17** war das *sym-o*-sTAA **19a** mit einer geringen Ausbeute von 14 % zugänglich (Schema 3-58). Die Zielverbindung **19a** ließ sich jedoch nicht elementaranalysenrein isolieren.



Schema 3-58: MCR zur Darstellung von *sym-o*-sTAA **19**.

Der stark elektronenziehende Arylboronsäureester **2g** mit einem Cyanosubstituenten ließ sich in der *Pseudo*-FünfkompONENTENREAKTION nicht zu **19b** umsetzen. Beide Verbindungen **19a** und **19b** sollten daher über eine Dreikomponentenreaktion synthetisiert werden. Bei dieser HS-Sequenz wurde im letzten Schritt das zuvor hergestellte *sym*-Br-TAA **6h** eingesetzt (siehe Kapitel 3.3.10.1.1). Auch über diese alternative Route ließen sich die Zielverbindungen **19a** und **19b** nicht elementaranalysenrein darstellen. NMR- und massenspektroskopische Daten deuten darauf hin, dass während der Reaktion möglicherweise das in Schema 3-59 gezeigte Nebenprodukt entsteht. Dieses Nebenprodukt konnte aufgrund ähnlicher Polarität nicht von den Zielverbindungen **19a** und **19b** abgetrennt werden.



Schema 3-59: Vermutliches Nebenprodukt bei der Synthese von **19a** und **19b**.

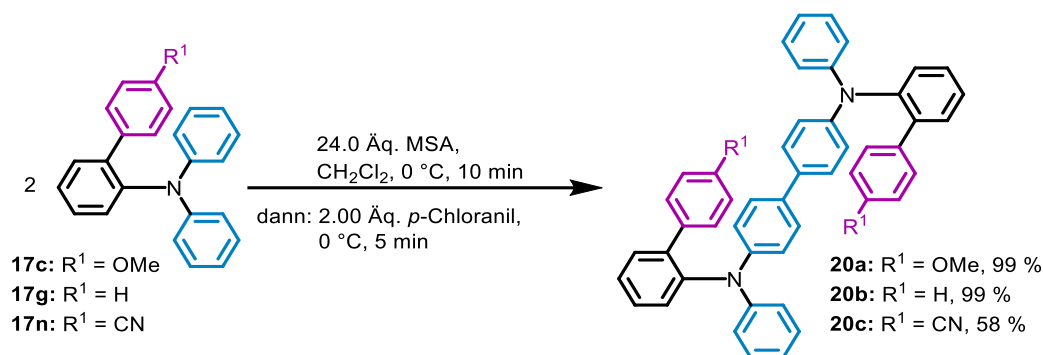
Analog zu den *sym-m*-sTAA **15** wurde die Synthese auf die exemplarische Darstellung der beiden Push-Pull-Systeme **19a** sowie **19b** beschränkt. Da sich diese beiden Verbindungen nicht elementaranalyse rein isolieren ließen, ist keine detaillierte Strukturaufklärung sowie Untersuchung der photophysikalischen sowie elektrochemischen Eigenschaften möglich. In zukünftigen Arbeiten sollte daher untersucht werden, ob alternative Arylboronsäuren **2** und Arylhalogenide **4** die Nebenproduktbildung in der *Pseudo*-Fünfkomponentensynthese unterbinden können oder ob eine Anpassung der Reaktionsbedingungen erforderlich ist.

3.3.13 Symmetrisch-*N,N*-ortho-biaryl-substituierte Triarylamindimere (*sym-o*-(bTAA)₂) **20**

3.3.13.1 Dimerisierungsreaktion der *sym-o*-(bTAA)₂ **20**

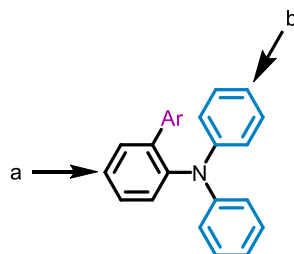
Gemäß den vorherigen Kapiteln lassen sich für einige *o*-bTAA **17** genauso wie für manche *m*-bTAA **13** Dimerisierungsprozesse während cyclovoltammetrischer Messungen beobachten. Vor allem für die *o*-bTAA **17**, die zwei Phenylreste am zentralen Stickstoffatom tragen, können solche Prozesse den Cyclovoltammogrammen entnommen werden. Ziel war es daher, ausgewählte *sym-o*-bTAA **17** zu dimerisieren und deren Eigenschaften mit denen der Monomere zu vergleichen. Außerdem soll so überprüft werden, ob die entstehenden Signale in den Cyclovoltammogrammen der Monomere mit denen des Dimers übereinstimmen. Über die Reaktionsbedingungen von *S. Maddala et al.* gelang es ebenfalls, die *sym-o*-bTAA **17** zu dimerisieren (Schema 3-60).^[74] Die Dimerisierung der *sym-o*-bTAA **17** (5 min) verläuft im Vergleich zu der von den *sym-m*-bTAA **13** (10 min) und *sym-p*-bTAA **7** (20 min) schneller. Im Vergleich zu den Dimerisierungsreaktionen der *sym-p*-bTAA **7** und der *sym-m*-bTAA **13** verläuft die Reaktion mit dem *sym-o*-bTAA **17c**, welches die elektronenschiebende Methoxygruppe trägt, ebenfalls sehr effizient. Bei der Dimerisierungsreaktion von **20c** lässt sich mittels Dünnschichtchromatographie die Bildung eines Nebenprodukts beobachten, was

die etwas niedrigere Ausbeute im Vergleich zu **20a** und **20b** erklärt. Das Nebenprodukt ließ sich aufgrund geringer Ausbeute jedoch nicht isolieren. Gemäß der Dünnschichtchromatographie besitzt das Nebenprodukt eine ähnliche Polarität wie das Dimer **20c**, weshalb es sich ebenfalls um ein gebildetes Dimer handeln könnte. Für **20a** und **20b** ließen sich, während der Dimerisierungsreaktionen, keine Bildung von Nebenprodukten beobachten.



Schema 3-60: Dimerisierung der *sym-o*-bTAA **17** nach S. Maddala et al. um *sym-o*-(bTAA)₂ **20** darzustellen.

Die Dimerisierung findet beim TPA ausschließlich an der *para*-Position zum Stickstoffatom statt.^[75-76] Für die Dimerisierung der *sym-o*-bTAA **17** sind somit zwei Reaktionspositionen a und b möglich, deren Kombinationen a+a, a+b und b+b drei potenzielle Produkte ergeben können (Schema 3-61). Die Kombinationen a+a und b+b führen zu symmetrischen Homodimeren, während die Kombination a+b ein asymmetrisches Homodimer ergibt.



Schema 3-61: Mögliche Dimerisierungspositionen a und b der *sym-o*-bTAA **17**.

Die quantenchemisch berechneten Spindichteverteilungen der Verbindungen **17c**⁺, **17g**⁺ und **17n**⁺ (uPBE1PBE/6-31+G**) zeigen eine ähnlich delokalisierte Spindichte, was bedeutet, dass die Dimerisierung unabhängig vom Substituenten an Position R¹ ist (Abbildung 3-263). Dies erklärt auch die höhere Ausbeute von Verbindung **20a** trotz der Methoxygruppe im Gegensatz zum *sym-p*-(bTAA)₂ **12a**. Die Kupplung an Position b führt vermutlich zum Hauptprodukt, da die Spindichte bei allen *sym-o*-(bTAA)₂ **20** an dieser Position jeweils am größten ist. Das Dimernebenprodukt von **20c** könnte möglicherweise einer Kupplung an Position a entsprechen. Die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektronenspins und die geringere sterische Hinderung begünstigen folglich die Dimerisierung an Position b, weshalb im Gegensatz zu den *sym-m*-(bTAA)₂ **16** keine Produktgemische entstehen.

Dimerisierungsprozesse traten zudem ausschließlich bei Verbindungen mit zwei Phenylresten am zentralen Stickstoffatom während cyclovoltammetrischer Messungen auf, was ebenso die bevorzugte Dimerisierung an Position b bestätigt (siehe Kapitel 3.3.10.4).

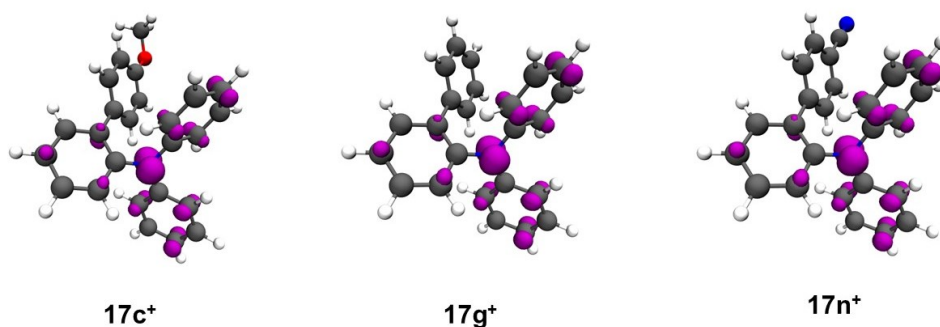
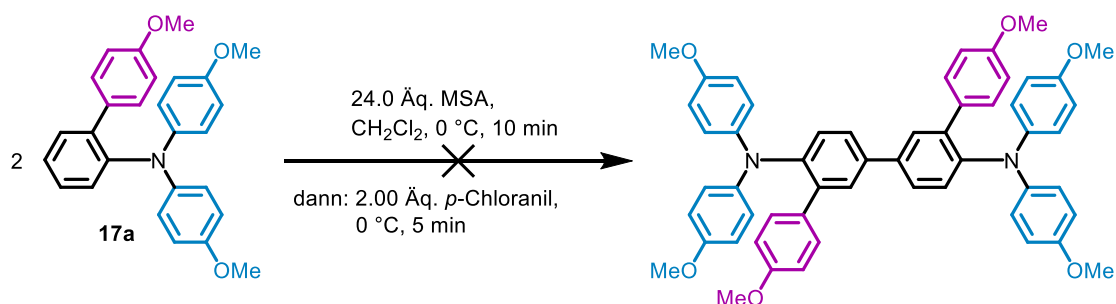


Abbildung 3-263: Spindichteverteilung der Radikalkationen **17c⁺** ($R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{H}$), **17g⁺** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{H}$) und **17n⁺** ($R^1 = \text{CN}$, $R^2 = \text{H}$) (uPBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.008 a.u.).

Der Dimerisierungsprozess an Position a von Verbindung **17a**, die sowohl an R^1 als auch R^2 Methoxysubstituenten trägt, fand auch nach längerer Reaktionszeit nicht statt (Schema 3-62). Dies stimmt ebenfalls mit den experimentellen cyclovoltammetrischen Messungen überein, da die Dimerisierung hierbei nicht beobachtet werden konnte.



Schema 3-62: Dimerisierungsprozess von Verbindung *sym-o*-bTAA **17a**.

Quantenchemische Berechnungen zeigen ebenfalls, dass sich an Position a für Verbindung **17a⁺** nur eine geringe Spindichte befindet, was das Ausbleiben der Dimerisierung erklärt (Abbildung 3-264). Für die Verbindung **17d⁺** mit einer schwach elektronenziehenden Fluorgruppe und die hypothetisch berechnete Verbindung **17α⁺** mit einer stark elektronenziehenden Cyanogruppe an R^2 lassen sich etwas größere Koeffizienten beobachten, was möglicherweise eine Dimerisierung an Position a begünstigen würde (Abbildung 3-264). Da die Substitution an R^2 mit elektronenziehenden Gruppen jedoch nur zu einer geringen Erhöhung der Spindichten an Position a führte, wurden keine weiteren Dimerisierungsreaktionen am *sym-o*-bTAA **17**, das sowohl an R^1 als auch R^2 Substituenten trägt, durchgeführt.

Abschließend lässt sich anhand der quantenchemisch berechneten Spindichteverteilung festhalten, dass der Substituent in Position R^1 im Gegensatz zum Substituenten in Position R^2 vermutlich kaum Einfluss auf die Dimerisierung nimmt.

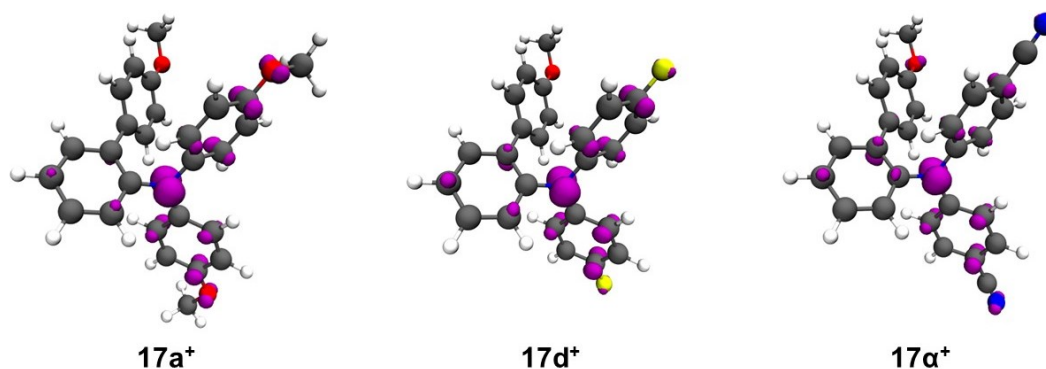


Abbildung 3-264: Spindichtevertreibung der Radikalkationen **17a⁺** ($R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{OMe}$), **17d⁺** ($R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{F}$) und **17α⁺** ($R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{CN}$; entspricht einer hypothetisch berechneten nicht synthetisierten Verbindung) (uPBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.008 a.u.).

Im Folgenden sollen die Strukturen der *sym-o*-(bTAA)₂ **20** aufgeklärt und die photophysikalischen sowie elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden.

3.3.13.2 Strukturaufklärung der *sym-o*-(bTAA)₂ **20**

Die Strukturen der *sym-o*-(bTAA)₂ **20** ließen sich mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. HPLC mit nachgeschalteter hochaufgelöster Massenspektrometrie eindeutig charakterisieren. Alle *sym-o*-bTAA **20** zeigen aufgrund des gemeinsamen *ortho*-biarylsubstituierten TAA-Gerüsts ähnliche Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum. Die Verbindungen **20** weisen außerdem durch die Homodimersierung sowie die gleiche Arylsubstitution an den Stickstoffatomen eine Spiegelebene auf, wodurch sich die erwartete Anzahl an Signalen reduziert. Eine exemplarische Auswertung der NMR-Spektren erfolgt anhand der Verbindung **20c**. Zur Visualisierung der charakteristischen Signale ist das ¹H-NMR-Spektrum in deuteriertem Aceton in Abbildung 3-265 dargestellt. In Abbildung 3-265 ist zusätzlich oben rechts das ¹H-NMR-Spektrum vom *sym-o*-bTAA **17n** dargestellt, um einen unmittelbaren Vergleich zu ermöglichen. Die Signale von Verbindung **17n** ließen sich mithilfe der Verbindung **17d** zuordnen (vgl. Kapitel 3.3.10.2). Das tieffeldverschobene Multiplett bei δ 7.55-7.58 entspricht analog zum Monomer **17n** den Protonen H³, deren Nähe zur Cyanogruppe die Tieffeldverschiebung bedingt. Das hochfeldverschobene Multiplett bei δ 6.84-6.88 ist gemäß **17n** den Protonen H¹³ und H¹⁵ zuzuweisen, deren Signal aufgrund der Nähe zum abschirmenden Stickstoffatom hochfeldverschoben ist. Das neue hochfeldverschobene Multiplett im Vergleich zu **17n** bei δ 6.88-6.90 lässt sich wegen der Nähe zum Stickstoffatom den Protonen H¹⁷ zusprechen. Analog zu **17n** lassen sich auch die Signale der Protonen H¹⁴ dem Multiplett bei δ 7.10-7.16 und der Protonen H⁴ dem Multiplett bei δ 7.43-7.46 zuweisen.

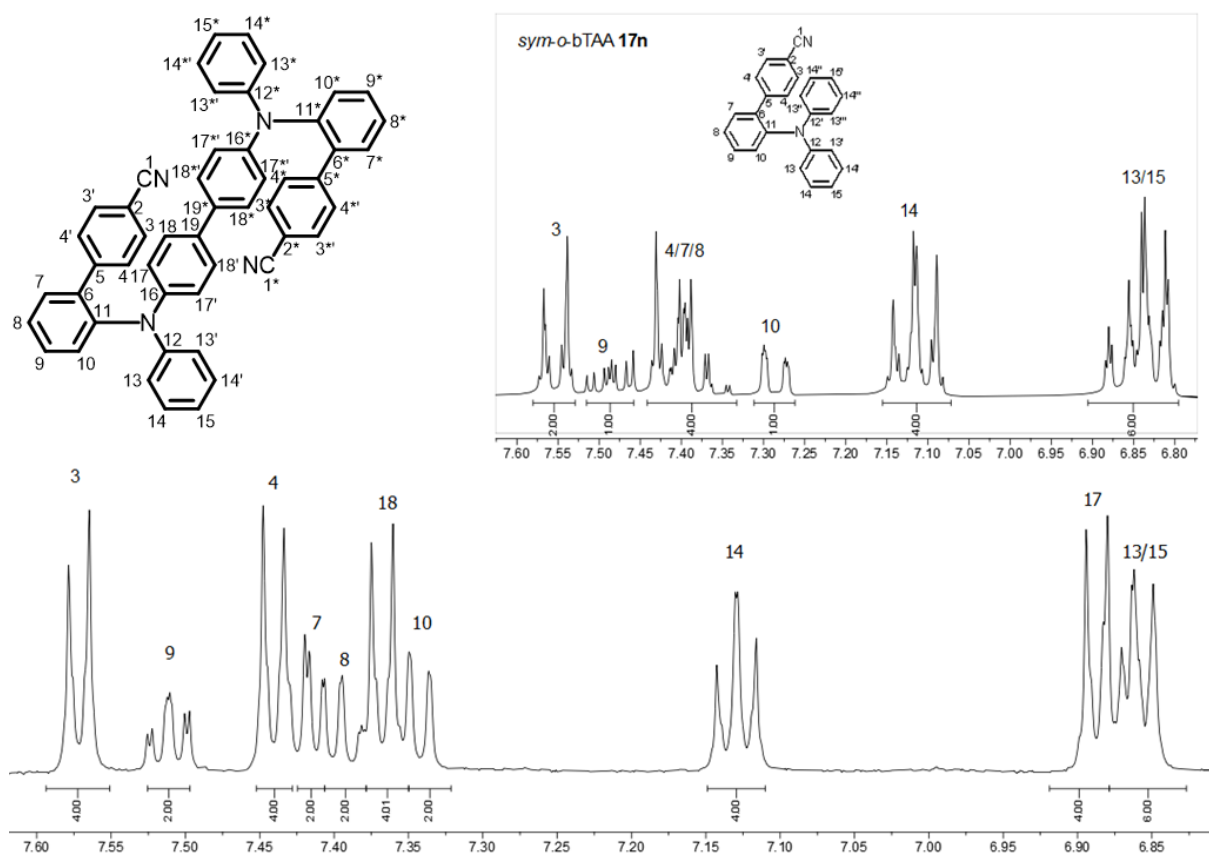


Abbildung 3-265: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Verbindung **20c** und **17n** (oben rechts) (Aceton- d_6 , 600 MHz, 293 K).

Das übrige Multiplett bei δ 7.35-7.38 lässt schließlich den Protonen H^{18} zuordnen. Das Signal bei δ 7.34 des Protons H^{10} ist wegen der Nähe zum Stickstoffatom hochfeldverschoben. Dieses Signal spaltet durch die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^9 und die $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^8 zu einem Dublett von Dublett auf. Das Dublett von Dublett bei δ 7.41 lässt sich dem Proton H^7 aufgrund der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^8 ($^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz) und der $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^9 zuordnen. Das Signal bei δ 7.51 des Wasserstoffkerns H^9 ist am weitesten tieffeldverschoben und spaltet angesichts der beiden $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen mit den Wasserstoffkernen H^{10} ($^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz) und H^8 ($^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz) sowie der $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz) mit dem Wasserstoffkern H^7 zu einem Dublett von Dublett von Dublett auf. Für das Proton H^8 ist aufgrund der beiden $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen mit H^7 und H^9 sowie der $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung mit H^{10} ebenfalls ein Dublett von Dublett von Dublett zu erwarten, jedoch fällt dieses Signal etwas mit dem Multiplett der Protonen H^{18} zusammen, sodass nur ein Multiplett bei δ 7.38-7.40 resultiert.

Würde die symmetrische Dimerisierung nicht an den Reaktionspositionen b+b erfolgen, sondern an a+a, würden sich andere Signale ergeben. Zum Beispiel wäre im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Dublett von Dublett von Dublett zu beobachten, da für das Proton H^9 keine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung mit dem Proton H^8 mehr möglich wäre. Für die Kombination der

Reaktionspositionen a+b, die zum asymmetrischen Homodimer führt, würden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutlich mehr Signale resultieren.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **20c** ist in Abbildung 3-266 gezeigt, es weist ebenfalls die charakteristischen Signale des *ortho*-biarylsubstituierten TAA-Gerüsts auf. In Abbildung 3-266 ist zusätzlich oben rechts das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum vom *sym-o*-bTAA **17n** dargestellt, um einen unmittelbaren Vergleich zu ermöglichen.

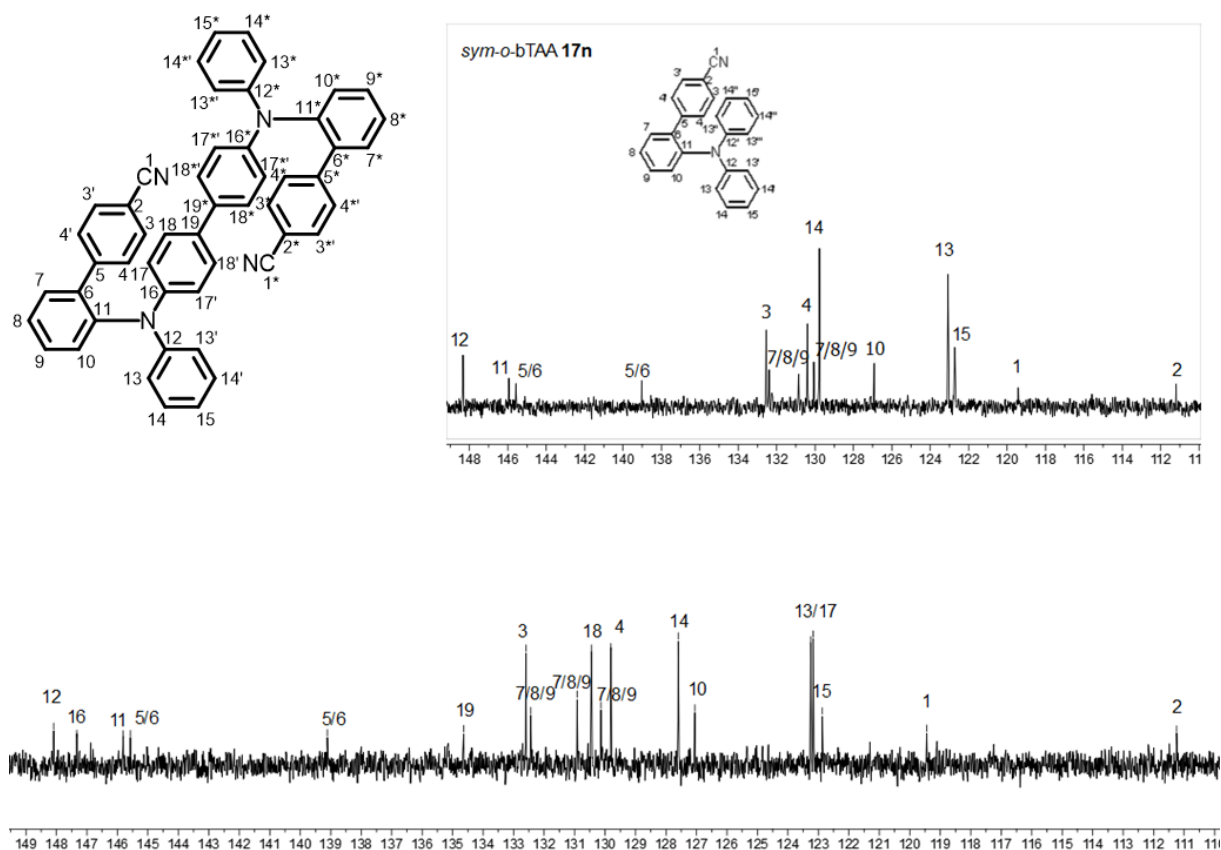


Abbildung 3-266: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von Verbindung **20c** und **17n** (oben rechts) (Aceton- d_6 , 150 MHz, 293 K).

Der aromatische Bereich des ^{13}C -Spektrums zwischen δ 111.3 und δ 148.1 weist neunzehn verschiedene Signale auf, die sich mithilfe des 135-DEPT-Spektrums als acht quartäre und elf tertiäre Kohlenstoffsignale identifizieren lassen. Das hochfeldverschobene quartäre Kohlenstoffsignal bei δ 111.3 lässt sich analog zu Verbindung **17n** dem Kohlenstoffkern C^2 zuordnen, dessen Hochfeldverschiebung die direkte Nachbarschaft (*ipso*) zur Cyanogruppe bedingt. Das ebenfalls hochfeldverschobene Signal bei δ 119.5 lässt sich genauso wie bei **17n** dem Kohlenstoffkern der Cyanogruppe zuweisen. Die restlichen Signale der quartären Kohlenstoffkerne sind tieffeldverschoben. Hierbei lassen sich mithilfe von Referenzverbindung **17n** die Kohlenstoffkerne C^5 (δ 139.1/ δ 145.6), C^6 (δ 139.1/ δ 145.6), C^{11} (δ 145.8) und C^{12} (δ 148.1) zuordnen.

Im Vergleich zu **17n** treten zwei neue quartäre Kohlenstoffsignale auf, von denen das tieffeldverschobene Signal bei δ 147.3 aufgrund der direkten Nähe (*ipso*) zum Stickstoffatom

den Kohlenstoffkernen C¹⁶ zugesprochen werden kann. Das übrige quartäre Kohlenstoffsignal bei δ 134.6 lässt sich folglich den Kohlenstoffkernen C¹⁹ zuordnen.

Die Signale mit einer höheren Intensität können analog zu **17n** und aufgrund der chemischen Äquivalenz den tertiären Kohlenstoffkernen C³ (δ 132.6), C⁴ (δ 129.8), C¹³ (δ 123.2/ δ 123.3) und C¹⁴ (δ 127.6) zugewiesen werden. Auffällig bei den Signalen der Kohlenstoffkerne C¹³ und C¹⁴ ist die abnehmende Intensität im Vergleich zu den Signalen bei **17n**, was durch die Dimerisierung und die daraus resultierende abnehmende chemische Äquivalenz dieser Kohlenstoffe bedingt ist. Die Signale mit einer geringeren Intensität lassen sich ebenfalls gemäß **17n** den tertiären Kohlenstoffkernen C⁷ (δ 132.4/ δ 130.9/ δ 130.1), C⁸ (δ 132.4/ δ 130.9/ δ 130.1), C⁹ (δ 132.4/ δ 130.9/ δ 130.1) C¹⁰ (δ 127.1) und C¹⁵ (δ 122.9) zuweisen. Das im Vergleich zum ¹³C-NMR-Spektrum von **17n** neue Signal bei δ 123.2/ δ 123.3 lässt sich aufgrund der Nähe zum Stickstoffatom den Kohlenstoffkernen C¹⁷ zuordnen, da dieses hochfeldverschoben ist. Das ebenfalls neue Signal bei δ 130.5 kann schließlich dem Kohlenstoffkern C¹⁸ zugewiesen werden.

EI-Spektren belegen darüber hinaus die zugehörige Struktur, da sich in den Spektren die entsprechenden Molpeaks sowie charakteristische Fragmente identifizieren lassen.

3.3.13.3 Elektrochemische Eigenschaften der *sym-o*-(bTAA)₂ **20**

Die elektronischen Eigenschaften der *sym-o*-(bTAA)₂ **20** sollten ebenfalls experimentell mittels von cyclovoltammetrischer Messungen untersucht werden. Die cyclovoltammetrisch bestimmten Messgrößen sowie die daraus abgeleiteten Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} sind in Tabelle 3-78 aufgelistet. Die Cyclovoltammogramme zeigen innerhalb des lösungsmittelbedingten Messfensters bis zu zwei Redoxprozesse mit jeweils einem Ein-Elektronenübergang (Abbildung 3-267), welche die Bedingung der chemischen Reversibilität ($I_{pa}/I_{pk} = 1$) erfüllen. Alle gemessenen Redoxpotentiale wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Reversibilität untersucht (vgl. Kapitel 3.2.2). Demzufolge kann bei den untersuchten Redoxpotentialen neben einer chemischen auch von einer elektrochemischen Reversibilität (*Nernst*-Verhalten) ausgegangen werden. Die Verbindungen lassen sich als mehrstufige Redoxsysteme nach *Wurster*-Typ klassifizieren. Das erste Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ der *sym-o*-(bTAA)₂ **20** erscheint zwischen 0.24 und 0.34 V und das zweite Redoxpotential $E_0^{+1/+2}$ zwischen 0.54 und 0.60 V (Tabelle 3-78). Die Potentiale befinden sich in einer ähnlichen Größenordnung wie die der *sym-p*-(bTAA)₂ **12** und der *sym-m*-(bTAA)₂ **16**. Es ist daher davon auszugehen, dass die Redoxreaktionen an den beiden Stickstoffatomen nicht simultan, sondern sequenziell verlaufen. Das erste Halbstufenpotential $E_0^{0/+1}$ entspricht somit

der Redoxreaktion eines Stickstoffatoms und das zweite Halbstufenpotential $E_0^{+1/+2}$ der Redoxreaktion des anderen Stickstoffatoms.

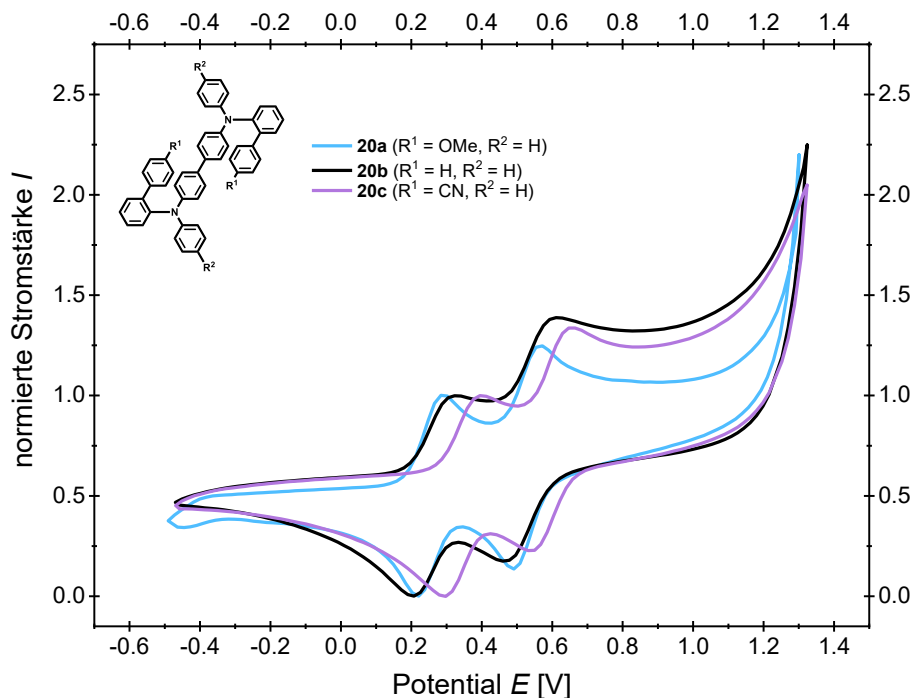


Abbildung 3-267: Normierte Cyclovoltammogramme der *sym-m*-(bTAA)₂ **20a–c** mit einer unterschiedlich substituierten Biaryleinheit im Vergleich (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt [nBu₄N][PF₆], $\nu = 0.1$ V/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp^{*})₂Fe]/[(Cp^{*})₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V)).

Aufgrund der geringen Potentialdifferenz verfügen die *sym-o*-(bTAA)₂ **20** über niedrige K_{SEM} -Werten und demnach über weniger stabile Radikalkationen im Vergleich zu den *sym-o*-bTAA **17**, die keine Dimerisierungsprozesse zeigen. Der Grund hierfür liegt darin, dass die zweite Oxidation, anders als bei **17**, nicht am selben, sondern am anderen Stickstoffatom stattfindet, was niedrigere zweite Redoxpotentiale zur Folge hat. Die K_{SEM} -Werte sind dadurch auch nicht direkt miteinander vergleichbar.

Anhand der Abbildung 3-287 und der Tabelle 3-78 ist erkennbar, dass die Redoxpotentiale mit abnehmendem Donorcharakter des Substituenten in Position R¹ zu höheren Werten verschoben sind. Bei den Dimeren stabilisieren Donoren somit ebenfalls durch Erhöhung der Elektronendichte die positive Ladung des entstehenden Radikalkations,^[334] was die Oxidation erleichtert und folglich zu niedrigeren Redoxpotentialen führt. Dieses Verhalten ließ sich für die Dimere *sym-p*-(bTAA)₂ **12** und *sym-m*-(bTAA)₂ **16** dagegen nicht beobachten.

Tabelle 3-78: Ausgewählte elektrochemische Eigenschaften (erstes und zweites Redoxpotential $E_0^{0/+1}$ bzw. $E_0^{+1/+2}$ sowie Semichinonbildungskonstante K_{SEM}) der *sym-o*-(bTAA)₂ **20**.

Verbindung	R ¹	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]	K_{SEM} ^[b]
20a	OMe	0.24	0.55	$1.91 \cdot 10^5$
20b	H	0.29	0.54	$1.50 \cdot 10^4$
20c	CN	0.34	0.60	$2.21 \cdot 10^4$

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆], Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz-, Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp*)₂Fe]/[(Cp*)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V), Redoxpotential durch Extrapolation der Messwerte bei $\nu = 0.10$ V/s, 0.25 V/s, 0.50 V/s und 1.0 V/s mit $E_0 = \frac{(E_{pa} - E_{pc})}{2}$. ^[b] Semichinonbildungskonstante K_{SEM} . ^[c] Außerhalb des Messbereichs von CH₂Cl₂.

In Abbildung 3-268 sind die normierten Cyclovoltammogramme der synthetisierten Dimere **20** zusammen mit den jeweiligen Monomeren **17**, die während cyclovoltametrischer Messungen dimerisieren, abgebildet.

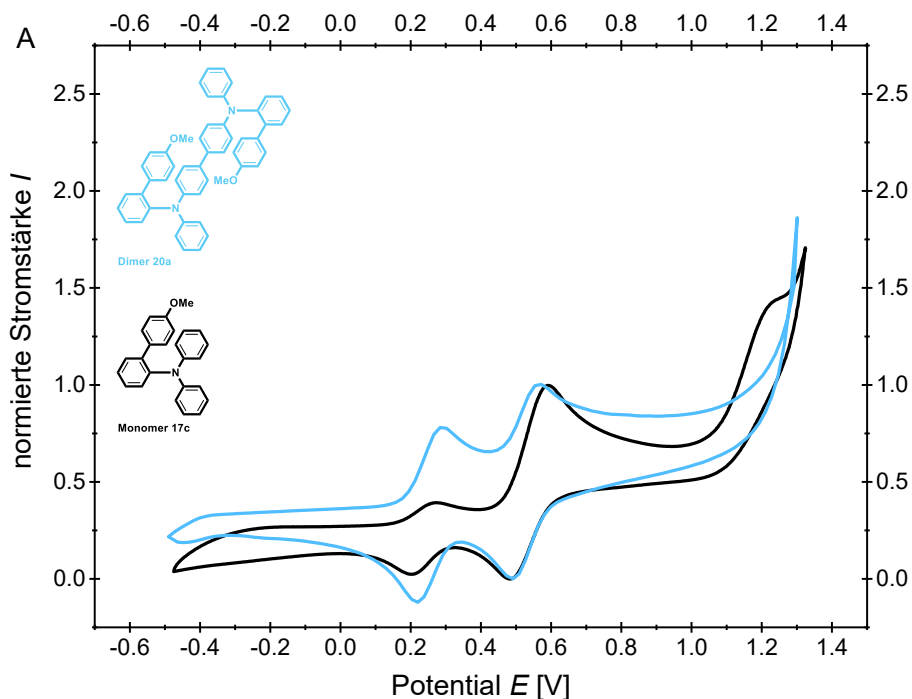


Abbildung 3-268: Normierte Cyclovoltammogramme der *sym-o*-(bTAA)₂ **20** im Vergleich mit den normierten Cyclovoltammogrammen ihrer Monomere *sym-o*-bTAA **17** (A: **20a** und **17c**, B: **20b** und **17g**, C: **20c** und **17n**, aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆], $\nu = 0.1$ V/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp*)₂Fe]/[(Cp*)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V)).

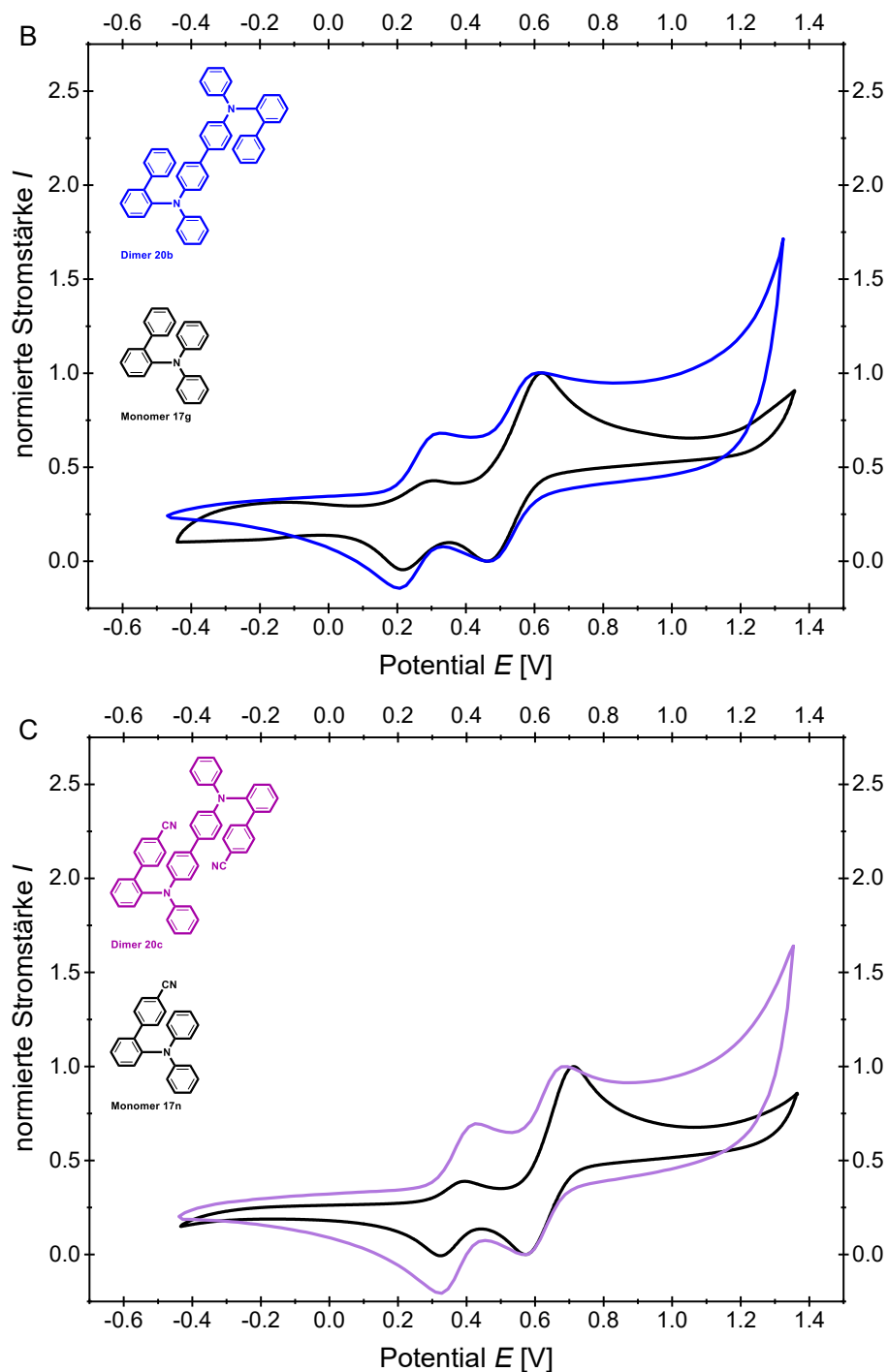


Abbildung 3-268 (Fortsetzung): Normierte Cyclovoltammogramme der *sym-o*-(bTAA)₂ **20** im Vergleich mit den normierten Cyclovoltammogrammen ihrer Monomere *sym-o*-bTAA **17** (A: **20a** und **17c**, B: **20b** und **17g**, C: **20c** und **17n**, aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, 0.1 M Elektrolyt [ⁿBu₄N][PF₆], $\nu = 0.1$ V/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [(Cp*)₂Fe]/[(Cp*)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = -0.54$ V (vs. [(Cp)₂Fe]/[(Cp)₂Fe]⁺: $E_0^{0/+1} = 0.00$ V)).

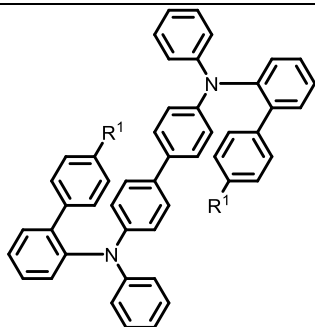
Die Spitzenpotentiale der Dimere stimmen in ihrer Lage mit denen der Dimerisierungsprozesse ihrer Monomere gut überein (Abbildung 3-268). Es ist daher anzunehmen, dass während der cyclovoltammetrischen Messungen der Monomere eine Dimerisierung an Position b erfolgt, wodurch die gleichen Dimere **20** entstehen, die sich über die Bedingungen von *Maddala et al.* herstellen ließen.^[74] Im Gegensatz zu den Dimeren **20** resultiert der zweite Redoxprozess bei

den Monomeren **17** aus einer Überlagerung der Oxidationsprozesse der Monomere und der bereits gebildeten Dimere, weshalb dieses Signal eine höhere Intensität als der erste Redoxprozess aufweist. Mit zunehmender Zahl an Messcyclen gleichen sich die Signalintensitäten an, da die Monomerkonzentration kontinuierlich abnimmt.

3.3.13.4 Photophysikalische Eigenschaften der *sym-o*-(bTAA)₂ **20**

Neben dem Grundzustand der neuartigen *sym-o*-(bTAA)₂ **20** galt es auch, die angeregten Zustände mittels stationärer UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie zu analysieren. Es ließen sich die jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die damit verbundenen molaren Absorptionskoeffizienten ϵ , die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ sowie die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F bestimmen (Tabelle 3-79).

Tabelle 3-79: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ und im Festkörper $\lambda_{max,Em(s)}$ mit absoluter Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) der *sym-o*-(bTAA)₂ **20**.



Verbindung	R ¹	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c] / $\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]	$\lambda_{max,Em(s)}$ [nm] ^[e] (Φ_F) ^[f]
20a	OMe	253 (42000), 318 (38600), 355 (55400)	403 (0.39)/3400	406 (0.04)
20b	H	238 (37900), 319 (29700), 355 (41800)	405 (0.28)/3500	392 (0.22)
20c	CN	255 (66300), 303 (37400), 346 (58300)	523 (0.11)/9800	452 (0.11)

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[d] Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$. ^[e] Aufgenommen bei $T = 293$ K. ^[f] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F aufgenommen bei $T = 293$ K.

Die Absorptionsspektren der *sym-o*-(bTAA)₂ **20** in Dichlormethan zeigen zwei Absorptionsbanden im UV-Bereich zwischen 238 und 255 nm sowie zwischen 346 und 355 nm, bei der die längstwellige Absorptionsbande eine hypsochrom verschobene Schulter zwischen 303 und 319 nm aufweist (Abbildung 3-269). In Dichlormethan gelöst erscheinen alle *sym-o*-(bTAA)₂ **20** farblos. Im Gegensatz zu ihren Monomeren *sym-o*-bTAA **17** mit analogem Substitutionsmuster tritt die längstwellige Schulter als deutlich ausgeprägtes längstwelliges Absorptionsmaximum auf (Abbildung 3-270). Durch die Dimerisierung ist der HOMO→LUMO-Übergang möglicherweise nicht mehr nur schwach erlaubt. Die molaren

Absorptionskoeffizienten ε befinden sich im Bereich von 29700 bis 66300 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ und liegen höher als die ihrer Monomere *sym-o*-bTAA **17**.

In Abhängigkeit vom Substituenten decken die *ortho*-biarylsubstituierten Dimere **20** zudem bei photonischer Anregung mit Maxima in ihren Fluoreszenzspektren zwischen 403 und 523 nm den blauen bis grünen Spektralbereich ab (Abbildung 3-269). Das Emissionsmaximum von *sym-o*-(bTAA)₂ **20c** ist im Gegensatz zu **20a** und **20b** deutlich bathochrom verschoben. Die *sym-o*-(bTAA)₂ **20** emittieren darüber hinaus im festen Zustand mit Emissionsmaxima zwischen 392 und 452 nm.

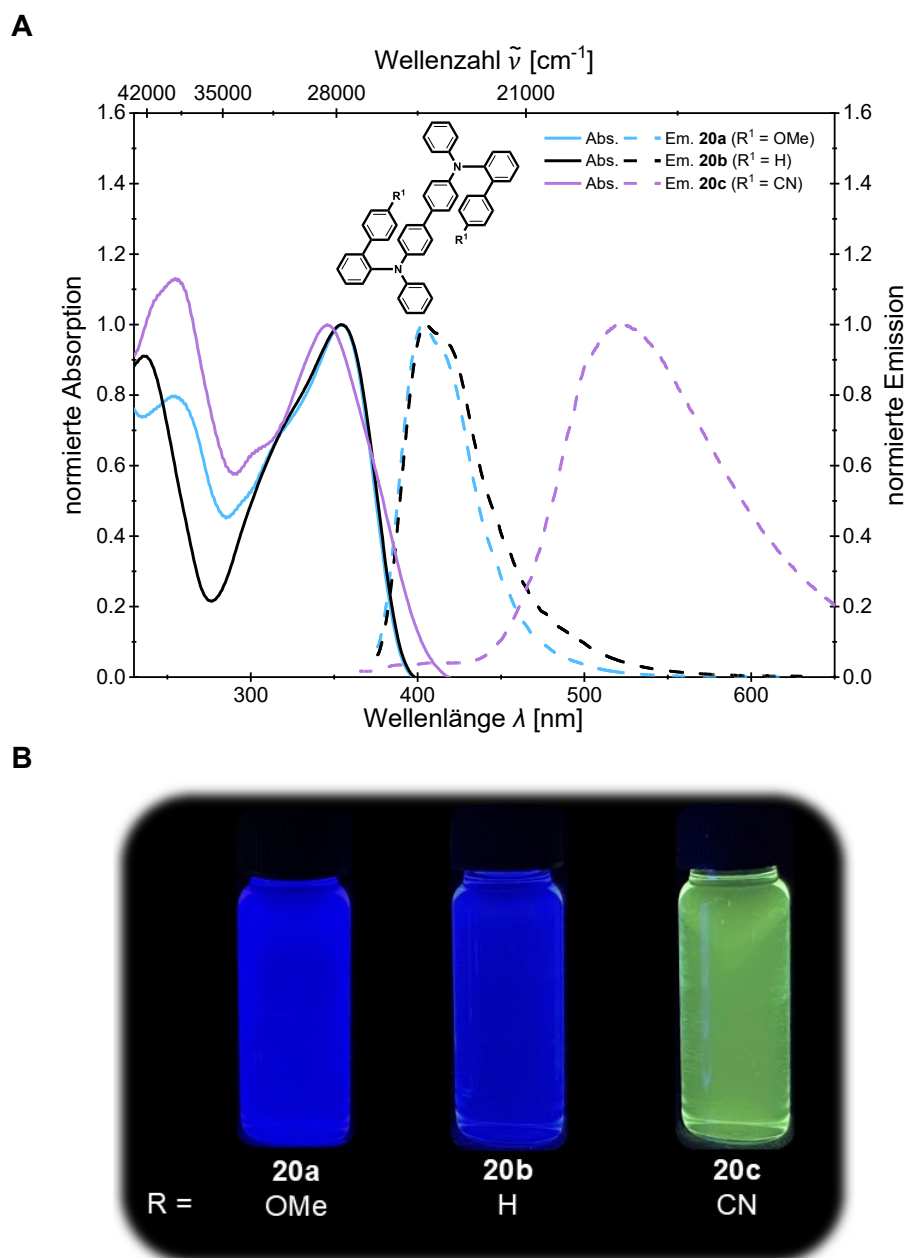


Abbildung 3-269: Vergleich (A) der normierten Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) und (B) des optischen Farbeindrucks (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) von *sym-o*-(bTAA)₂ **20**.

Die Emissionsmaxima in Lösung sind im Gegensatz zu denen der Monomere **17** mit analogem Substitutionsmuster bathochrom verschoben (Abbildung 3-270). Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F erreicht Werte bis zu 39 % in Dichlormethan und 22 % im Festkörper und liegt für **20a** und **20b** höher als die der Monomere **17c** und **17g** (Tabelle 3-79). Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von **20c** ist sowohl in Lösung als auch im Festkörper kleiner als die des Monomers **17n**.

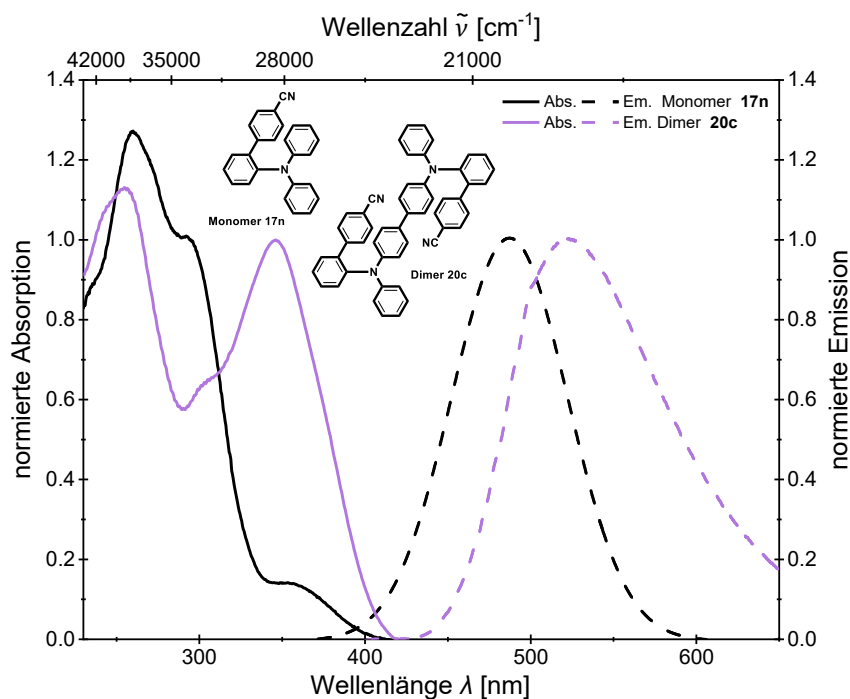


Abbildung 3-270: Vergleich der normierten Absorptions- (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien)) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)) von *sym-o*-bTAA **17n** und *sym-o*-(bTAA)₂ **20c**.

3.3.13.5 Quantenchemische Betrachtung der *sym-o*-(bTAA)₂ **20**

Für den Vergleich mit den Monomeren *sym-o*-bTAA **17** wurden für die Dimere **20** ebenfalls TD-DFT-Rechnungen mit Gaussian 16^[355] durchgeführt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde auch das PBE1PBE-Funktional^[356-357] und der *Pople*-Basissatz 6-31+G**^[358] verwendet. Die Minimalstrukturen von allen Dimeren **20** konnten eindeutig durch die analytische Frequenzanalyse (NImag=0) bestätigt werden. In Übereinstimmung mit den Absorptions- und Emissionseigenschaften in Lösung wurden die quantenchemischen Rechnungen unter Anwendung des PCM mit Dichlormethan als Dielektrikum realisiert.^[359] Sowohl die berechnete Anregungsenergie als auch die Emissionsenergien der Dimere **20** werden im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen unterschätzt (Tabelle 3-80).

In Abbildung 3-271 (A) ist das berechnete und das experimentelle Absorptionsspektrum vom *sym-o*-(bTAA)₂ **20b** vergleichend veranschaulicht. Die Balken repräsentieren die berechneten

Oszillatorstärken der Übergänge und veranschaulichen, dass die längstwellige Absorptionsbande aus der Kombination von drei Übergängen, dem HOMO→LUMO-Übergang ($S_0 \rightarrow S_1^*$), dem HOMO→LUMO+2-Übergang ($S_0 \rightarrow S_3^*$) und dem HOMO→LUMO+4-Übergang ($S_0 \rightarrow S_5^*$) resultiert. Hierbei ist, anders als bei den Monomeren **17**, der HOMO→LUMO-Übergang der dominanteste, sodass sich für diesen keine schwache längstwellige Schulter zeigt, sondern ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum. Die Oszillatorstärken für den HOMO→LUMO-Übergang liegen für die Dimere **20** entsprechend höher als für die Monomere **17**.

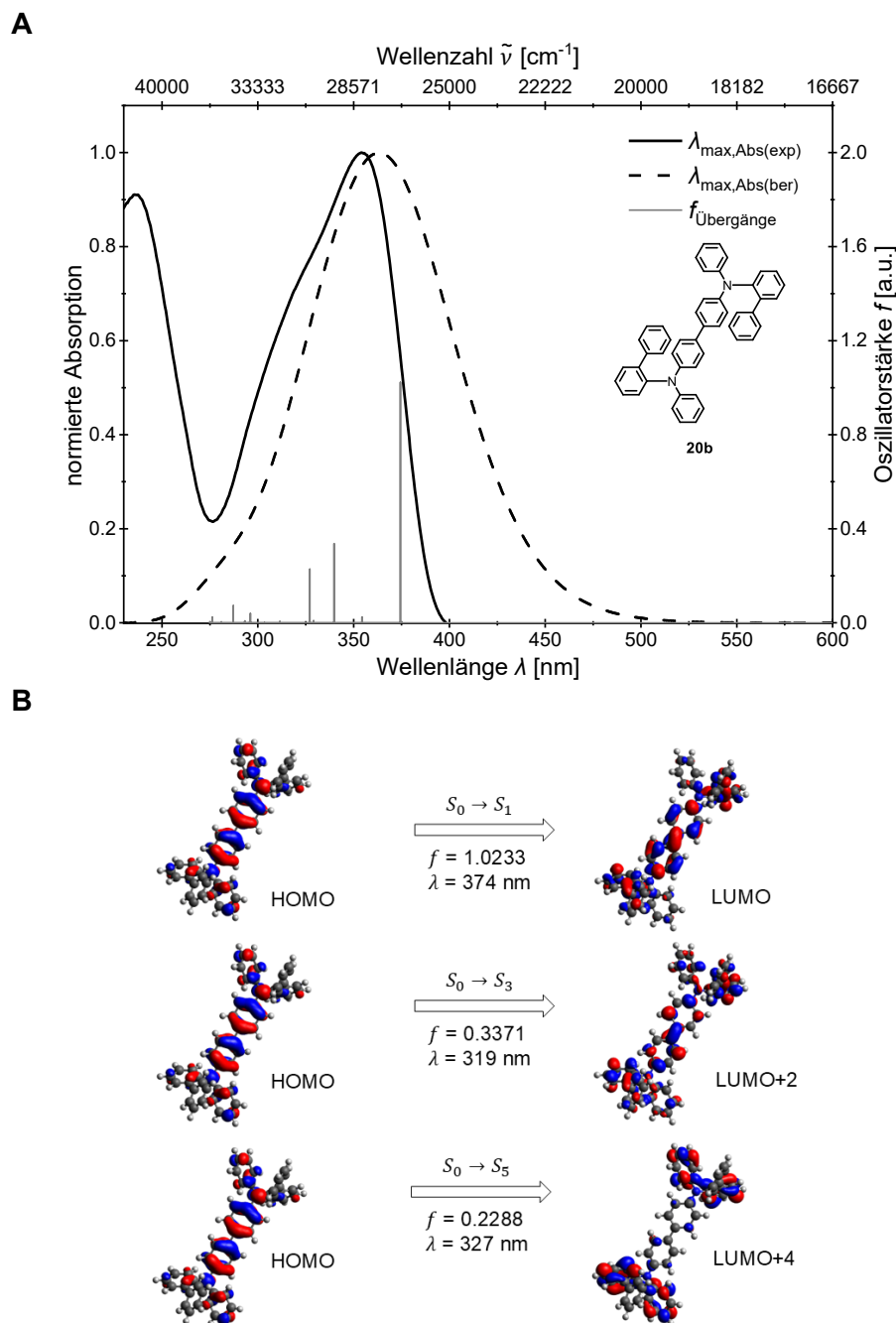
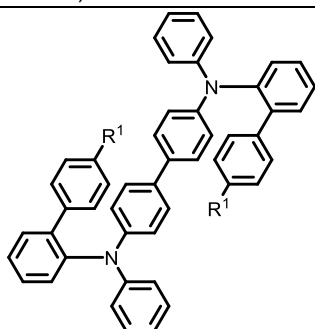


Abbildung 3-271: **(A)** Vergleich des berechneten (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂) und experimentell bestimmten (aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$) UV/Vis-Spektrums von *sym-o*-(bTAA)₂ **20b** mit den berechneten Oszillatorstärken als Balken. **(B)** Berechnete Molekülorbitale (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.) von **20b** für die dominanten Energieübergänge.

Tabelle 3-80: TD-DFT-Berechnungen zu dem UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmaximum von *sym-o*-(bTAA)₂ **20** (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).


Verbindung	R ¹	$\lambda_{max, Abs(exp)}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max, Abs(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag	$\lambda_{max, Em(exp)}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{max, Em(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag
20a	OMe	253 (42000)	326 (0.2480) HOMO-1 → LUMO+4 (81 %)	403	446 (1.5373) HOMO → LUMO (94 %)
		318 (38600)	337 (0.1460) HOMO → LUMO+2 (83 %)		
		355 (55400)	370 (1.1404) HOMO → LUMO (94 %)		
20b	H	238 (37900)	287 (0.0737) HOMO → LUMO+8 (61 %)	405	411 (1.5067) HOMO → LUMO (92 %)
		319 (29700)	327 (0.2288) HOMO → LUMO+4 (83 %)		
			340 (0.3371) HOMO → LUMO+2 (84 %)		
		355 (41800)	374 (1.0233) HOMO → LUMO (92 %)		
20c	CN	255 (66300)	299 (0.1515) HOMO → LUMO+8 (78 %)	523	527 (0.1554) HOMO → LUMO (87 %)
		303 (37400)	328 (0.1275) HOMO → LUMO+4 (82 %)		
			342 (0.0805) HOMO-1 → LUMO+1 (74 %)		
			352 (1.0132) HOMO → LUMO+2 (84 %)		
		346 (58300)	421 (0.0272) HOMO → LUMO+1 (85 %)		
	429 (0.2841) HOMO → LUMO (87 %)				

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁷ M.

Abbildung 3-271 (B) veranschaulicht zudem die besetzten und unbesetzten Molekülorbitale der dominanten Energieübergänge. Die TD-DFT-Berechnungen aller Dimere **20** ergaben, dass sich die angeregten Zustände, anders als die ihrer Monomere **17**, jeweils aus mehreren Orbitalpaaren zusammensetzen. Dies lässt sich möglicherweise auf eine Kopplung der elektronischen Zustände der beiden Monomereinheiten im Dimer zurückführen, wodurch die angeregten Zustände als Mischung mehrerer Übergänge erscheinen.^[397] Für eine genauere Charakterisierung der angeregten Zustände könnten in zukünftigen Arbeiten die NTO berechnet werden.^[360]

Die Energien der FMO für die *sym-o*-(bTAA)₂ **20** sind vergleichend in Abbildung 3-272 abgebildet. Mit abnehmender Donorstärke sinkt die HOMO-Energie von -5.250 eV (**20a**) über -5.277 eV (**20b**) auf -5.379 eV (**20c**). Dieser Effekt ist noch ausgeprägter für die LUMO-Energie, die von -1.153 eV (**20a**) über -1.225 eV (**20b**) auf -1.848 eV (**20c**) sinkt. Die

Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ von **20c** ist entsprechend am kleinsten. Die Koeffizientendichten der HOMO ist hauptsächlich auf dem Bis(triarylamin)teil lokalisiert der die beiden Monomereinheiten miteinander verbindet. Die photonische Anregung von **20a** und **20b** ist nur mit einem schwachen CT auf die Biaryleinheiten verbunden, sodass ein angeregter Zustand mit überwiegendem LE-Charakter vorliegt. Für Dimer **20c** ist dieser CT auf die Biaryleinheiten deutlich ausgeprägter, sodass die TAA-Einheit kaum noch Elektronendichte trägt. Die unterschiedlichen Substituenten beeinflussen die Elektronenverteilung der LUMO im Vergleich zu den jeweiligen Monomeren deutlich, was sich auch auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften auswirkt. Beim Dimer **20c** führt der Cyanoest zu einer ausgeprägten Ladungstrennung, wodurch das LUMO energetisch stabilisiert und gegenüber **20a** und **20b** abgesenkt wird. Dies erklärt möglicherweise auch die deutlich bathochrom verschobene berechnete sowie experimentell bestimmte Emissionsbande von **20c** im Vergleich zu **20a** und **20b** (Tabelle 3-80).

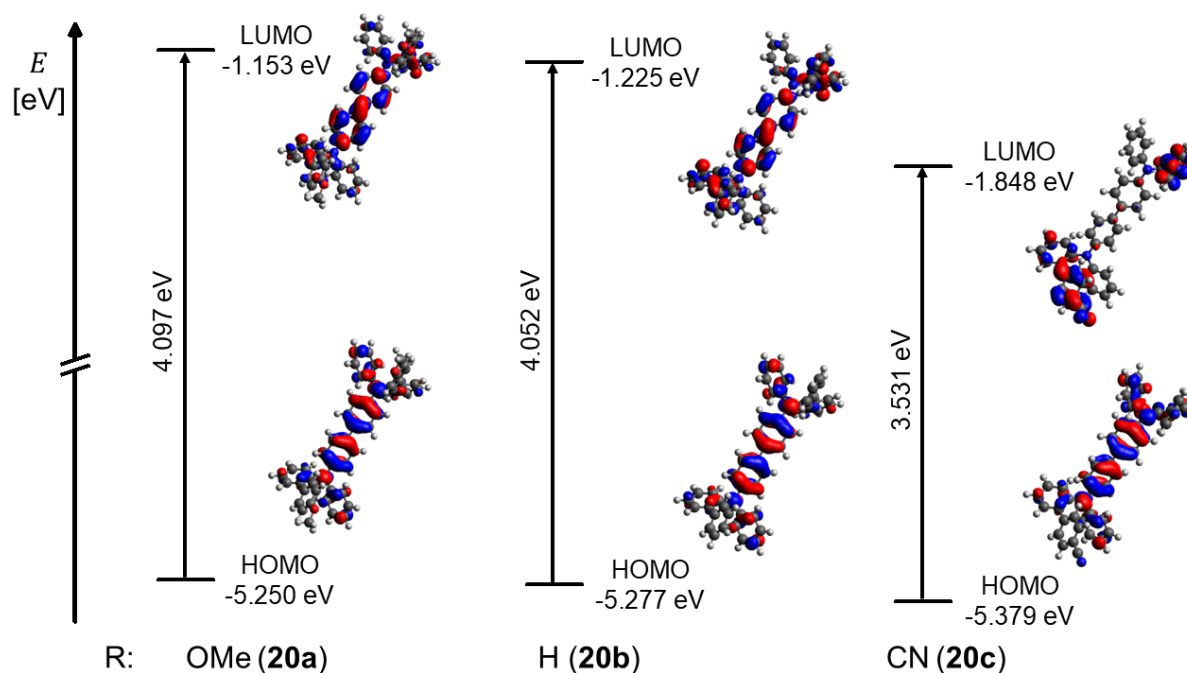


Abbildung 3-272: *Kohn-Sham*-FMO der *sym-o*-(bTAA)₂ **20** im Vergleich unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die Energien der FMO des Monomeres *sym-o*-bTAA **17g** und des Dimers *sym-o*-(bTAA)₂ **20b** sind vergleichend in Abbildung 3-273 dargestellt. Das HOMO-Niveau des Dimers **20b** (-5.277 eV) ist im Gegensatz zu dem des Monomers **17g** (-5.585 eV) angehoben. Das LUMO-Niveau des Dimers **20b** (-1.225 eV) ist gegenüber **17g** (-1.069 eV) jedoch abgesenkt. Für die Dimere **20a** und **20b** verhält es sich ähnlich. Die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ der Dimere ist entsprechend kleiner als die der Monomere. Dies erklärt die im Vergleich zu den Monomeren **17** bathochrom verschobenen experimentell bestimmten Emissionsbanden der Dimere **20**.

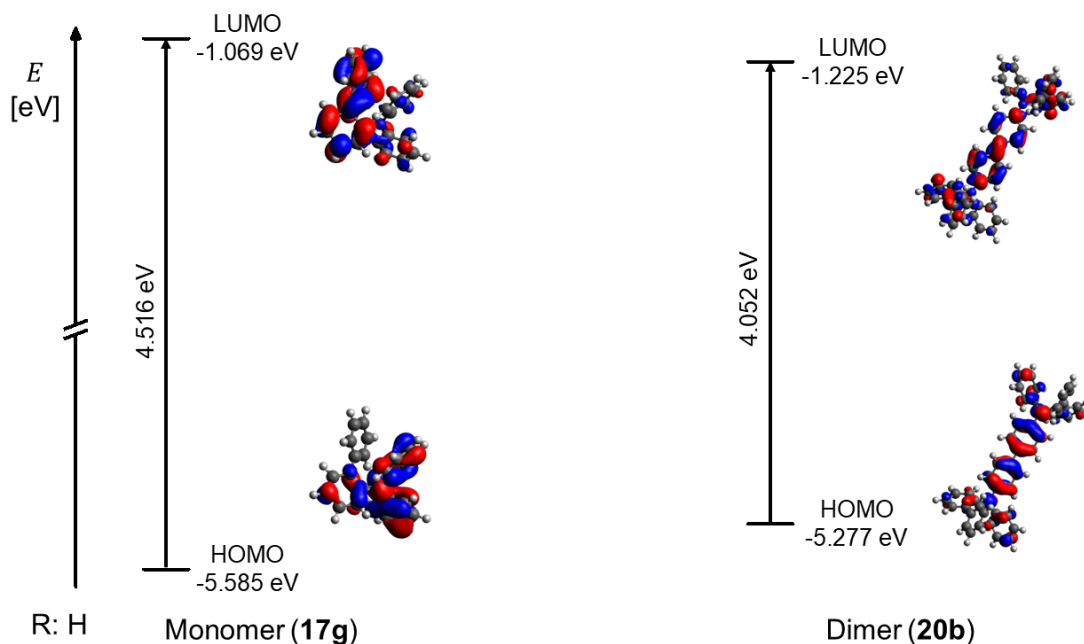


Abbildung 3-273: Kohn-Sham-FMO von Monomer *sym-o*-bTAA **17g** und Dimer *sym-o*-(bTAA)₂ **20b** im Vergleich unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel (Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die Änderung des Dipolmoments beim S_0 - S_1 -Übergang $\Delta\vec{\mu}$ von **20a** und **20b** fällt geringer aus als bei den Monomeren **17c** und **17g** (Abbildung 3-274). Die Oszillatorstärken der HOMO→LUMO-Emission liegt bei den Dimeren **20a** und **20b** deutlich höher als bei ihren Monomeren, damit handelt es sich nicht mehr um schwach erlaubte Übergänge, was die etwas höheren Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F begründen könnte.

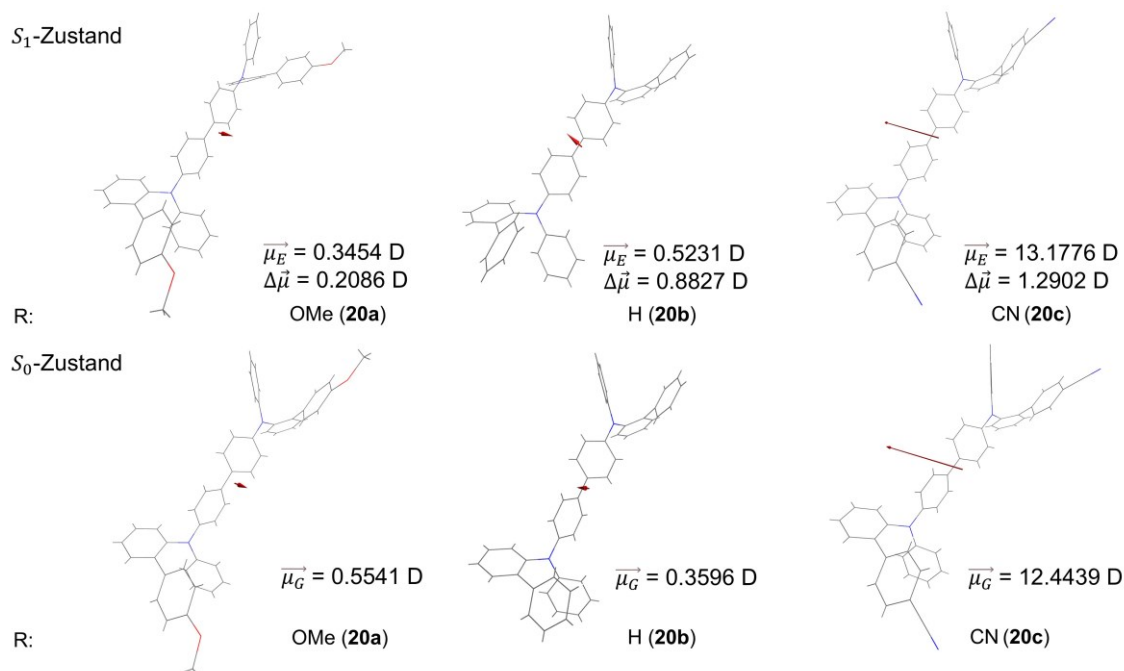


Abbildung 3-274: Grundzustandsdipolmomente $\vec{\mu}_G$, Dipolmomente der angeregten Zustände $\vec{\mu}_E$ und die berechneten Änderungen der Dipolmomente bei den S_0 - S_1 -Übergängen $\Delta\vec{\mu}$ der *sym-o*-(bTAA)₂ **20** im Vergleich (Pfeil von positiver zu negativer Ladung, Gaussian 16, PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂).

Die höheren Oszillatorstärken lassen sich darüber hinaus vermutlich auf einen ausgeprägten LE-Charakter der angeregten Zustände der Dimere **20a** und **20b** zurückführen. Im Gegensatz dazu zeigt **20c** eine geringere Oszillatorstärke, was einen stärkeren CT-Charakter bestätigt, bei dem die beteiligten Orbitale geringer überlappen. Dies kann die geringere Φ_F von **20c** gegenüber den anderen beiden Dimeren **20a** und **20b** erklären. Für **20c** ist die Oszillatorstärke jedoch etwas größer als beim Monomer **17n**, dennoch fällt die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F deutlich niedriger aus. Die symmetrische Struktur des Dimers **20c** im Vergleich zum Monomer **17n** kann möglicherweise einen partiellen Ladungsausgleich bewirken, der die geringere Φ_F erklärt.

3.3.14 Fazit und Ausblick Triarylamine

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine sequenziell palladiumkatalysierte *Pseudo*-Vierkomponentensynthese (SBH-Sequenz) erfolgreich etabliert, um symmetrische und unsymmetrische bTAA mit variierenden Substitutionsmustern (*para*, *meta*, *ortho*) gezielt darzustellen (Abbildung 3-275). Für die *para*-substituierten Derivate **7** ließen sich ergänzend zu den bereits während vorheriger Arbeiten hergestellten achtzehn *sym-p*-bTAA **7** und *unsym-p*-bTAA **8** insgesamt 27 neue *sym-p*-bTAA **7** in Ausbeuten von bis zu 98 % synthetisieren. Die Methode zeigt eine breite Substituententoleranz gegenüber elektronenschiebenden, neutralen und elektronenziehenden Gruppen. Bei stark elektronenziehenden Substituenten, wie der Cyanogruppe, ist jedoch eine zweistufige Synthese erforderlich. Auch für die *meta*-substituierten Derivate **13** lässt sich die SBH-Sequenz erfolgreich anwenden, sodass insgesamt 20 neue *sym-m*-bTAA **13** zugänglich waren. Insbesondere der elektronenarme CF₃-Substituent führte zu signifikant geringeren Ausbeuten als bei den *para*-Analoga **7**. Diese Unterschiede lassen sich durch die mesomeren Effekte des Anilins rationalisieren. Die *ortho*-substituierten Derivate **17** erwiesen sich hingegen aufgrund der Sterik als synthetisch anspruchsvoller. Insgesamt ließen sich jedoch 15 neue *sym-o*-bTAA **17** darstellen, wobei die Ausbeuten im Vergleich zu den *para*- und *meta*-Systemen tendenziell geringer ausfielen. Der Einsatz der stark elektronenschiebenden Dimethylaminogruppe führte bei den *sym-o*-bTAA **17** zu instabilen und nicht isolierbaren Produkten. Zukünftige Arbeiten sollten daher eine Optimierung der Syntheseroute anstreben, um derartige Substituenten gezielt in das System einbringen zu können. Im Fokus der Forschung sollte zudem die Weiterentwicklung der MCR stehen, um bTAA auch mit stark elektronenziehenden Substituenten an Position R², wie Cyano- oder Nitrogruppen, zugänglich zu machen, da diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht darstellbar waren. Für die *meta*- und *ortho*-Reihe konnte die MCR-Strategie zudem

in Anlehnung an die Synthese der *unsym-p*-bTAA **8** aus vorherigen Arbeiten selektiv auf die Darstellung der unsymmetrischen Derivate **14** und **18** erweitert werden.

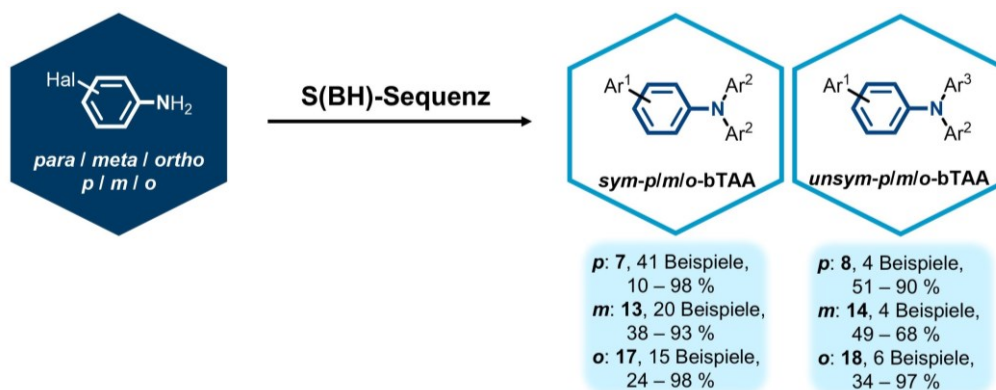


Abbildung 3-275: Überblick über die dargestellten (*un*)*sym-p/m/o*-bTAA **7–18**, **13–14** und **17–18**.

Sämtliche Verbindungen ließen sich mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. HPLC mit nachgeschalteter hochaufgelöster Massenspektrometrie eindeutig charakterisieren. Für zukünftige Arbeiten wären ergänzend quantenchemische Berechnungen der NMR-Spektren sowie die Aufnahme von 2D-NMR-Spektren denkbar, um insbesondere die Arylprotonen noch gezielter zuzuordnen. Die molekularen Strukturen ausgewählter *sym-o*-bTAA **17** wurden darüber hinaus mit Einkristallröntgenstrukturanalysen aufgeklärt. Im Vergleich zur *para*-Biarylsubstituierten Referenzverbindung **7n** (46°) zeigten die *ortho*-Derivate eine deutlich stärkere Verdrillung der Biaryleinheit mit Torsionswinkeln von bis zu 74°, was auf erhöhte sterische Wechselwirkungen innerhalb der Molekülstruktur zurückgeführt werden kann. Auch die C-N-Bindungslängen liegen für die *ortho*-Derivate über denen des *para*-Systems, was vermutlich ebenfalls auf sterischer Repulsion innerhalb der Molekülstruktur beruht. Für zukünftige Untersuchungen wäre es zudem von Interesse, auch Kristallstrukturen ausgewählter *meta*-substituierter Derivate **13** zu bestimmen, um den Einfluss der Substitutionsposition auf die Molekülgeometrie systematisch vergleichen zu können.

Zusammenfassend eröffnete die neuartige SBH-Sequenz für weiterführende Arbeiten zahlreiche Perspektiven. In vorherigen Arbeiten konnten bereits erste heterocyclische Derivate in das bTAA-Grundgerüst (Verbindungen **7ai-am**) eingebracht werden, wobei die Heterocyclen ausschließlich an der TAA-Einheit eingeführt wurden.^[237] J. Wiefermann et al., ebenfalls aus der Arbeitsgruppe T. J. J. Müller, gelang es über die sogenannte BLEBS-Sequenz auch Heterocyclen in die Biaryleinheit einzubauen.^[57] Die resultierenden TPA-Pyridin-Chromophore zeigen nicht nur eine intensive tief- bis himmelblaue Emission, sondern zeichnen sich auch durch geringe Halbwertsbreiten, deutliche solvatochrome Effekte und ausgeprägte Struktur-Eigenschafts-Korrelationen aus.^[57] Dies verdeutlicht das große Potential von heterocyclischen Substituenten für die gezielte Modifikation der elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften. Ein vielversprechender Ansatz für zukünftige

Untersuchungen besteht daher darin, Heterocyclen im Rahmen der hier entwickelten SBH-Sequenz nicht nur über die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung, sondern bereits in der vorgelagerten *Suzuki*-Kupplung einzubringen, um mehrfach heterocyclisch substituierte bTAA-Systeme zu erhalten (Abbildung 3-276).

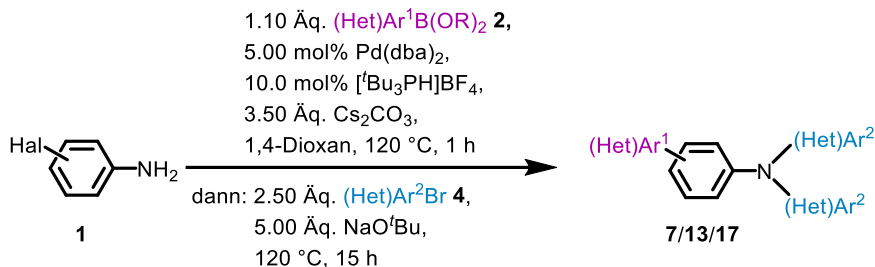


Abbildung 3-276: Potenzielle SBH-Sequenz für mehrfach heterocyclisch substituierte bTAA-Systeme.

Für den modularen Aufbau von heterocyclisch substituierten TAA bieten sich beispielsweise die Heterocyclen Pyridin, Thiophen, Benzothiophen, Indol, Oxazol oder Triazol an. Da sich das TAA **7ae** bereits ausgehend von 4-Brombiphenyl (**4f**) synthetisieren ließ, erscheint es naheliegend, **4f** über ein bromiertes Indolderivat in das Molekül einzubringen. Das Indolgrundgerüst würde dabei als struktureller Linker fungieren (Abbildung 3-277). Im Rahmen eines Patents aus dem Jahr 2011 konnte nachgewiesen werden, dass Verbindungen, die Indolderivate mit einer Biaryleinheit enthalten, die Lichtausbeute, Stabilität und Lebensdauer von Elektrolumineszenzvorrichtungen signifikant verbessern können.^[420]

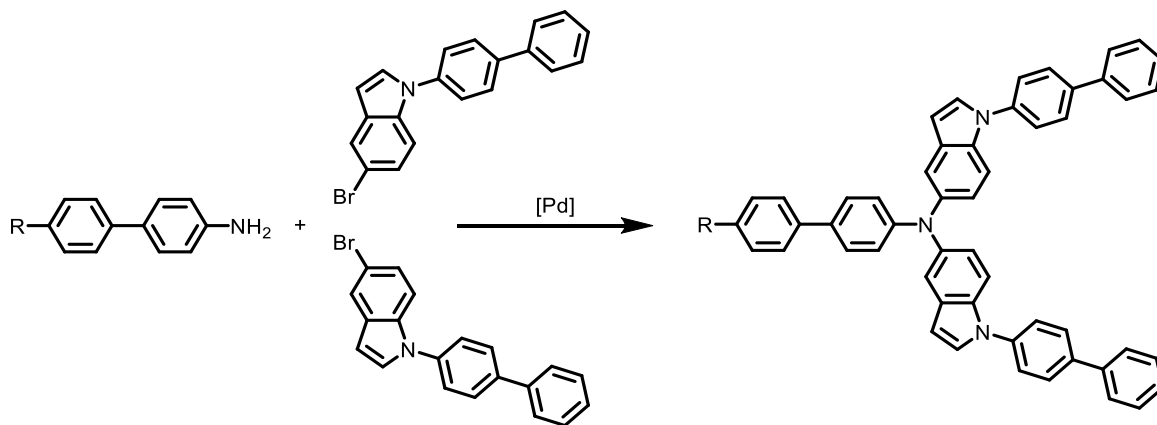


Abbildung 3-277: Potentielle bromierte 1-Biphenylindole für die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung.

Nach Aufbau der umfassenden modularen Substanzbibliotheken wurden umfangreiche cyclovoltammetrische Untersuchungen durchgeführt, die eine klare Abhängigkeit des Redoxverhaltens vom jeweiligen Substitutionsmuster aufzeigten. Die *sym-p*-bTAA **7** wiesen bis zu zwei getrennte reversible Redoxprozesse auf. Die Lage des ersten Redoxpotentials wird maßgeblich von der elektronischen Natur der Substituenten an R¹ und R² beeinflusst. Elektronenschiebende Substituenten induzieren eine kathodische Verschiebung des Redoxpotentials, während elektronenziehende Gruppen zu höheren Redoxpotentialen führen.

Donoren in Position R² führen außerdem zu höheren Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} und somit zu stabileren Radikalkationen mit niedrigeren Redoxpotentialen. Durch gezielte Variation der Substituenten lassen sich dementsprechend die elektronischen Eigenschaften somit über einen breiten Bereich präzise feinjustieren (von -0.31 bis 0.57 V). Diese ausgeprägte Substituentenabhängigkeit ließ sich nicht nur durch zweidimensionale, sondern auch systematisch durch dreidimensionale *Hammett*-Korrelationen beschreiben. Der Substituent an Position R² erweist sich dabei als besonders einflussreich auf die Lage der Redoxpotentiale, was auf seine unmittelbare Nähe zum Redoxzentrum und die dadurch verstärkte elektronische Kopplung zurückgeführt werden kann. Die Validität des etablierten multiplen Regressionsmodells konnte anschließend an verschiedenen Beispielen bestätigt werden. Es steht damit nicht nur ein Werkzeug für das rationale Design von maßgeschneiderten *sym-p*-bTAA **7** zur Verfügung, sondern ebenso für *unsym-p*-bTAA **8** mit gezielt einstellbaren elektrochemischen Eigenschaften. Außerdem ließ sich auch ein ergänzendes Vorhersagemodell auf Basis quantenchemisch berechneter HOMO-Energien ableiten, das ebenfalls eine hohe Korrelation erzielt und somit eine alternative Strategie für ein rationales Moleküldesign eröffnet. Die theoretische Bestimmung von Redoxpotentialen gegen Vakuum $E_{0,ber,vak}^{0/+1}$ durch die Ermittlung der freien Reaktionsenthalpie in Lösung könnte darüber hinaus eine vielversprechende Möglichkeit darstellen, um künftig noch genauere Vorhersagemodelle auf Basis quantenchemischer Berechnungen zu entwickeln. Die freie Reaktionsenthalpie lässt sich dabei aus den freien Enthalpien der oxidierten und reduzierten Spezies gemäß des thermodynamischen Kreisprozesses (Abbildung 3-278) berechnen (Gleichung 3-32).^[421]

$$E_{0,ber,vak}^{0/+1} = \frac{-\Delta G_{redox}(solv)}{F} = -\frac{\Delta G_{redox}(gas) - \Delta G_{solv}(ox) + \Delta G_{solv}(red)}{F}$$

Gleichung 3-32: Bestimmung des ersten Redoxpotentials gegen Vakuum $E_{0,ber,vak}^{0/+1}$ mit ΔG_{redox} = Freie Reaktionsenthalpie der Redoxreaktion in Lösung (*solv*) bzw. in der Gasphase (*gas*), F = Faraday-Konstante und ΔG_{solv} = Freie Solvatationsenthalpie der oxidierten (*ox*) bzw. reduzierten (*red*) Spezies.

Für sehr große Molekülstrukturen sind solche Berechnungsmethoden, basierend auf einem thermodynamischen Kreisprozess, jedoch durch einen enormen Rechenaufwand limitiert, weshalb im Rahmen dieser Arbeit auf deren Implementierung verzichtet wurde.^[70]

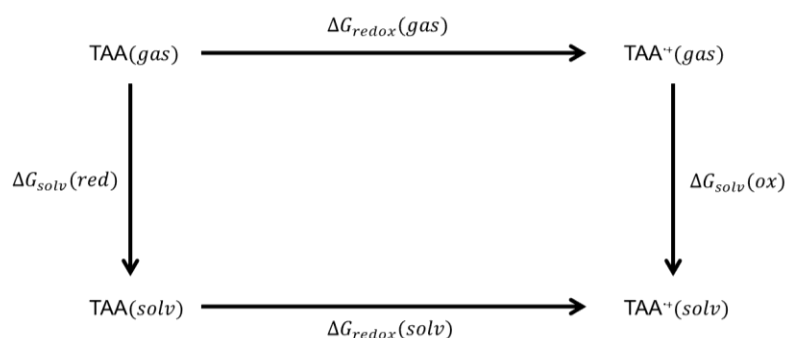


Abbildung 3-278: Thermodynamischer Kreisprozess zu Bestimmung der freien Reaktionsenthalpie.

Anknüpfend an die vorliegende Arbeit könnte überprüft werden, ob eine Erweiterung des bestehenden dreidimensionalen Vorhersagemodells auf Basis der *Hammett*-Parameter um eine vierdimensionale Korrelation möglich ist. Die Einbringung zusätzlicher quantenchemischer Kenngrößen, wie der HOMO-Energien oder theoretisch bestimmter Redoxpotentiale, könnte möglicherweise die prädiktive Genauigkeit hinsichtlich elektrochemischer Eigenschaften signifikant erhöhen. Verschiedene Studien dokumentieren bereits fundierte Anknüpfungspunkte zur Erweiterung einer solchen Korrelation.^[422-423] Allerdings sind solche Modelle aufgrund von Darstellungsmethoden limitiert.^[422-423]

Im Gegensatz zu den *sym-p*-bTAA **7** zeigten die *sym-m*-bTAA **13** ein divergierendes elektrochemisches Verhalten. Neben reversiblen Redoxprozessen traten insbesondere bei Derivaten mit Wasserstoff- oder Fluorsubstituenten in Position R² irreversible Redoxprozesse auf, die auf eine Dimerisierung zurückgeführt werden konnten. Donorsubstituenten in Position R² verhinderten die Dimerisierung weitgehend, vermutlich durch effektivere Stabilisierung des Radikalkations. Die Cyclovoltammogramme der *sym-o*-bTAA **17** wiesen ebenfalls teils Dimerisierungsprozesse auf, jedoch im Gegensatz zu den *sym-m*-bTAA **13** nur bei Verbindungen ohne Substituenten an R². Sofern keine Dimerisierung auftrat, konnte auch für die *meta*- und *ortho*-Derivate **13** bzw. **17** eine klare Abhängigkeit des ersten Redoxpotentials vom elektronischen Charakter der Reste an R¹ und R² festgestellt werden, die durch eine *Hammett*-Beziehung beschrieben werden kann. Elektronenschiebende Substituenten führen dabei zu niedrigeren Redoxpotentialen, während elektronenziehende Gruppen höhere Redoxpotentiale zur Folge haben. Die Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} von *sym-m*-bTAA **13** und *sym-o*-bTAA **17** liegen im Bereich der *sym-p*-bTAA **7**, wenn kein Dimerisierungsprozess auftritt, und bestätigen damit eine vergleichbare Stabilität der gebildeten Radikalkationen. Ergänzend ließ sich auch für **13** sowie für **17** jeweils ein Vorhersagemodell mit DFT-berechneten HOMO-Energien etablieren, das experimentelle Redoxpotentiale reproduzieren kann.

Die quantenchemisch berechneten Spindichteverteilungen lieferten darüber hinaus wertvolle Hinweise auf die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons im Radikalkation der *para*-, *meta*- und *ortho*-bTAA **7**, **13** bzw. **17**. Diese Lokalisierung erlaubt Rückschlüsse auf

die bevorzugten Dimerisierungspositionen innerhalb des Moleküls. Aufbauend darauf könnten in zukünftigen synthetischen Arbeiten gezielt Substituenten an Bereichen mit hoher Spindichte eingebracht werden, um die Dimerisierungsneigung zu unterbinden. Im Anschluss daran bietet sich zudem eine systematische Analyse des Lösungsmiteleinflusses an, um dessen Wirkung auf die elektrochemischen Eigenschaften zu erfassen. Bislang wurden die cyclovoltammetrischen Messungen ausschließlich in Dichlormethan durchgeführt. Die Verwendung polarerer Lösungsmittel könnte möglicherweise die Stabilität des Radikalkations erhöhen und so die Dimerisierung abschwächen oder vollständig verhindern.

Fortführend sollten in zukünftigen Studien weitere experimentelle und quantenchemische Daten aufgenommen werden, um die Aussagekraft der Vorhersagemodelle von sowohl der *sym-m*-bTAA **13** als auch der *sym-o*-bTAA **17** zu präzisieren, aber auch, um vergleichbare dreidimensionale *Hammett*-Korrelationen wie bei den *sym-p*-bTAA **7** aufstellen zu können.

Neben dem Grundzustand der bTAA **7**, **13** und **17** wurde auch der angeregte Zustand mittels stationärer UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die *sym-p*-bTAA **7** weisen charakteristische Absorptionsspektren auf, wobei die längstwellige Bande gemäß quantenchemischen Rechnungen dem HOMO→LUMO-Übergang zugeordnet werden kann. Die Position des längstwelligen Absorptionsmaximums wird dabei maßgeblich durch das Substitutionsmuster an Position R¹ bestimmt. Elektronendonoren bewirken eine bathochrome, Elektronenakzeptoren eine hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums. Dieses Verhalten lässt sich durch die Lokalisation des HOMO auf der TAA-Einheit erklären. Die Substituentenabhängigkeit ließ sich durch *Hammett*-Korrelationen beschreiben, wobei Verbindungen mit einem Dimethylaminorest systematisch abweichen. Dies lässt sich quantenchemisch durch eine andere Verteilung der Elektronendichte und damit eine Änderung des Dipolmoments erklären. Obwohl der Rest R² einen nicht direkt korrelierbaren Einfluss auf die längstwellige Absorptionsbande nimmt, kann dennoch eine dreidimensionale *Hammett*-Beziehung aufgestellt werden, bei der ebenfalls der stärkere Einfluss von R¹ deutlich wird. Die *sym-m*-bTAA **13** und *sym-o*-bTAA **17** weisen ebenfalls charakteristische Absorptionsspektren auf, jedoch erscheint der HOMO→LUMO-Übergang als schwache längstwellige Schulter. Im Gegensatz zu den *sym-p*-bTAA **7** sind bei **13** und **17** die Orbitale aufgrund von sterischer Hinderung und nicht-linearer Kopplung strikter auf unterschiedlichen Molekülteilen lokalisiert. Dies verhindert ihre effektive Überlappung und reduziert die Übergangswahrscheinlichkeit. Für den HOMO→LUMO-Übergang von **13** und **17** ließen sich daher auch geringe Oszillatorstärken ermitteln. Das längstwellige Absorptionsmaximum der *meta*- und *ortho*-Derivate **13** bzw. **17** wird ebenfalls durch das Substitutionsmuster an R¹ und R² beeinflusst. Anders als bei den *sym-p*-bTAA **7** konnte dabei nicht nur eine zweidimensionale *Hammett*-Korrelation für den Substituenten R¹, sondern auch für R² aufgestellt werden. Die längstwellige Absorption verschiebt sich dabei mit abnehmenden

Donorcharakter von R¹ bathochrom und von R² hypsochrom. Hierbei kommt es zu keinem abweichenden Verhalten von den *meta*-Derivaten **13** mit einer Dimethylaminogruppe an R¹, was vermutlich auf die Zusammensetzung des S₁^{*}-Zustand aus mehreren Übergängen zurückzuführen ist.

Die Emission der bTAA **7**, **13** und **17** lässt sich ebenfalls gezielt über das Substitutionsmuster steuern. Dabei führt ein abnehmender Donorcharakter des Substituenten an Position R¹ zu einer bathochromen, während ein Substituent an Position R² eine hypsochrome Verschiebung der Emission bewirkt. Dies hängt mit der Lokalisierung des LUMO an der Biaryleinheit zusammen, das durch elektronenschiebende Gruppen an R² und elektronenziehende an R¹ stabilisiert wird. Die Emissionsmaxima der bTAA **7**, **13** und **17** lassen sich zudem in einer zweidimensionalen *Hammett*-Korrelation mit den jeweiligen Substituentenparametern für R¹ und R² auftragen. Für die *para*-Derivate **7** mit einer Dimethylaminogruppe an R¹ kommt es auch bei der Emission zu einem systematisch abweichenden Verhalten. Die dreidimensionale *Hammett*-Korrelation mit den Emissionsmaxima der *sym-p*-bTAA **7** veranschaulicht, dass R¹ nicht nur einen stärkeren Einfluss auf die längstwellige Absorption nimmt, sondern auch auf die Lage der Emissionsbande. Folglich hat R¹ insgesamt einen stärkeren Einfluss auf den angeregten Zustand, wohingegen R² gemäß den cyclovoltammetrischen Messungen das Verhalten im Grundzustand bedingt.

Des Weiteren konnte auch für die *Stokes*-Verschiebung eine Substituentenabhängigkeit erfasst werden. Bei den *sym-p*-bTAA **7** ist diese Abhängigkeit ausschließlich auf den Substituenten an R² zurückzuführen. Elektronenakzeptoren verringern die *Stokes*-Verschiebung, wohingegen Donoren an R² ausgeprägtere strukturelle Relaxationen im angeregten Zustand hervorrufen. Dies spiegelt sich insbesondere in einer stärkeren Veränderung des Torsionswinkels α_1 der Triarylgruppen relativ zur Ebene der NC₃-Einheit wider. Der Torsionswinkel α_2 zwischen beiden Arylresten bewirkt hingegen sowohl für Donoren als auch für Akzeptoren an R¹ und R² eine Planarisierung des Biarylfragments. Neben der zweidimensionalen *Hammett*-Korrelation für den Substituenten R² ließ sich auch eine dreidimensionale Korrelation aufstellen, die beide Substituenten R¹ und R² einschließt. Letztere verdeutlicht ebenso einen stärkeren Einfluss von R² auf die molekulare Relaxation und die strukturellen Änderungen im angeregten Zustand. Für die *sym-m*-bTAA **13** und *sym-o*-bTAA **17** konnte ebenfalls eine Substituentenabhängigkeit der *Stokes*-Verschiebung festgestellt werden. Im Gegensatz zu **7** ließen sich dabei sowohl für R¹ als auch R² zweidimensionale *Hammett*-Korrelationen ableiten. Elektronenschiebende Gruppen an R² führen dabei zu einer größeren *Stokes*-Verschiebung, da sie eine stärkere Änderung des Torsionswinkels α_1 hervorrufen. Ein entgegengesetzter Trend zeigt sich für den Rest R¹, bei dem Akzeptoren die *Stokes*-Verschiebung vergrößern und den Torsionswinkel α_1 wirksamer verändern. Der Einfluss von **17** auf den Torsionswinkel α_2 fällt im Vergleich zu den *para*- und

meta-Isomeren **7** bzw. **13** dagegen deutlich schwächer aus, wodurch die Planarisierung im Biarylteil weitgehend ausbleibt.

Fortführend könnten auch weitere photophysikalische Parameter wie die Halbwertsbreite (*full width at half maximum*, FWHM) der Emissionsbande untersucht und mit Substituentenparametern korreliert werden. Die FWHM liefert nicht nur Hinweise auf die strukturelle Relaxation im angeregten Zustand, sondern beeinflusst auch maßgeblich den wahrgenommenen Farbeindruck eines Emitters, da eine schmalere Bande zu klareren Farben führt.^[269] Für die *sym-p*-bTAA **7** war eine Korrelation nur dann möglich, wenn einer der beiden Substituenten an R¹ oder R² einen Wasserstoffrest trägt (Abbildung 3-279).

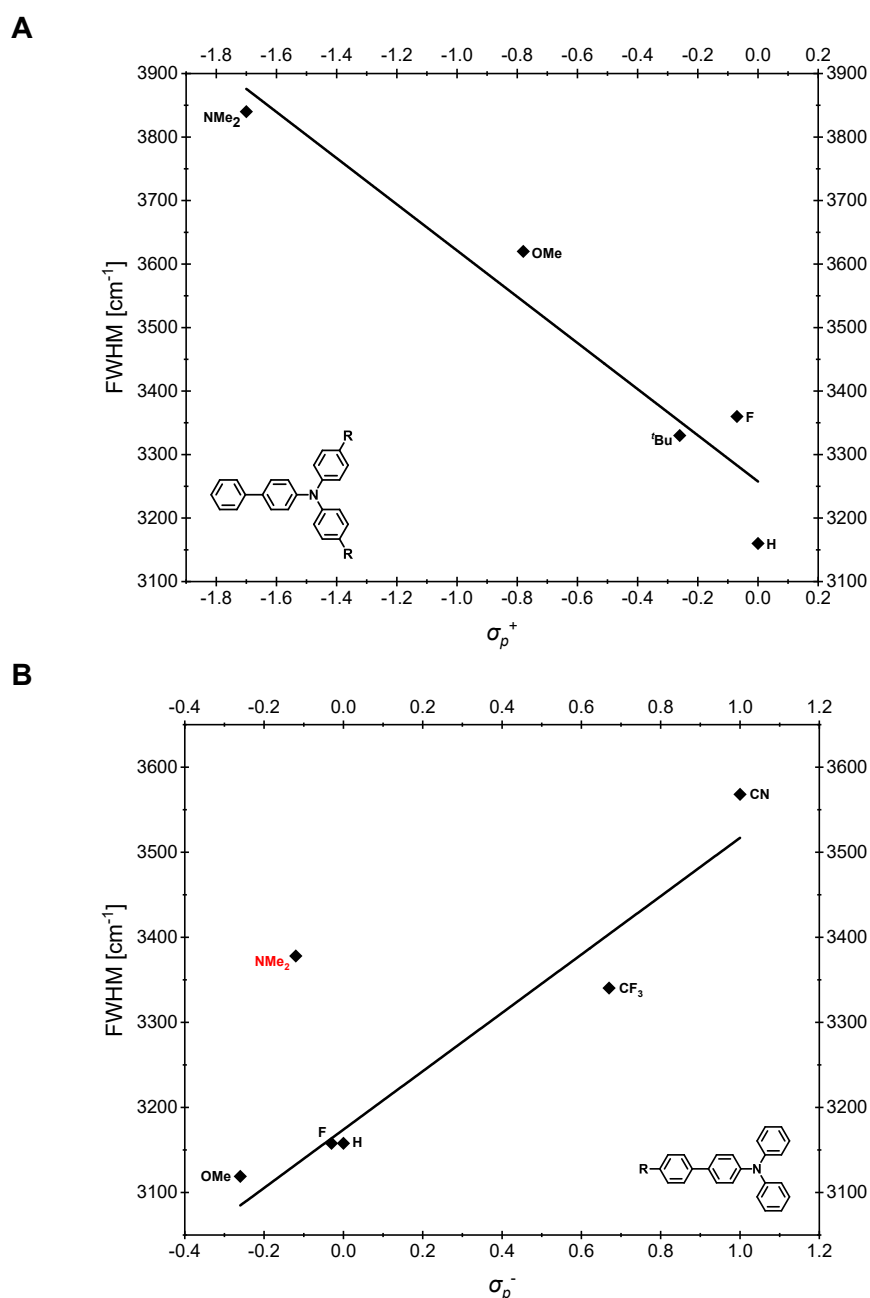


Abbildung 3-279: Korrelationen der FWHM (**A**) mit dem Substituentenparameter σ_p^+ ^[203] der *sym-p*-bTAA **7** bei konstantem Substituent in Position R¹ (H: FWHM = $-364 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 3258 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.918$) und (**B**) mit dem Substituentenparameter σ_p^- ^[203] der *sym-p*-bTAA **17** bei konstantem Substituent in Position R² (H: FWHM = $343 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 3174 \text{ cm}^{-1}$, $r^2 = 0.943$).

Die Auftragung der FWHM gegen den Substituentenparameter σ_p^+ für R² bei konstantem Substituenten in Position R¹ ergab die höchste Korrelation. Elektronenschiebende Gruppen an R² begünstigen folglich eine größere FWHM (Abbildung 3-279). Im Gegensatz dazu führt die Auftragung der FWHM gegen den Substituentenparameter σ_p^- für R¹ bei konstantem Substituenten in Position R² zum besten Bestimmtheitsmaß r^2 . Elektronenschiebende Gruppen an R¹ haben somit eine eher geringere FWHM zur Folge. In zukünftigen Arbeiten könnten auch für die *meta*- und *ortho*-bTAA **13** bzw. **17** die FWHM bestimmt werden, um zu überprüfen, inwiefern sich der Einfluss der Substituenten analog zu den *para*-Systemen **7** auf die FWHM und damit auf den Farbeindruck der Emission auswirkt.

Für fortführende Arbeiten wäre die Synthese weiterer *meta*- und *ortho*-Derivate **13** bzw. **17** erstrebenswert, um analog zu den *para*-Systemen **7** ebenfalls dreidimensionale *Hammett*-Korrelationen aufstellen zu können. Eine solche Erweiterung würde eine umfassendere Struktur-Eigenschafts-Beziehung über alle Substitutionsmuster hinweg ermöglichen. Weiterführend ließen sich auch auf quantenchemisch berechneten Parametern wie Übergangs- oder Orbitalenergien basierende dreidimensionale *Hammett*-Korrelationen erstellen, jedoch wäre dies mit einem enormen Rechenaufwand verbunden. Perspektivisch könnte auch die Entwicklung eines vierdimensionalen Korrelationsmodells evaluiert werden, das neben Substituentenparametern auch beispielsweise die FWHM oder elektrochemische Eigenschaften wie die Redoxpotentiale einbezieht, um komplexere Zusammenhänge zwischen elektronischer Struktur und optoelektronischem Verhalten abzubilden.

Fortführend könnte die Komplexierung des *sym-p*-bTAA **7ai** mit verschiedenen Metallionen im Fokus stehen, welche sich möglicherweise aufgrund der Anordnung der beiden Pyridinreste ergibt (Abbildung 3-280).^[424] Einige Chromophorsysteme verändern durch die Koordination mit Metallionen ihre Absorptions- und Emissionseigenschaften und lassen sich somit als optische Sensoren zum Nachweis von Metallionen verwenden.^[385, 425-426]

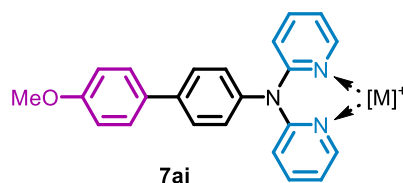


Abbildung 3-280: Komplexierung von Metallkationen an *sym-p*-bTAA **7ai**.

Einige Derivate der bTAA **7**, **13** und **17** zeigen eine deutliche lösungsmittelabhängige Emission, deren bathochrome Verschiebung mit steigender Polarität eine positive Emissionssolvatochromie illustriert. Die Auswertung mittels *Lippert-Mataga*-Gleichung ergab für die *meta*-Verbindung **13q** (21.0 D) die größte und für die *ortho*-Verbindung **17m** (14.5 D) die geringste Dipolmomentänderung $\Delta\mu$, was auf einen ausgeprägten CT-Charakter von **13q** schließen lässt. Zudem wurde die AIE-Eigenschaften in DMSO-Wasser-Mischungen mit

unterschiedlichen Wasseranteilen von 0 bis 95 % untersucht. Ab einem höheren Wasseranteil (ab 50 % bis 70 %) trat jeweils eine blaue Emission auf, die auf eine Aggregatbildung zurückzuführen ist. Für *sym-p*-bTAA **7aa** ergaben die Studien eine höhere Aggregatstabilität als für die *meta*- und *ortho*-Isomere **13q** bzw. **17m**.

Die Fluoreszenzlebenszeiten in Dichlormethan bei Raumtemperatur unterscheiden sich augenscheinlich in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster. Das *para*-Isomer **7x** zeigt mit 3.76 ns die kürzeste Lebensdauer, während *meta* **13p** (15.7 ns) und *ortho* **17l** (12.8 ns) verlängerte Zeiten aufweisen. Bei 77 K tritt bei allen Isomeren in Dichlormethan Phosphoreszenz im Millisekundenbereich auf. Die experimentellen ΔE_{ST} -Werte liegen bei 0.40 eV (**7x**), 0.30 eV (**13p**) und 0.46 eV (**17l**), womit *meta* den geringsten Singulett-Triplet-Abstand aufweist. Die experimentellen ΔE_{ST} -Werte sind jedoch zu groß für das Auftreten von TADF bei Raumtemperatur. Die berechneten Werte präsentieren mit 0.45 eV (**7x**), 0.18 eV (**13p**) und 0.07 eV (**17l**) einen etwas anderen Trend und liegen für die *meta*- und *ortho*-Isomere deutlich niedriger als die tatsächlichen Werte. Zum Verständnis dieser Abweichung sollten weitere Verbindungen mit gezielt variiertem Substitutionsmuster untersucht werden, um zu prüfen, ob sich das Verhalten systematisch reproduzieren lässt. Darüber hinaus bedarf das verwendete theoretische Rechenmodell (PBE1PBE/6-31+G**) einer Optimierung, da es lediglich für das *para*-Derivat **7x** einen mit den experimentellen Daten vergleichbaren ΔE_{ST} -Wert liefert, für die *meta*- und die *ortho*-Verbindung **13p** bzw. **17l** jedoch keine zuverlässigen Vorhersagen gestattet.

OLED-Emitter werden typischerweise als Feststofffilm oder in einer (Polymer-)Matrix eingebettet in einem Device eingesetzt.^[350] Zur Simulation einer realitätsnahen Umgebung wurden die Emissionseigenschaften von **7x** auch in Polymethylmethacrylat (PMMA) eingebettet untersucht. Die Emissionsspektren des Luminophores **7x** sind vergleichend in Lösung, Feststoff und Film in Abbildung 3-281 veranschaulicht. Sie weisen in allen Medien einen vergleichbaren Verlauf auf, unterscheiden sich jedoch in der Lage ihrer Emissionsmaxima. Die Anregung erfolgte für alle Proben bei der Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums von **7x** in Dichlormethan. Im PMMA-Film tritt das Emissionsmaximum bei 424 nm auf und ist damit gegenüber der Lösung (436 nm) sowie dem Festkörper (517 nm) hypsochrom verschoben. Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F ist in der PMMA-Matrix darüber hinaus mit 0.61 größer als in Lösung (0.20) und im Festkörper (0.56). Des Weiteren ließ sich im Vergleich zur Lösung (3.76 ns) für **7x** im PMMA-Film eine kürzere Fluoreszenzlebenszeit τ_F mittels TCSPC-Messungen von 2.89 ns bestimmen. Die TCSPC-Messungen bei 77 K ergaben eine Fluoreszenzlebenszeit τ_F von 2.74 ns, die ebenfalls kürzer ist als die in Lösung (7.26 ns). Es sollten zudem weitere Messungen in Ethylacetat durchgeführt werden, da dieses Lösungsmittel eine ähnliche Polarität wie die PMMA-Matrix aufweist und somit einen besseren Vergleich bietet.

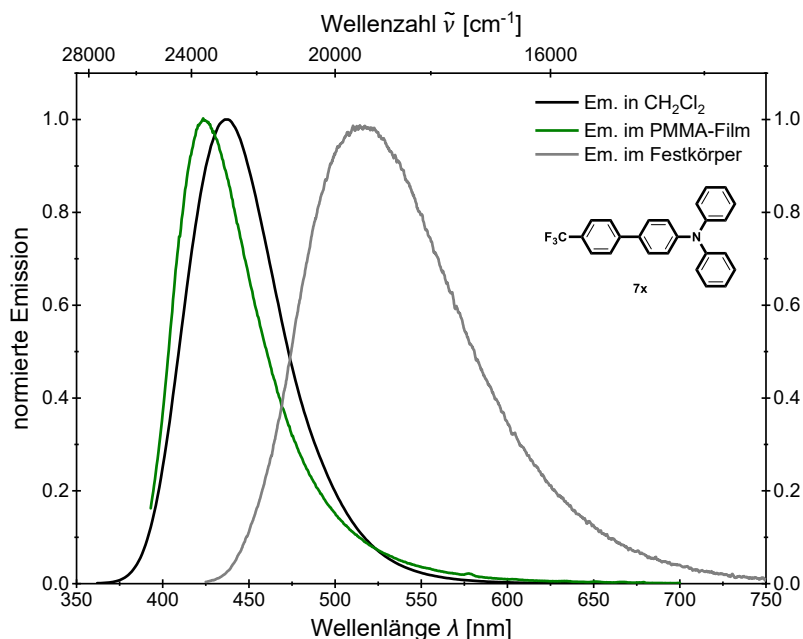


Abbildung 3-281: Vergleich der normierten Emissionsspektren von *sym-p*-bTAA **7x** (aufgenommen bei $T = 293$ K, $\lambda_{exc} = 342$ nm, in CH_2Cl_2 : $c = 10^{-7}$ M, in PMMA-Matrix: $\omega = 10$ Gew.-%).

Weiterführend wurden MCS-Messungen des Films sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K durchgeführt, wobei sich keine Zerfälle im Mikro- oder Millisekundenbereich nachweisen ließen. Es wurden daher zunächst keine weiteren zeitaufgelösten Messungen für die *meta*- und *ortho*-bTAA **13p** bzw. **17l** in einer PMMA-Matrix vorgenommen. In zukünftigen Arbeiten könnte dies jedoch in den Fokus rücken, da diese Derivate bereits in Lösung deutlich verlängerte Fluoreszenzlebenszeiten aufweisen. Vielversprechend wäre in diesem Zusammenhang auch die zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchung des Festkörpers, um weitere Umgebungseinflüsse auf die photophysikalischen Eigenschaften herauszuarbeiten.

Im Anschluss an die erfolgreiche Etablierung der *Pseudo*-Vierkomponentensynthese und der umfassenden Charakterisierung der bTAA **7**, **13** und **17** wurde die Reaktionssequenz um eine *Heck*-Kupplung erweitert und zu einer neuartigen *Pseudo*-Fünfkompontensynthese (HSBH-Sequenz) kombiniert. Diese ermöglichte unter Verwendung eines einheitlichen Katalysatorsystems die gezielte Darstellung symmetrischer und unsymmetrischer sTAA (Abbildung 3-282). Für die *para*-substituierten Derivate wurde eine Substanzbibliothek von acht *sym-p*-sTAA **9** mit Ausbeuten bis zu 91 % aufgebaut. Die Umsetzung zum *unsym-p*-sTAA **10a** konnte ebenfalls mit einer Ausbeute von 32 % realisiert werden. Ergänzend gelang die Darstellung von zwei *sym-p*-sbTAA **11** durch den Einsatz eines Vinylphenylboronsäurepinakolesters (**2j**) in der HSBH-Sequenz. Die Syntheseroute erweist sich als kompatibel mit elektronenschiebenden, neutralen und moderat elektronenziehenden Substituenten, während sich stark elektronenziehende Gruppen, wie der Cyanoest, nur über die mehrstufige Dreikomponentenreaktion einsetzen ließen. Die HSBH-Sequenz konnte auch erfolgreich auf den *meta*-Substitutionstypen übertragen werden, sodass exemplarisch zwei

sym-m-sTAA **15** zugänglich waren. Eine Erweiterung auf die *ortho*-substituierte Derivate **19** war grundsätzlich möglich, aber aufgrund der Nebenproduktbildung und geringen Reinheit limitiert. Zukünftige Arbeiten sollten daher die Optimierung der Synthese und Aufarbeitung der *sym-o*-sTAA **19** in den Fokus stellen. Es sollte darüber hinaus die Substanzklasse der sbTAA, insbesondere auch mit *meta*- und *ortho*-Biarylsubstitution, vergrößert werden.

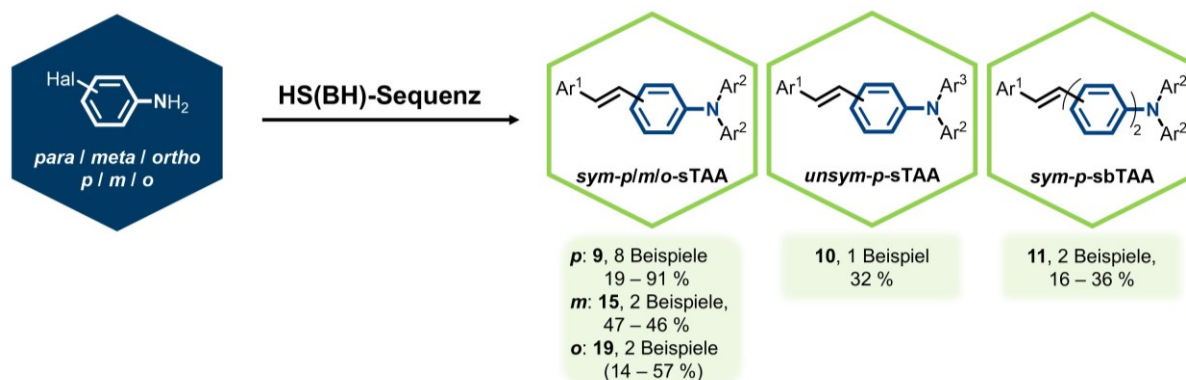


Abbildung 3-282: Überblick über die dargestellten (*un*)*sym-p/m/o*-sTAA **9–11**, **15** und **19**.

Die Erweiterung der SBH-Sequenz um die *Heck*-Kupplung eröffnet auch neue Perspektiven für die gezielte Verknüpfung verschiedenfarbiger Fluorophore. So könnten sich über diese Methode zukünftig blaue bTAA-Emitter durch Doppelbindungen mit roten Emittoren verbinden lassen. Eine anschließende Hydrierung dieser Styryl-Doppelbindung (Abbildung 3-283) würde einen Vergleich zwischen konjugierten und nicht-konjugierten Bichromophorsystemen ermöglichen. Letztere bieten das Potential für energieübertragende Wechselwirkungen, sofern eine spektrale Überlappung zwischen Donor und Akzeptor gegeben ist.^[385]

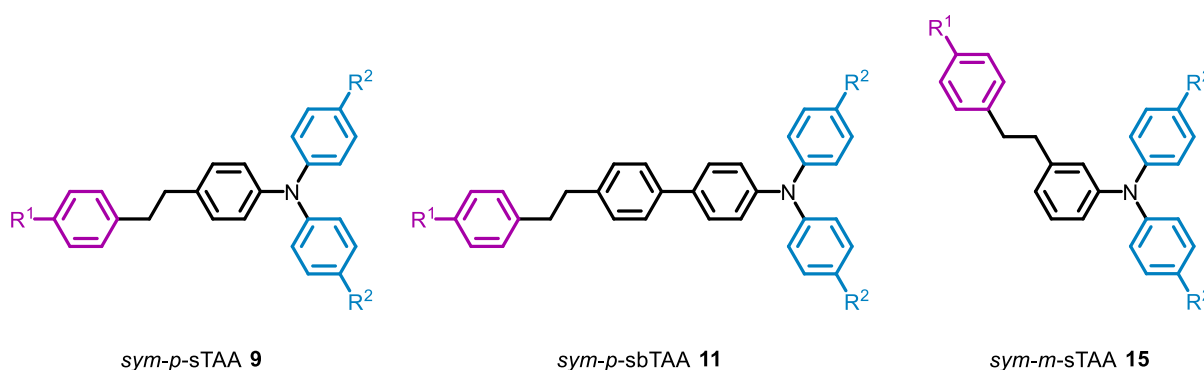


Abbildung 3-283: Beispiele von hydrierten Styryl-Doppelbindungen der *sym-p*-sTAA **9**, *sym-p*-sbTAA **11**, und *sym-m*-sTAA **15**.

Ergänzend zu den bTAA-Systemen wurden auch die *sym-p*-sTAA **9**, *sym-p*-sbTAA **11** sowie die *sym-m*-sTAA **15** cyclovoltammetrisch untersucht. Die *sym-p*-sTAA **9** zeigten reversible Redoxprozesse mit niedrigeren ersten Redoxpotentialen als die *sym-p*-bTAA **7** mit analogem Substitutionsmuster. Die zusätzliche Doppelbindung innerhalb der Aryle begünstigt offenbar eine bessere Delokalisierung der positiven Ladung im Radikalkation, was zu einer erleichterten

Oxidation beiträgt. Gleichzeitig fiel die Potentialdifferenz zwischen erster und zweiter Oxidation geringer aus, was in niedrigeren K_{SEM} -Werten resultierte und auf eine reduzierte Stabilität der Radikalkationen hinweist. Die Redoxpotentiale korrelierten ebenfalls gut mit den *Hammett*-Parametern der Substituenten in R^1 . Elektronenschiebende Substituenten senkten das Redoxpotential, während elektronenziehende Gruppen eine anodische Verschiebung bewirkten. Ergänzend ließ sich auch ein Vorhersagemodell auf Basis quantenchemisch berechneter HOMO-Energien auf die Systeme **9** übertragen. Die *sym-p*-sbTAA **11** zeigten ebenfalls Redoxpotentiale und K_{SEM} -Werte die vergleichbar zu den *sym-p*-bTAA **7** sind. Im Gegensatz zu den *sym-m*-bTAA **13** weisen die Cyclovoltammogramme der *sym-m*-sTAA **15** stabile reversible Redoxprozesse ohne Dimerisierung auf. Ob die zusätzliche Doppelbindung den Dimerisierungsprozess unterdrückt, sollte in Fortsetzung an die vorliegende Arbeit durch die Synthese und Charakterisierung weiterer *sym-m*-sTAA **15** überprüft werden.

Die neuartigen *sym-p*-sTAA **9** zeigen charakteristische Absorptions- und Emissionsspektren, die im Vergleich zu den *sym-p*-bTAA **7** systematisch bathochrom verschoben sind. Diese Verschiebung ist auf die zusätzliche Doppelbindung zwischen den Arylen zurückzuführen, welche die Konjugation verstärkt und dadurch die HOMO-LUMO-Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ verringert. Sowohl die längstwellige Absorption als auch die Emission verschieben sich mit abnehmendem Donorcharakter von R^1 bathochrom. Diese Substituenteneffekte lassen sich jeweils durch zweidimensionale *Hammett*-Korrelationen präzise abbilden. Anders als bei den *sym-p*-bTAA **7** präsentiert sich bei den sTAA **9** auch für die *Stokes*-Verschiebung eine klare Abhängigkeit vom elektronischen Charakter des Substituenten R^1 . Akzeptoren führen dabei zu einer stärkeren Relaxation im angeregten Zustand, was in einer größeren *Stokes*-Verschiebung resultiert.

Für **9g** konnte zudem eine ausgeprägte positive Emissionssolvatochromie beobachtet werden. Die Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ von **9g** ist dabei ähnlich groß wie die der *sym-p*-bTAA **7aa**. Zusätzlich besitzt **9q** AIE-Eigenschaften, die sich in DMSO-Wasser-Mischungen bei einem höheren Wasseranteil zeigen, wobei **9g** gelb emittiert.

Die längstwellige Absorptionsbande der strukturell verwandten *sym-p*-sbTAA **11** liegt zwischen der von den bTAA **7** und sTAA **9**. Die Emissionsbande ist jedoch im Vergleich zu den beiden anderen Substanzklassen **7** und **9** bathochrom verschoben. Die Absorptions- und Emissionsmaxima der *sym-m*-sTAA **15** sind im Vergleich zu den *sym-m*-bTAA **13** bathochrom verschoben. Die HOMO→LUMO-Übergang erscheinen als schwaches längstwelliges Absorptionsmaximum und verfügen über kleine Oszillatorstärken, vergleichbar mit denen der *sym-m*-bTAA **13**, jedoch mit stärker ausgeprägtem CT-Charakter.

Für zukünftige Arbeiten erscheint die Synthese weiterer *sym-p*-sTAA **9** mit systematisch variierten Substituenten sinnvoll, um analog zu den *sym-p*-bTAA **7** eine dreidimensionale *Hammett*-Korrelation aufstellen zu können. Auf diese Weise ließen sich Struktur-Eigenschafts-

Beziehungen präzise erfassen, wodurch ein rationales molekulares Design auch von sTAA **9** mit gezielt einstellbaren photophysikalischen Eigenschaften möglich wäre. Die Untersuchung der Emissionslebenszeiten wäre darüber hinaus aufschlussreich, um mögliche TADF-Eigenschaften zu identifizieren. Besonders vielversprechend erscheint dies auch für die *sym-m*-sTAA **15**, da die *sym-m*-bTAA **13** in den vorherigen Untersuchungen den geringsten ΔE_{ST} -Wert aufwies und somit ein höheres TADF-Potential vermuten lassen. Vor experimentellen Studien zur Lebensdauer und Temperaturabhängigkeit sollte aber eine quantenchemische Berechnung der ΔE_{ST} -Werte erfolgen, um das TADF-Potenzial der **9** bereits abschätzen zu können.

Aufbauend auf den zuvor etablierten Synthesen und Charakterisierungen der symmetrischen bTAA-Monomere **7**, **13** und **17** wurde untersucht, inwiefern sich diese durch oxidative Kupplung zu Dimeren verändern lassen. Mithilfe der metallfreien Reaktionsbedingungen nach *S. Maddala et al.* konnten ausgewählte *sym-p*-, *sym-m*- sowie *sym-o*-bTAA erfolgreich dimerisiert werden (Abbildung 3-284), wobei Reaktivität und Produktverteilung maßgeblich durch die elektronische Natur der funktionellen Gruppen sowie der Biarylsubstitution beeinflusst wurden.^[74] Für die *sym-p*-bTAA **7** erfolgte die Dimerisierung bevorzugt an der *para*-Position R², da dort auch die quantenchemisch berechnete Spindichte am höchsten ist. Elektronenneutrale oder -ziehende Substituenten führten zu hohen Ausbeuten, während Methoxygruppen die Reaktivität durch Stabilisierung des Radikalkations herabsetzten. Eine Reaktion an Position R¹ wurde nicht beobachtet, sofern diese Position unsubstituiert war. Die Dimerisierung der *sym-m*-bTAA **13** führte zu Produktgemischen, was auf vergleichbare Spindichten an den Reaktionspositionen zurückzuführen ist. Für die *sym-o*-bTAA **17** verlief die Dimerisierung besonders selektiv an der sterisch weniger gehinderten und zugleich spindichtebegünstigten Reaktionsposition. Im Gegensatz zu den *meta*-Systemen traten, genauso wie für die *para*-Dimere, somit keine Produktgemische auf. Substituenten an R² beeinflussten die Reaktivität moderat, während sie an R¹ kaum Einfluss nehmen. Insgesamt konnte somit demonstriert werden, dass sich durch gezielte Variation der Substituenten und ihrer Positionen sowohl die Reaktivität der Radikalkationen als auch die Selektivität der Dimerisierung steuern lässt.



Abbildung 3-284: Überblick über die dargestellten *sym-p/m/o*-(bTAA)₂ **12**, **16** und **20**.

Ob die s(b)TAA **9–11**, **15** und **19** ebenfalls für die etablierte Dimerisierung geeignet sind, wurde bislang nicht untersucht. In der Arbeit von *S. Maddala et al.* gelang die Umsetzung ausschließlich mit Arylaminen ohne olefinische Doppelbindungen, da styrylsubstituierte Systeme durch ihre ausgeprägte π -Konjugation zu Nebenreaktionen neigten oder eine verringerte Reaktivität aufwiesen.^[74] Ein sTAA-Dimer konnte in dieser Studie aber über eine *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion dargestellt werden. Das erhaltene Produkt zeigte eine intensive Fluoreszenz, was das Potential stilbenbasierter Strukturen für den Einsatz in optoelektronischen Materialien hervorhebt.^[74] Die gezielte Dimerisierung von s(b)TAA-Derivaten stellt somit einen vielversprechenden Ansatz für weiterführende synthetische Arbeiten dar, insbesondere im Hinblick auf die Entwicklung π -erweiterter funktionalisierter Systeme.

Ein alternativer Zugang zu reaktiven Radikalkationen und damit zu den Dimeren könnte in der elektrochemischen Oxidation der bTAA oder s(b)TAA an einer Anode liegen. Erste Versuche mit einfachem TPA sowie mit ausgewählten bTAA wurden in Kooperation mit *Dr. B. Mayer* durchgeführt. Obwohl ein Farbumschlag während der elektrochemischen Reaktion beobachtet werden konnte, ließ sich dünn-schichtchromatographisch kein Produkt oder stabiles Zwischenprodukt nachweisen, was vermutlich auf eine zu geringe Umsetzung zurückzuführen ist. Die sehr langsamen Reaktionen sowie die Vielzahl potentieller Einflussgrößen, wie etwa der angelegten Spannung, des Elektrolyten, des Lösungsmittels oder des Elektrodenmaterials, erfordern eine umfangreiche Optimierung, die im Rahmen dieser Arbeit nicht realisierbar war. Für zukünftige Arbeiten könnte dieses Konzept aber eine vielversprechende synthetische Strategie zur kontrollierten elektrochemischen Generierung von Radikalen bieten.

Synthetisch könnte anknüpfend an diese Dissertation auch die Di-, Tri- und Oligomerisierung sowie die Polymerisierung der bTAA als neues Konzept der molekularen Weiterentwicklung aufgegriffen werden. Dieses Konzept sollte dabei durch erste quantenchemische Modellierungen ((u)PBE1PBE/6-31+G**, PCM CH₂Cl₂) gestützt werden. Trotz freier Reaktionspositionen konnten bisher im Rahmen der praktischen Arbeit jedoch keine Tri- oder höheren Oligomere beobachtet oder isoliert werden, selbst unter veränderten Bedingungen wie verlängerten Reaktionszeiten oder größerem Oxidationsmittelüberschuss. Dies deutet auf eine intrinsische Stabilität der gebildeten Dimere gegenüber weiteren oxidativen Kupplungen hin, was sich auch in den nachfolgenden cyclovoltametrischen Messungen widerspiegelt, da die Dimere im Vergleich zu den Monomeren eine niedrigere Semichinonbildungskonstante K_{SEM} besitzen und somit eine geringere Redoxaktivität aufweisen.

Neben den bTAA-Monomeren **7**, **13** und **17** wurden auch die elektrochemischen Eigenschaften der symmetrischen Dimere *sym-p*-(bTAA)₂ **12**, *sym-m*-(bTAA)₂ **16** und *sym-o*-(bTAA)₂ **20** untersucht. Alle Verbindungen zeigten in ihren Cyclovoltammogrammen mindestens zwei reversible Redoxprozesse. Die ersten Redoxprozesse lieferten dabei

niedrigere Potentiale als die der jeweiligen Monomere, was auf eine verbesserte Delokalisierung der positiven Ladung durch das vergrößerte π -System der Dimere zurückgeführt werden kann. Der zweite Redoxprozess erfolgte am jeweils anderen Stickstoffatom, da die Redoxreaktionen an den beiden Stickstoffatomen vermutlich nicht simultan, sondern sequenziell ablaufen. Das zweite Redoxpotential ist daher aufgrund der Coulomb-Abstoßung leicht anodisch verschoben. Im Vergleich zu den Monomeren weisen die Dimere geringere Potentialdifferenzen auf, was zu niedrigeren K_{SEM} -Werten und damit zu weniger stabilen Radikalkationen führt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass der zweite Redoxprozess intramolekular an einem anderen Stickstoffatom erfolgt und somit nicht direkt vergleichbar mit der Redoxreaktion der Monomere ist. Die Cyclovoltammogramme der *meta*-Dimere **16** zeigen eine deutlich geringere Übereinstimmung mit den Cyclovoltammogrammen der Dimerisierungsprodukte ihrer Monomere **13**, was auf eine andere Dimerzusammensetzung zurückgeführt werden könnte. Im Gegensatz dazu stimmten die Redoxpotentiale der *ortho*-Dimere **20** gut mit denen der Dimerisierungsprodukte ihrer Monomere **17** überein, was vermutlich auf identische Strukturen hinweist.

Die Dimere **12**, **16** und **20** zeigen im Vergleich zu ihren Monomeren **7**, **13** und **17** bathochrom verschobene Absorptions- und Emissionsmaxima. Die längstwellige Absorptionsbande erscheint bei den *meta*- und *ortho*-Dimeren **16** bzw. **20** anders als bei ihren Monomeren als deutlich ausgeprägtes Maximum, da gemäß den quantenchemischen Rechnungen der HOMO→LUMO-Übergang nicht mehr nur schwach erlaubt ist. Für die *meta*-Dimere der Gemische **16a/16b/16c** und **16e/16f/16g** lässt sich keine eindeutige Aussage zu den Eigenschaften der einzelnen Isomere treffen. Zur experimentellen Validierung der theoretischen Vorhersagen wäre es daher für zukünftige praktische Arbeiten wünschenswert, eine Synthesestrategie zu entwickeln, die eine gezielte und separate Herstellung sowie Charakterisierung der jeweiligen Dimere ermöglicht. Für zukünftige Studien wäre es zudem aufschlussreich, die Solvatochromie und AIE-Eigenschaften der Dimere zu untersuchen und diese systematisch mit den jeweiligen Monomeren zu vergleichen, um den Einfluss der Dimerisierung auf das Emissionsverhalten in unterschiedlichen Umgebungen besser zu verstehen.

Während der Synthese der Dimere wurde nach Zugabe des Oxidationsmittels ein deutlicher Farbumschlag beobachtet, der sich im Verlauf der Reaktion erneut veränderte (Abbildung 3-285). Dies könnte auf eine Änderung der optischen Eigenschaften der *in situ* gebildeten Monomerkationen hindeuten. In zukünftigen Arbeiten wäre es daher vielversprechend, diese kationische Zwischenstufe zu untersuchen, um zu prüfen, ob sich die photophysikalischen Eigenschaften nicht nur über das Substitutionsmuster, sondern auch gezielt durch Redoxprozesse weiter modulieren und feiner einstellen lassen.

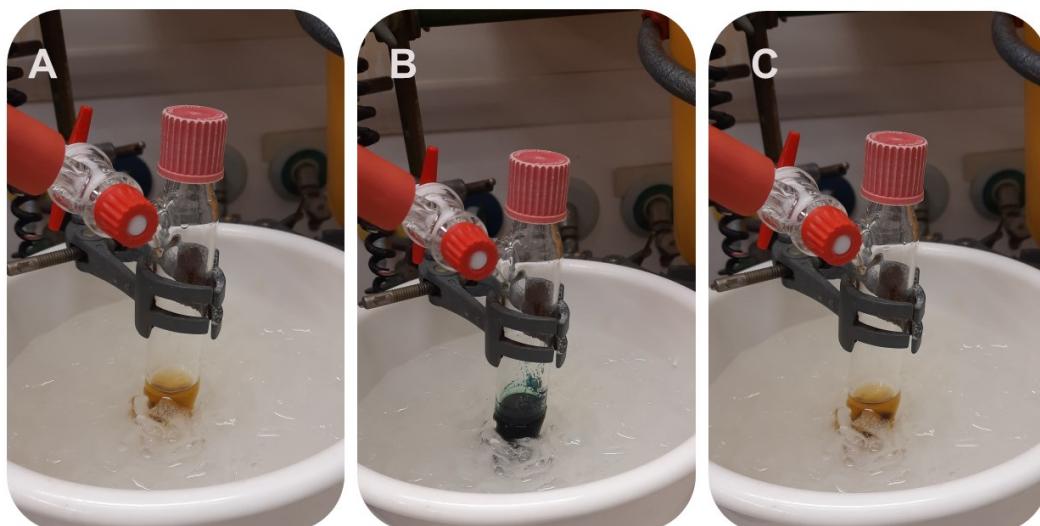


Abbildung 3-285: Farbumschlag vom *sym-p*-(bTAA)₂ **12a** während der Dimerisierungsreaktion (**A**: vor Zugabe des Oxidationsmittels *p*-Chloranil, **B**: direkt nach Zugabe von *p*-Chloranil, **C**: 20 min nach Zugabe von *p*-Chloranil).

3.4 Phenanthridinone

3.4.1 Literaturübersicht zu Phenanthridinonen

3.4.1.1 Struktur und Eigenschaften von Phenanthridinonen

Phenanthridinone sind wichtige heterocyclische Grundbausteine, die in zahlreichen komplexen Naturstoffen und Pharmazeutika vorkommen und ein breites Spektrum an pharmakologischen Wirkungen aufweisen.^[61-62] Ihre strukturelle Bedeutung hat in der Organischen Synthese und der Medizinischen Chemie großes Interesse geweckt, um neue synthetische Methoden sowie neuartige Verbindungen von pharmazeutischem Interesse zu entwickeln.^[427] Das einfachste unsubstituierte Phenanthridinon ist das in Abbildung 3-286 visualisierte 6-Oxo-5,6-dihydro-phenanthridin, das in der Literatur auch unter den Namen 6(5*H*)-Phenanthridinon oder 6(5*H*)-Phenanthridon bekannt ist.^[428]

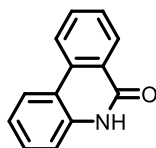
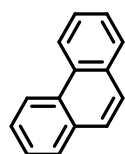
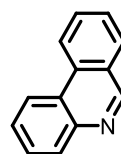


Abbildung 3-286: Struktur des 6(5*H*)-Phenanthridinons.

6(5*H*)-Phenanthridinon ist strukturell eng mit Phenanthridin verwandt, welches sich seinerseits vom Phenanthren ableitet, indem die CH-Gruppe an Position 9 mit einem Stickstoffatom ersetzt wird (Abbildung 3-287).^[429] Phenanthridin ist ein planares tricyclisches System mit 14π -Elektronen, das sich gemäß der *Hückel*-Regel ($[4n+2]$ π -Elektronen, $n = 3$) als aromatische Verbindung klassifizieren lässt.^[428]



Phenanthren



Phenanthridin

Abbildung 3-287: Vergleich vom strukturverwandten Phenanthren und Phenanthridin.

Während Phenanthridin die klassischen Kriterien für aromatische Verbindungen erfüllt, unterscheidet sich 6(5*H*)-Phenanthridinon durch das Vorhandensein einer Carbonylgruppe an Position 6 sowie durch eine formale Unterbrechung der Aromatizität an dieser Position des zentralen Rings.^[428-429] Das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom besetzt ein 2p-Orbital, um die π -Überlappung mit dem 2p-Orbital des Carbonylkohlenstoffs zu ermöglichen und somit die typische Amidresonanz auszubilden. Die sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffs, Carbonylkohlenstoffs sowie Sauerstoffs legt nahe, dass 6(5*H*)-Phenanthridinon, analog zu Phenanthridin, planar vorliegt (Abbildung 3-288).^[63, 430] Die Carbonyl- π -Bindung entsteht durch

je ein Elektron in den 2p-Orbitalen von Kohlenstoff und Sauerstoff, während sich die beiden freien Elektronenpaare des Sauerstoffs in sp^2 -Hybridorbitalen befinden.^[430]

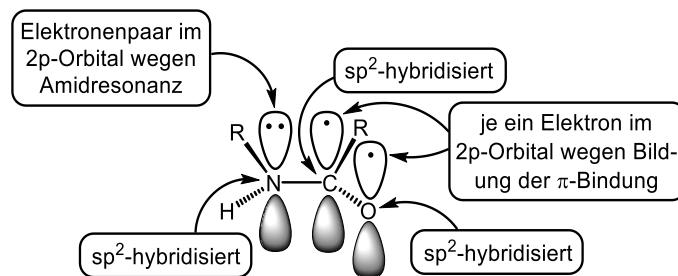


Abbildung 3-288: Schematische Darstellung der planaren Geometrie der Amidbindung des 6(5H)-Phenanthridinons (R = kondensierte Benzolringe).

Das Sauerstoffatom zieht aufgrund seiner höheren Elektronegativität die beiden Elektronen der Carbonyl- π -Bindung stärker zu sich, weshalb die Elektronen nicht, wie es die schematische Darstellung in Abbildung 3-288 nahelegt, vollständig auf dem Kohlenstoff- und Sauerstoffatom lokalisiert sind. Die in Abbildung 3-289 veranschaulichten mesomeren Grenzstrukturen verdeutlichen diese Polarisierung als Grenzfälle der Elektronenverteilung. Diese Darstellung illustriert, dass der reale elektronische Zustand zwischen diesen Extremen liegt und die Delokalisierung der π -Elektronen auf einen partiellen aromatischen Charakter hindeutet. Für 6(5H)-Phenanthridinon sind zudem klassische Reaktionen von Aromaten bekannt, wie die elektrophile aromatische Substitution, die einen aromatischen Charakter stützen.^[431]

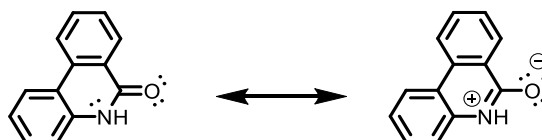


Abbildung 3-289: Amidresonanz von 6(5H)-Phenanthridinon.

6(5H)-Phenanthridinon zählt zur Substanzklasse der cyclischen Amide, die auch als Lactame bezeichnet werden. Für Lactame ist formal eine Lactam-Lactim-Tautomerie denkbar, bei der das Lactim einen aromatischen Charakter aufweisen würde (Abbildung 3-290).^[432] Studien zufolge liegt 6(5H)-Phenanthridinon jedoch sowohl im kristallinen Zustand als auch in Lösung überwiegend in der Lactam-Form vor, da diese durch die ausgeprägte Amidresonanz bestimmt wird.^[431]

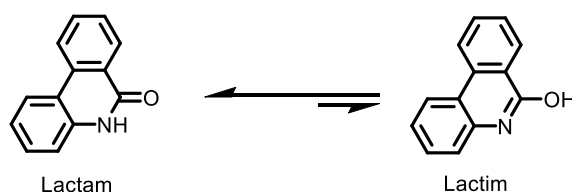


Abbildung 3-290: Lactam-Lactim-Tautomerie von 6(5H)-Phenanthridinon.

M. J. Cook et al. untersuchten die Aromatizität von 2-Pyridon, das dem strukturellen Grundgerüst des zentralen Phenanthridinonrings entspricht und dessen aromatischer Charakter ebenfalls kontrovers diskutiert wird. Durch die Analyse der Differenzen in thermodynamischen Größen wie der freien Energie und freien Enthalpie wiesen sie nach, dass 2-Pyridon trotz seiner Lactamstruktur einen Großteil der Aromatizität von Pyridin beibehält.^[433] Aus Röntgenstrukturanalysen geht darüber hinaus hervor, dass die CC-Bindungsängen des zentralen Phenanthridinonrings vergleichbar mit denen der beiden kondensierten Benzolringe sind (Abbildung 3-291). Die durchschnittlichen CC-Bindungsängen von 1.41 Å im 6(5*H*)-Phenanthridinon entsprechen den typischen Bindungsängen von Aromaten (~1.39 Å).^[434] Die Bindung zwischen Stickstoffatom und Carbonylkohlenstoffatom ist zudem mit 1.36 Å deutlich kürzer als eine typische CN-Einfachbindung (~1.48 Å),^[63] was sowohl auf die Amidresonanz als auch auf einen möglichen aromatischen Charakter zurückzuführen ist.^[435] Die verschiedenen zuvor dargelegten Aspekte deuten darauf hin, dass 6(5*H*)-Phenanthridinon sich als eine Verbindung mit aromatischen Merkmalen klassifizieren lässt.

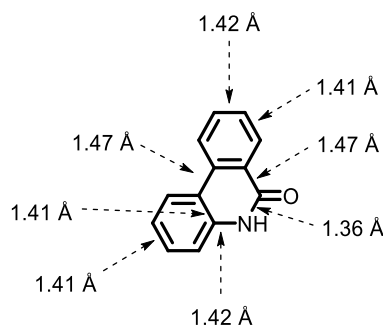


Abbildung 3-291: Ausgewählte Bindungsängen im 6(5*H*)-Phenanthridinonmolekül.

Der pK_s -Wert von 18.3^[436] des 6(5*H*)-Phenanthridinons spiegelt das Gleichgewicht zwischen der Lactam- und der Lactim-Form wider, wobei der gemessene pK_s -Wert primär der *NH*-Säurestärke der in Lösung bevorzugt vorliegenden der Lactam-Form entspricht.^[431, 436] Obwohl mehrere mesomere Grenzstrukturen des Anions möglich sind, handelt es sich bei 6(5*H*)-Phenanthridinon um eine schwache Säure. Dies lässt sich auf die Stabilität der Lactam-Form zurückführen, die aufgrund ihrer etwas höheren π -Bindungsenergie im Vergleich zum Anion energetisch günstiger ist (Abbildung 3-292). Würde hingegen die instabilere Lactim-Form bevorzugt vorliegen, wäre der pK_s -Wert vermutlich niedriger, da sie über eine niedrigere π -Bindungsenergie als das Anion verfügt.^[431] Das Kation besitzt eine ähnliche π -Bindungsenergie wie das Lactam. Ein pK_B -Wert für 6(5*H*)-Phenanthridinon ist jedoch in der Literatur nicht bekannt, da die Verbindung primär als Säure betrachtet wird. Generell sind Amide sehr schwache Basen, da das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms durch die Amidresonanz delokalisiert ist und eine Protonierung erschwert wird.^[437] Die kondensierten

Benzolringe des 6(5*H*)-Phenanthridinons verringern die Elektronendichte am Stickstoffatom durch zusätzliche Mesomerie weiter, was auf eine besonders geringe Basizität hindeutet.^[438]

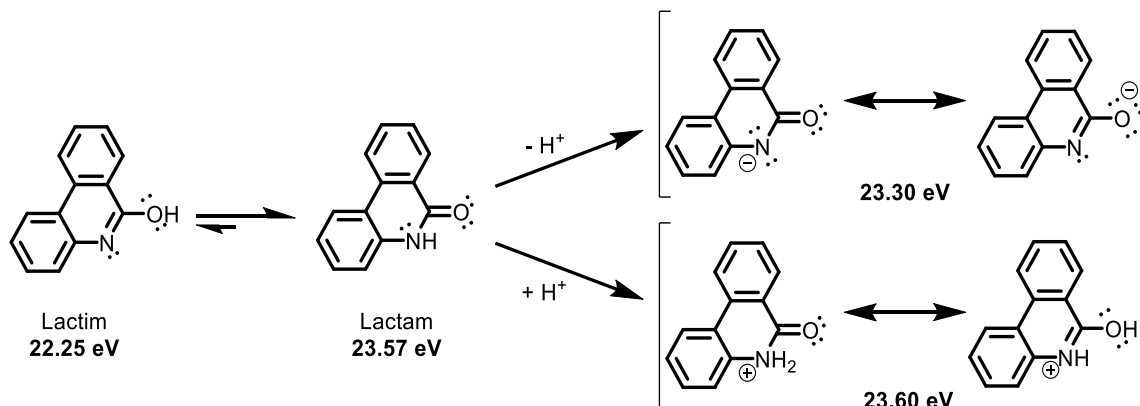


Abbildung 3-292: Protonierung und Deprotonierung von 6(5*H*)-Phenanthridinon mit den entsprechenden π -Bindungsenergie.^[431]

Die Redox Eigenschaften von 6(5*H*)-Phenanthridinon sind ebenfalls in der Literatur nicht beschrieben, was möglicherweise auf die Amidresonanz zurückzuführen ist.^[435] Eine Oxidation würde aufgrund der Delokalisation des Stickstoffelektronenpaars mit hohem Energieaufwand verbunden sein. Es wären dementsprechend stark anodisch verschobene Redoxpotentiale zu erwarten, die vermutlich außerhalb des Messbereichs gängiger Lösungsmittel für cyclovoltammetrische Messungen liegen.

6(5*H*)-Phenanthridinon zeigt in Dichlormethan ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit einem intensiven Maximum ($\lambda = 232$ nm) und einer Schulter ($\lambda = 236$ nm) im kurzwelligen Bereich. Es folgen zwei kleinere Maxima bei $\lambda = 252$ nm und 260 nm mit einer Schulter bei 272 nm. Im langwelligen Bereich treten drei weitere Maxima bei 308 nm, 322 nm und 335 nm auf (Abbildung 3-293). Gemäß der Literatur entspricht das längstwellige Absorptionsmaximum dem HOMO→LUMO-Übergang.^[63, 431] Obwohl die Emission augenscheinlich nicht zu beobachten ist, ergaben die experimentellen Messungen in Dichlormethan ein Emissionsmaximum bei $\lambda = 365$ nm mit einer Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F unter 0.01. Bei Raumtemperatur ist einer der dominierenden Deaktivierungsprozesse des angeregten S_1 -Zustands das ISC zum Triplettzustand, was die sehr geringe Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{Em} erklärt.^[63] Darüber hinaus können Wasserstoffbrückenbindungen, insbesondere unter Beteiligung der Carbonyl- und *NH*-Funktionalität, eine zusätzliche nicht-radiative Deaktivierung begünstigen, indem sie die Kopplung des elektronisch angeregten Zustands an Schwingungsmoden und Spin-Gitter-Relaxationsprozesse verstärken.^{Fresch, 2023 #589} Die Lage des längstwelligen Absorptions- und des Emissionsmaximums können durch Substituenten beeinflusst werden.^[63, 431] Es sind zudem *N*-arylsubstituierte Phenanthridinone bekannt, die eine duale Fluoreszenz aufweisen.^[63] Dieses Phänomen wurde auf eine Konformationsänderung des *N*-Arylsubstituenten zurückgeführt, was sich durch

Solvatochromie- und zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchungen bestätigen ließ.^[63] Alternativ wurde ein *Anti-Kasha*-Verhalten diskutiert, das die Emission aus höheren angeregten Zuständen beinhaltet, was quantenchemische Berechnungen untermauern.^[81]

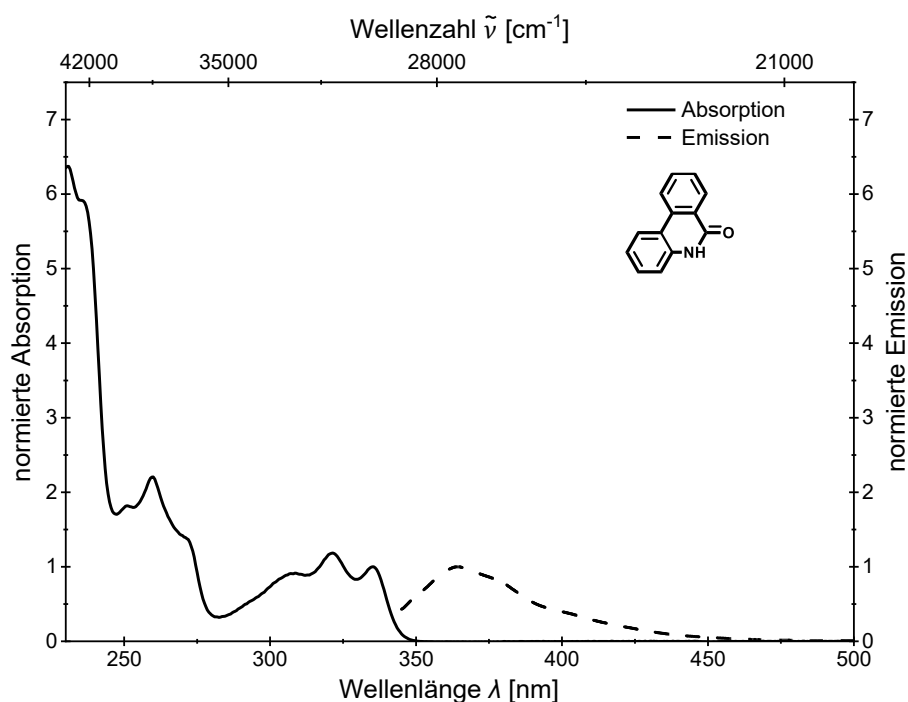
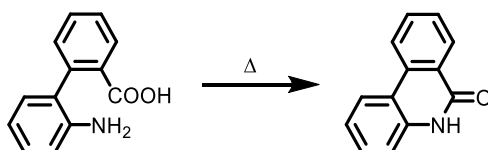


Abbildung 3-293: UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektrum des 6(5*H*)-Phenanthridinons (Absorptionsspektrum aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien) und Emissionsspektrum aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)).

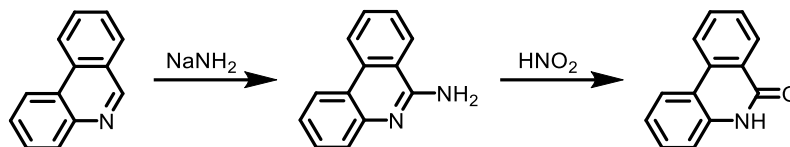
3.4.1.2 Synthesen von Phenanthridinonen

Phenanthridinone zählen aufgrund ihrer vielfältigen biologischen, pharmakologischen und photophysikalischen Eigenschaften zu den bedeutende Heterocyclen.^[63-64] Sie dienen somit nicht nur als potenzielle Wirkstoffe, sondern finden auch in der Organischen Elektronik zunehmend Beachtung.^[77-78, 439-441] Die Herstellung von Phenanthridinonen ist durch eine breite Palette an Methoden möglich, die sowohl traditionelle als auch innovative chemische Synthesestrategien einschließen.^[427] C. Gräbe und C. A. Wander synthetisierten erstmals 6(5*H*)-Phenanthridinon im Jahr 1893 ausgehend von 2'-Aminobiphenyl-2-carbonsäure (Schema 3-63).^[442]



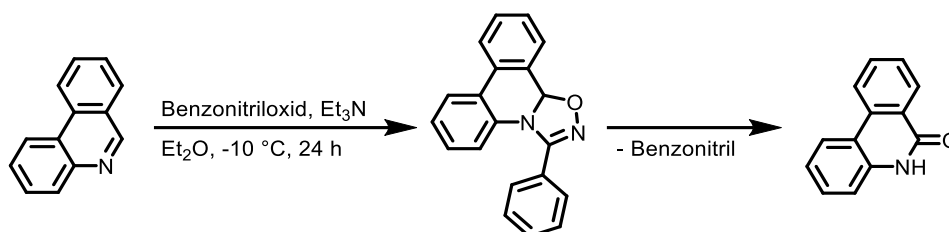
Schema 3-63: Erstmalige Darstellung von 6(5*H*)-Phenanthridinon nach C. Gräbe und C. A. Wander.

6(5*H*)-Phenanthridinon ist auch durch Aminierung des strukturell eng verwandten Phenanthridin mit Natriumamid zugänglich. Die dabei entstehende Zwischenstufe 6-Aminphenanthridin lässt sich anschließend durch Diazotierung in saurer Lösung zu 6(5*H*)-Phenanthridinon umwandeln (Schema 3-64).^[443]



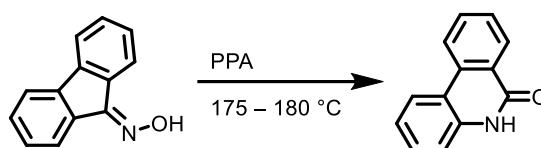
Schema 3-64: Darstellung von 6(5*H*)-Phenanthridinon aus dem strukturell verwandten Phenanthridin.

Die [3+2]-Cycloaddition von Benzonitriloxid an die *CN*-Doppelbindung, dem reaktivsten Zentrum von Phenanthridin, führt zur Bildung instabiler Cycloaddukte. Durch eine anschließende intramolekulare Umlagerung wird 6(5*H*)-Phenanthridinon erhalten (Schema 3-76).^[444]



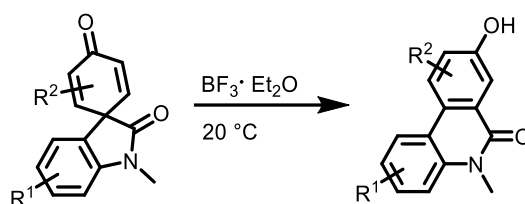
Schema 3-65: Darstellung von 6(5*H*)-Phenanthridinon aus Phenanthridin durch intramolekulare Umlagerung.

Weitere klassische Umlagerungsreaktionen, wie die Umsetzung von geeigneten Oximen oder Spirolactamen ermöglichen ebenfalls die Darstellung von 6(5*H*)-Phenanthridinon. So kann 9-Fluorennoxim über eine *Beckmann*-Umlagerung in 6(5*H*)-Phenanthridinon überführt werden (Schema 3-66). Diese Umlagerung erfordert jedoch harsche Reaktionsbedingungen wie Temperaturen zwischen 175 und $180\text{ }^\circ\text{C}$.^[445]



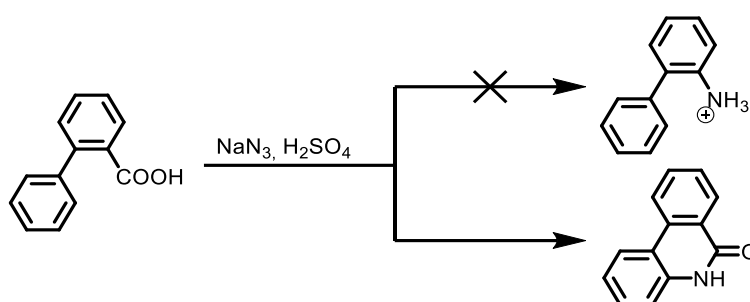
Schema 3-66: *Beckmann*-Umlagerung von 9-Fluorennoxim zu 6(5*H*)-Phenanthridinon.

Die Ringerweiterungsreaktion von Spirocyclohexadienonen führt zur Bildung von 8-Hydroxy-5-methylphenanthridin-6(5*H*)-onen (Schema 3-67). Diese Reaktion folgt einer [1,2]-Umlagerung, bei der die elektronenarme *N*-Methylcarbamoyl-Einheit migriert. Die Gesamtumwandlung wird als Dienon-Phenol-Umlagerung klassifiziert und durch Zugabe von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ signifikant beschleunigt.^[446]



Schema 3-67: Ringerweiterungsreaktion von Spirocyclohexadienonen zu 8-Hydroxy-5-methylphenanthridin-6(5H)-onen.

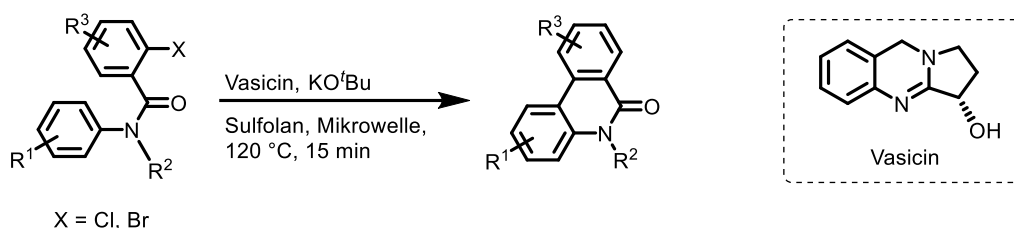
Des Weiteren gelang es *C. C. Woodrooffe et al.* im Jahr 2000, 6(5H)-Phenanthridinon über eine anormale *Schmidt*-Reaktion ausgehend von Biphenyl-2-carbonsäure herzustellen (Schema 3-68). Bei der klassischen *Schmidt*-Reaktion ist normalerweise 1,1'-Biphenyl-2-amin als Produkt zu erwarten, dessen Bildung sich jedoch nicht nachweisen lässt.^[447]



Schema 3-68: Anormale *Schmidt*-Reaktion zur Darstellung von 6(5H)-Phenanthridinon nach *C. C. Woodrooffe et al.*

Diese klassischen Reaktionen stoßen jedoch an ihre Grenzen, da sie häufig zusätzliche Syntheseschritte für die Darstellung der zentralen Ausgangsstoffe erfordern und die Gesamtausbeuten meist gering bis moderat sind. Aus diesem Grund wurden sie von moderneren Methoden abgelöst, die umweltfreundlichere Chemikalien, mikrowellenunterstützte Reaktionen und katalytische Ansätze nutzen.^[427]

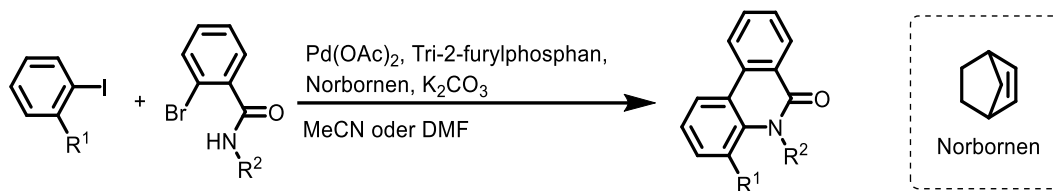
Im Jahr 2016 entwickelten *S. Sharma et al.* eine Methode zur Synthese von Phenanthridinonen unter Mikrowellenbestrahlung, bei der das Naturprodukt Vasicin als Katalysator eingesetzt wurde (Schema 3-80). Die fünfzehnminütige Reaktion verläuft über eine intramolekulare *CH*-Arylierung mit halogenierten Arylbenzamid, wobei Kalium-*tert*-butoxid als Base und Sulfolan als Lösungsmittel dienen. Sie verwendeten dabei sowohl Arylbromide als auch die weniger reaktiven Arylchloride.^[427, 448]



Schema 3-69: Mikrowellenunterstützte Darstellung von Phenanthridin-6(5H)-onen nach *S. Sharma et al.*

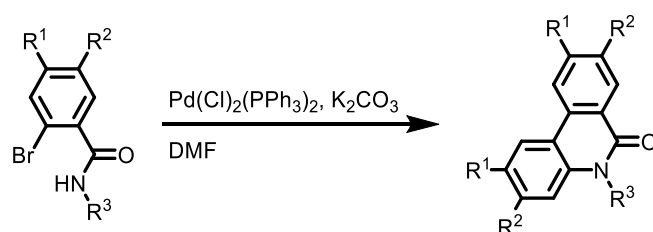
Im Jahr 2004 beschrieben *R. Ferraccioli et al.* eine palladiumkatalysierte Darstellung von Phenanthridinonen unter Verwendung von *ortho*-Halogenbenzamid und Aryliodiden als

Ausgangsverbindungen. Für diese Reaktion ist die Zugabe von Norbornen notwendig, um einen *CH*-Aktivierungsschritt zu erreichen (Schema 3-70).^[427, 449]



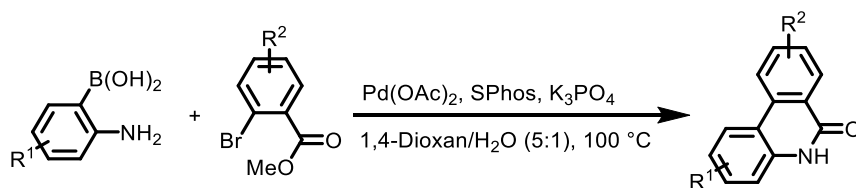
Schema 3-70: Palladiumkatalysierte Darstellung von Phenanthridinonen unter Anwesenheit von Norbornen nach *R. Ferraccioli et al.*

L. Donati et al. gelang es darüber hinaus im Jahr 2010 *ortho*-Halogenbenzamid einer palladiumkatalysierten Homokupplung zu unterziehen, sodass verschiedene Phenanthridinonderivate zugänglich waren (Schema 3-76).^[427, 450]



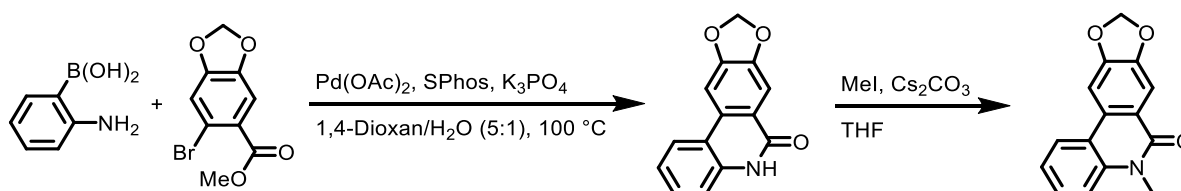
Schema 3-71: Palladiumkatalysierte Homokupplung von *ortho*-Halogenbenzamiden zu Phenanthridinonen nach *L. Donati et al.*

Im Jahr 2013 etablierten *K. Tanimoto et al.* einen effizienten einstufigen Zugang zu biologisch relevanten *N*-unsubstituierten Phenanthridinonen, einschließlich des Naturstoffs Phenaglydon.^[451] Sie setzen hierfür 2-Halogenbenzoate und 2-Aminphenylboronsäuren in einer *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion mit Palladium(II)acetat als Katalysator und SPhos als Ligand um (Schema 3-72).^[60, 427, 451]

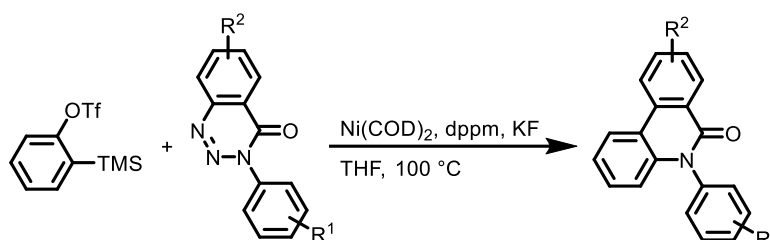


Schema 3-72: Palladiumkatalysierte *Suzuki*-Kreuzkupplung von Phenanthridinonen nach *K. Tanimoto et al.*

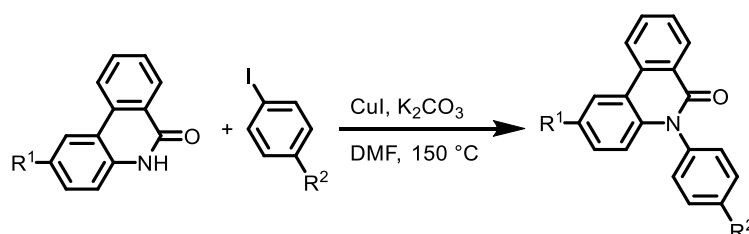
Diese Synthesemethode wurde von *Y. Kuwata et al.* im Jahr 2021 weiterentwickelt, um auch phenanthridinonbasierten Alkaloide wie Crinasiadine zu synthetisieren. Eine anschließende Reaktion mit Methyljodid eröffnet zudem den Zugang zu *N*-Alkylcrinasiadinen (Schema 3-73).^[427, 452]


 Schema 3-73: Palladiumkatalysierte Suzuki-Kreuzkupplung von Crinasidiinen nach Y. Kuwata *et al.*

V. H. Thorat *et al.* berichteten im Jahr 2017 über eine Nickelkatalyse, die sowohl zur Darstellung von *N*-Arylphenanthridinonen als auch von *N*-Arylcrinasidiinen führt. Bei dieser Anellierung werden 1,2,3-Benzotriazin-4-(3*H*)-one mit Arinen umgesetzt (Schema 3-74).^[453]


 Schema 3-74: Nickelkatalyse zur Darstellung von Phenanthridinonen nach V. H. Thorat *et al.*

Im Jahr 2023 funktionalisierten S. K. Ganegamage *et al.* *N*-unsubstituierte Phenanthridinone mittels *Ullmann*-Aminierung und synthetisierten somit sechs *N*-Arylphenanthridinonfarbstoffe (Schema 3-79), deren duale und panchromatische Fluoreszenzeigenschaften sie anschließend untersuchten.^[81]


 Schema 3-75: *Ullmann*-Aminierung von Phenanthridinonen nach S. K. Ganegamage *et al.*

3.4.1.3 Vorkommen und Anwendungsbereiche von Phenanthridinonen

Das Phenanthridinongerüst ist ein häufig vorkommender Strukturbestandteil bioaktiver Alkaloide, die sich aus Pflanzen isolieren lassen.^[427] Aus den Methanolextrakten von Wurzelrinde und -holz der Kletterpflanze *Zanthoxylum nitidum*, die in einer südlichen Region Chinas auch als „goldene Kuh in der Erde“ bekannt ist, lässt sich das phenanthridinonbasierte Alkaloid Oxynitidin isolieren (Abbildung 3-294).^[454-456] Die stachelige Kletterpflanze mit gelber Wurzel und weißen Blüten ist für ihre entzündungshemmenden, schmerzstillenden, antimikrobiellen und krebshemmenden Eigenschaften bekannt und daher schon seit Jahren eine traditionelle chinesische Heilpflanze.^[455, 457]

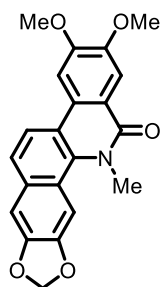


Abbildung 3-294: Oxynitidin aus der Kletterpflanze *Zanthoxylum nitidum*.

Das Phenanthridinongerüst ist auch in verschiedenen *Amaryllidaceae*-Alkaloiden vorzufinden.^[458] Diese Naturstoffe lassen sich aus Pflanzen der Familie der Amaryllisgewächsen (Narzissengewächsen) isolieren.^[79, 459] Einige *Amaryllidaceae*-Alkaloide verfügen über eine antiproliferative Wirkung auf Krebszellen, weshalb ihre Synthese sowie die von nichtnatürlichen Analoga im Fokus der Forschung stehen.^[79, 460-462] Aus dem Amaryllisgewächs *Zephyranthes candida* ließen sich beispielsweise *N*-Methylcrinasiadin, *N*-Isopentylcrinasiadin und *N*-Phenethylcrinasiadin isolieren (Abbildung 3-295). Von diesen zeigt *N*-Phenethylcrinasiadin die stärkste Zytotoxizität gegen Leukämie-, Lungen- und Dickdarmkrebszellen.^[64]

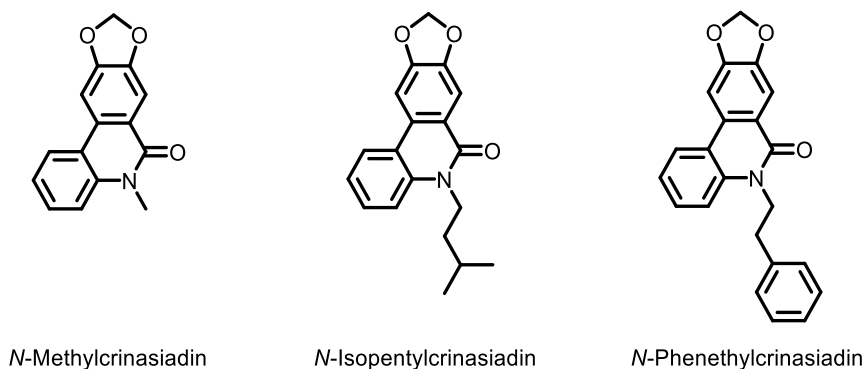


Abbildung 3-295: Crinasiadinderivate aus dem Amaryllisgewächs *Zephyranthes candida*.

Aus den Zwiebeln verschiedener Amaryllisgewächse lassen sich auch die Alkaloide Narciprimin und Narciclasin gewinnen (Abbildung 3-296), welche angesichts ihrer ausgeprägten antimittotischen Eigenschaften als vielversprechende Wirkstoffe in der Krebs- und Alzheimerforschung gelten.^[463-465] Das mit Narciprimin und Narciclasin strukturverwandte Alkaloid Pancratistatin ist ebenfalls ein natürlicher Wirkstoff, der aus dem Amaryllisgewächs *Hymenocallis littoralis* isolierbar ist (Abbildung 3-296, rechts). Studien belegen, dass Pancratistatin selektiv Apoptose in verschiedenen Krebszelllinien, darunter Leukämie und Prostatakrebs, auslöst, während es auf nicht-krebsartige Zellen nur minimale Auswirkungen hat.^[466]

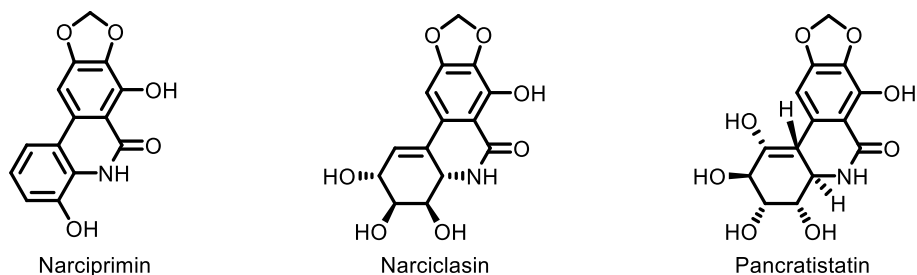


Abbildung 3-296: Strukturanaloge Alkaloide Narciprimin, Narciclasin und Pancratistatin aus verschiedenen Amaryllisgewächsen.

Aus den Zwiebeln des Amaryllisgewächses *Crinum pratense* lassen sich darüber hinaus Pyrrolphenanthridinalkaloide gewinnen.^[467] Zu diesen tetracyclischen Verbindungen zählen Hippadin, Pratosin, Pratorinin und Pratorimin (Abbildung 3-297).^[468] Diese Alkaloide haben aufgrund ihrer potenziellen krebshemmenden Wirkung in verschiedenen Forschungsbereichen erhebliches Interesse geweckt, was auch die Entwicklung effizienter Synthesemethoden vorangetrieben hat.

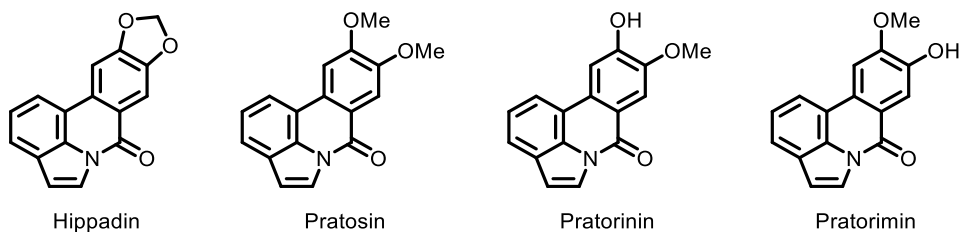


Abbildung 3-297: Aus Zwiebeln von Amaryllisgewächsen isolierte Pyrrolphenanthridinalkaloide.

Unter den phenanthridinonbasierten Naturprodukten finden sich auch einfachere Analoga, wie beispielsweise Phenaglydon, das sich aus den Blättern des Rautengewächses *Glycosmis cyanocarpa* isolieren lässt (Abbildung 3-298).^[451]

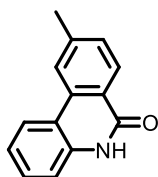


Abbildung 3-298: Phenaglydon aus dem Rautengewächs *Glycosmis cyanocarpa*.

Neuere Forschungen konzentrieren sich auf Strukturmodifikationen, um die Antikrebsaktivität und -selektivität zu verbessern. Bereits einfache synthetische Derivate zeigten dabei vielversprechende Ergebnisse.^[469] So besitzt das unsubstituierte 6(5*H*)-Phenanthridinon die Fähigkeit, die Wirkung ionisierender Strahlung auf Tumorzellen zu verstärken.^[470] Verschiedene *N*-unsubstituierte Phenanthridinonderivate sind darüber hinaus wirksame Poly-ADP-Ribose-Polymerase-1(PARP1)-Inhibitoren, wie die Verbindung in Abbildung 3-299.^[471]

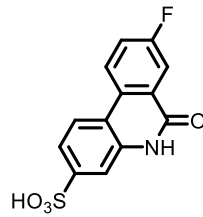


Abbildung 3-299: Phenanthridinonbasierter PARP1-Inhibitor.

Bei PARP1 handelt es sich um ein Kernenzym, das bei der Basen-Exzisionsreparatur partizipiert.^[471-472] Es hilft somit dabei entstandene Lücken, Einzelstrangbrüche oder fehlerhafte DNA-Basen zu erkennen und zu beheben. In Tumorzellen ist PARP1 meist hochreguliert und repariert die gezielt durch Zytostatika induzierten DNA-Schäden. PARP1-Inhibitoren sollen die Funktion von PARP1 in Tumorzellen selektiv hemmen, um dadurch Resistenzen gegenüber Chemotherapeutika zu verhindern und die Wirkungsweise von Zytostatika unterstützen.^[473] PJ34 ist ein Phenanthridinon basierter Wirkstoff der Firma *Calbiochem*[®] (Abbildung 3-300), welcher als PARP1-Inhibitor wirksam die DNA-Reparatur in gynäkologischen Tumorzellen hemmt.^[427, 473]

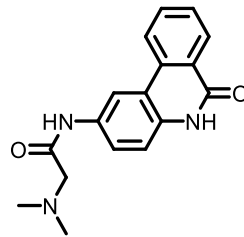


Abbildung 3-300: Phenanthridinonbasierter Wirkstoff der Firma *Calbiochem*[®].

Die Hemmung von PARP1 ist nicht nur für die Krebstherapie bedeutsam, sondern verhindert auch Funktionsstörungen, die mit Minderdurchblutungen in Herz und Darm verbunden sind.^[474-475] Eine Studie ergab zudem, dass die Inaktivierung von PARP1 bei verschiedenen Formen von endotoxischem und hämorrhagischem Schock eine schützende Wirkung entfaltet.^[474] *N*-unsubstituierte Phenanthridinone inhibieren neben PARP1 auch andere Enzyme, wie zum Beispiel die Verbindung in Abbildung 3-301, welche die HIV-1-Integrase effektiv hemmt.^[476] Die HIV-1-Integrase ist für den Einbau der viralen DNA in ein Wirtschromosom verantwortlich.^[477]

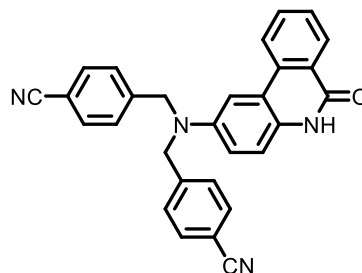


Abbildung 3-301: Phenanthridinonbasierter HIV-1-Integrase-Inhibitoren.

Studien zufolge können auch *N*-alkylierte Phenanthridinone verschiedene Enzymfunktionen beeinflussen und zeigen somit ebenfalls pharmakologische Wirkung.^[478-480] Das in Abbildung 3-302 dargestellte *N*-Alkylphenanthridinon ist ein potenter Inhibitor der HMG-CoA-Reduktase, ein Enzym, das bei der Regulierung des menschlichen Cholesterinspiegels eine wichtige Rolle spielt. Hypercholesterinämie zählt zu den Hauptrisikofaktoren für koronare Herzerkrankungen und ist gleichzeitig eine der häufigsten Todesursachen in den Industrieländern, weshalb die Forschung nach potenziellen Cholesterinhemmern unerlässlich ist.^[481]

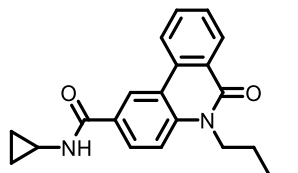


Abbildung 3-302: *N*-Alkylphenanthridinonbasierter Inhibitor der HMG-CoA-Reduktase.

Das synthetisch hergestellte *N*-Alkylphenanthridinon ARC-III (Abbildung 3-303), auch als Topovale bekannt, ist ein neuartiger Topoisomerase-I-Inhibitor mit ausgeprägter Antitumoraktivität, da es gegenüber mehreren menschlichen Krebszelllinien zytotoxisch wirkt.^[427, 482-483] Studien zur Struktur-Aktivitäts-Beziehung zeigen, dass Modifikationen der *N*-Alkylsubstituenten die Wirksamkeit beeinflussen.^[484]

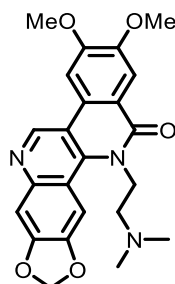


Abbildung 3-303: *N*-Alkylphenanthridinonbasierter Inhibitor ARC-III der Topoisomerase-I (Topovale).

Das synthetisch hergestellte *N*-Alkylphenanthridinon in Abbildung 3-304 weist eine signifikante Aktivität gegen das Hepatitis-C-Virus auf.^[78] Hepatitis-C-Viren verursachen chronische Lebererkrankungen, die bis zum Leberversagen führen können.^[485] Die bisher erfolgsversprechenden Medikamente sind mit einigen Nebenwirkungen verbunden, weshalb die Forschung nach alternativen Wirkstoffen unerlässlich ist.^[78]

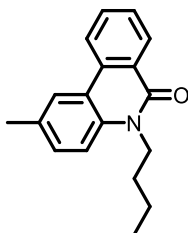


Abbildung 3-304: *N*-Alkylphenanthridinon mit einer Anti-Hepatitis-C-Virus-Aktivität.

Laut Literatur sind auch diverse *N*-Arylphenanthridinone, wie die Verbindung in Abbildung 3-305, Inhibitoren des Kaliumkanals Kv1.3. Dieser Kanal spielt eine wichtige Rolle bei der Immunantwort, weshalb eine Regulation bei der Behandlung von Autoimmunerkrankungen wie Multipler Sklerose maßgeblich ist.^[480]

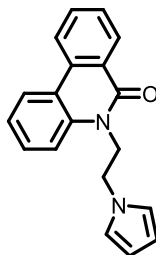


Abbildung 3-305: *N*-Arylphenanthridinonbasierter Inhibitor des Kaliumkanals Kv1.3.

Verschiedene *N*-Arylphenanthridinone fungieren darüber hinaus als Östrogen-Rezeptormodulator, wozu auch die Verbindung in Abbildung 3-306 zählt.^[80] Solche Rezeptormodulatoren eignen sich als Therapeutika gegen hormonabhängigen Krebs oder bei postmenopausalen Beschwerden.^[441]

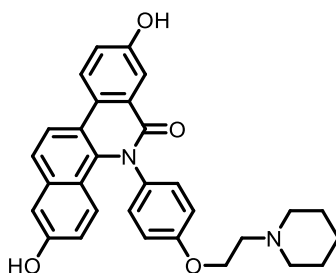


Abbildung 3-306: *N*-Arylphenanthridinonbasierter Östrogen-Rezeptormodulator.

Phenanthridinonderivate gewinnen auch im Bereich der Organischen Elektronik zunehmend an Interesse.^[77, 439-440] So patentierte die Merck Patent GmbH im Rahmen ihrer Forschung zu Organischen Materialien für den Einsatz in elektronischen elektrolumineszenten Vorrichtungen diverse *N*-Arylphenanthridinone (Abbildung 3-307). Wie Abbildung 3-307 veranschaulicht, enthalten einige dieser *N*-Arylphenanthridinone ebenfalls eine TAA-Einheit.^[77] Wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits dargelegt, besitzen viele TAA-basierte Substanzen niedrige Redoxpotentiale und ein reversibles Redoxverhalten, was die Bildung stabiler Kationradikale begünstigt. Sie etablierten sich daher bereits als OLED-Materialien.^[46, 48, 281, 486]

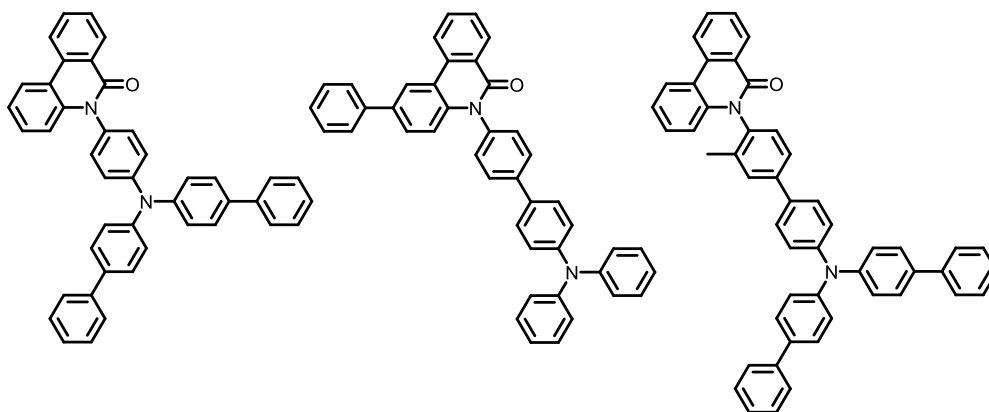


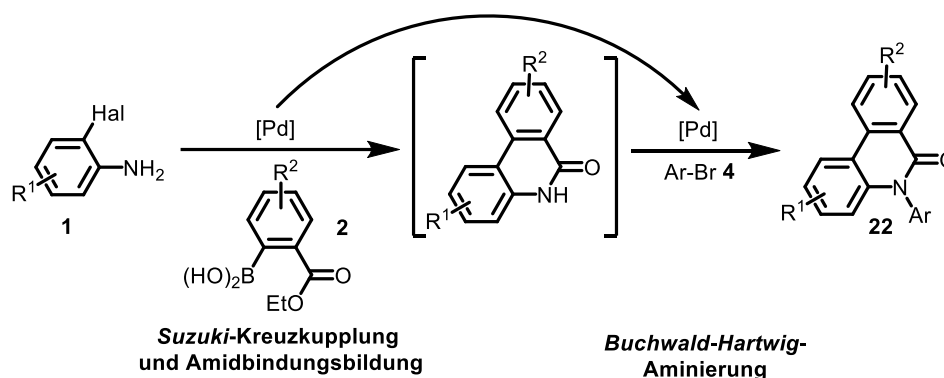
Abbildung 3-307: *N*-Arylphenanthridinone mit einer TAA-Einheit für die Verwendung in elektronischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

3.4.2 *N*-Arylphenanthridinone **22** und *N*-Arylcrinasiadine **24**

3.4.2.1 Dreikomponentensynthese von *N*-Arylphenanthridinonen **22** und *N*-Arylcrinasiadinen **24**

3.4.2.1.1 Optimierungsstudie der Dreikomponentensynthese von *N*-Arylphenanthridinonen **22**

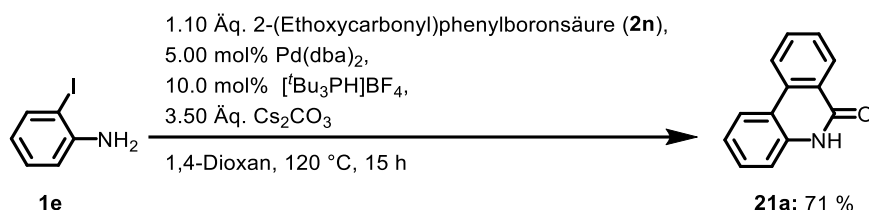
Phenanthridinonderivate zählen angesichts ihrer vielseitigen Einsatzmöglichkeiten zu einer bedeutenden Verbindungsklasse.^[77-80] Eine neuartige MCR könnte eine einfache Möglichkeit zur Darstellung von verschiedenen *N*-Arylphenanthridinonen bieten. Das Ziel bestand darin, eine Cyclisierung zwischen 2-Halogenanilinen und 2-(Methoxycarbonyl)phenylboronsäuren zu initiieren (Schema 3-76). Neben der *Suzuki*-Kupplung soll hierbei das Amin nucleophil am Ethylesterrest angreifen, sodass eine Amidbindung entsteht (Lactamisierung). Anschließend soll die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung am Amidstickstoffatom erfolgen.^[237]



Schema 3-76: Angestrebte MCR zur Darstellung von *N*-Arylphenanthridinonen **22**.^[237]

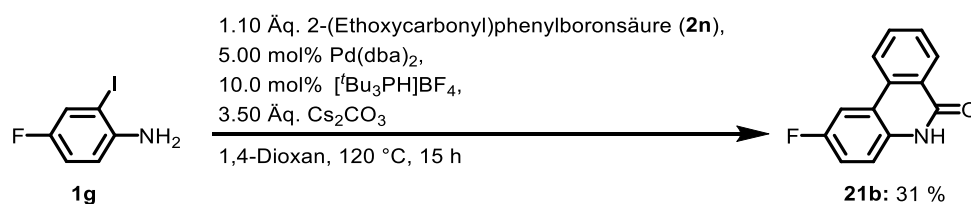
Im Rahmen vorheriger Arbeiten ließ sich das unsubstituierte 6(5*H*)-Phenanthridinon **21a** bereits über eine palladiumvermittelte Katalyse synthetisieren, bei der die Reaktionsbedingungen der *Suzuki*-Kupplung für die Darstellung der *sym-p*-TAA **7** verwendet

wurden (Schema 3-77).^[237] Hierbei konnte außerdem herausgefunden werden, dass die 2-(Ethoxycarbonyl)phenylboronsäure **2n** zu einer höheren Ausbeute führt, anstatt der 2-(Methoxycarbonyl)phenylboronsäure **2m**.^[237]



Schema 3-77: Synthese von 6(5H)-Phenanthridinon **21a** ausgehend vom 2-Iodanilin **1e**.

Für die Optimierung der Cyclisierung wurde die Reaktion von 4-Fluor-2-iodanilin (**1g**) und 2-(Ethoxycarbonyl)phenylboronsäure (**2n**) betrachtet, um die ¹⁹F-NMR-Spektroskopie zur Reaktionsverfolgung nutzen zu können. Ausgehend von den etablierten Reaktionsbedingungen für die Synthese von *sym-p*-bTAA **7** war die Cyclisierung und damit die Umsetzung zum Phenanthridinon **21b** erfolgreich (Schema 3-78).^[237]



Schema 3-78: Synthese von Phenanthridinon **21b** ausgehend vom 4-Fluor-2-iodanilin **1g**.

Tabelle 3-81 gibt einen Überblick über die chemischen Verschiebungen der relevanten Verbindungen im ¹⁹F-NMR-Spektrum.

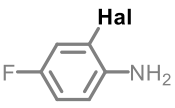
Tabelle 3-81: Chemische Verschiebungen der relevanten Verbindungen im ¹⁹F-NMR-Spektrum.

Verbindung	Chemische Verschiebung δ
Trichlorfluormethan ^[a]	0.0
2-Brom-4-fluoranilin (1f)	-126.77
4-Fluor-2-iodanilin (1g)	-126.81
Phenanthridinon 21b	-120.69
Diarylamin 5f	-121.59
<i>N</i> -Arylphenanthridinon 22c	-121.01
<i>N</i> -Arylphenanthridinon 22d	-120.85
Dihydrophenazin 27a	-122.50
Dihydrophenazin 27b	-123.71

^[a] Referenz

Wie Tabelle 3-82 zu entnehmen ist, ließ sich mit 4-Fluor-2-iodanilin **1g** eine höhere Ausbeute erzielen. Das 4-Fluor-2-iodanilin **1g** wurde daher im Folgenden für weitere Optimierungen als Edukt eingesetzt. Die doppelte Reaktionszeit führte zu einer geringen Steigerung der Ausbeute auf 46 %, weshalb die vorherige Reaktionszeit von 15 h als optimal zu betrachten ist.

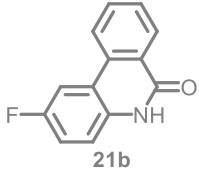
Tabelle 3-82: Experimentelle Details zur Optimierung des eingesetzten 4-Fluor-2-halogenanilin **1f-g** für die Darstellung des Phenanthridinons **21b** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).



1f: Hal = Br
1g: Hal = I

1.10 Äq. 2-(Ethoxycarbonyl)phenylboronsäure (**2n**),
5.00 mol% Pd(dba)₂,
10.0 mol% [^tBu₃PH]BF₄,
3.50 Äq. Cs₂CO₃

1,4-Dioxan, 120 °C, 15 h

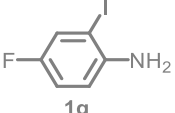


21b

Eintrag	Anilin	¹⁹ F-Ausbeute (%)
1	2-Brom-4-fluoranilin (1f)	30
2	4-Fluor-2-iodoanilin (1g)	41

Es wurden im Folgenden verschiedene Liganden getestet, da die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden die Effizienz von Katalyseprozessen beeinflussen.^[386, 487] Als Palladiumquelle kam hierbei weiterhin Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) zum Einsatz. Tabelle 3-83 ist zu entnehmen, dass von einzähnigen Phosphanliganden (Einträge 1-9) mit Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (Eintrag 1) die höchste Ausbeute erreichbar war. Von den zweizähnigen Phosphanliganden (Einträge 10-14) ließ sich mit 1,1'-Bis(di-*tert*-butylphosphan)ferrocen (DTBPF) (Eintrag 12) die beste Ausbeute erzielen. Für weiterführende Optimierungen sind somit diese zwei Liganden zu berücksichtigen.

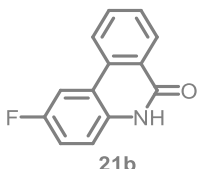
Tabelle 3-83: Experimentelle Details zur Optimierung des eingesetzten Liganden für die Darstellung des Phenanthridinons **21b** über die *Suzuki*-Kupplung (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).



1g

1.10 Äq. 2-(Ethoxycarbonyl)phenylboronsäure (**2n**),
5.00 mol% Pd(dba)₂,
10.0 mol% **Ligand**,
3.50 Äq. Cs₂CO₃

1,4-Dioxan, 120 °C, 15 h

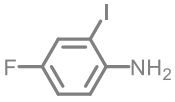


21b

Eintrag	Ligand	¹⁹ F-Ausbeute (%)
1	[^t Bu ₃ PH]BF ₄	41
2	Triphenylphosphan	-
3	Tri(<i>o</i> -tolyl)phosphan	-
4	RuPhos	10
5	XPhos	16
6	BrettPhos	10
7	JohnPhos	7
8	SPhos	16
9	^t BuXPhos	-
10	Xantphos	6
11	BINAP	-
12	DTBPF	43
13	DCPF	12
14	DPPF	10

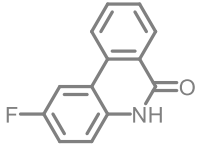
Die Koordination der Base an das Boratom sowie an das Palladium erhöht in der *Suzuki*-Kreuzkupplung jeweils die Polarität, was die Transmetallierung erleichtert.^[139] Die Wahl der geeigneten Basen spielt daher eine wichtige Rolle für die Wirksamkeit der Katalyse, weshalb im Fokus der weiteren Optimierung die Variation der verwendeten Base stand (Tabelle 3-84). Die höchsten Ausbeuten wurden durch die Verwendung einer Cäsiumbase erzielt (Einträge 5 und 6). Daraus lässt sich schließen, dass mit größerem Ionenradius des Gegenkations die Base einfacher dissoziiert und folglich reaktiver ist. Größere Kationen sind darüber hinaus besser solvatisiert, wodurch sie Reaktionsprozesse weniger beeinträchtigen können.^[488] Die bisher verwendete Base Cäsiumcarbonat führte somit weiterhin zur höchsten Ausbeute (Eintrag 6).

Tabelle 3-84: Experimentelle Details zur Optimierung der eingesetzten Base zur Synthese des Phenanthridinons **21b** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).



1g

1.10 Äq. 2-(Ethoxycarbonyl)phenylboronsäure (**2n**),
 5.00 mol% Pd(dba)₂,
 10.0 mol% [^tBu₃PH]BF₄,
 3.50 Äq. **Base**
 1,4-Dioxan, 120 °C, 15 h

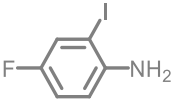


21b

Eintrag	Base	¹⁹ F-Ausbeute (%)
1	NaHCO ₃	-
2	Na ₂ CO ₃	6
3	NaO ^t Bu	1
4	K ₂ CO ₃	36
5	CsF	40
6	Cs ₂ CO ₃	41

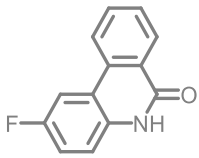
Anschließend sollte die Menge der Base Cäsiumcarbonat optimiert werden. Tabelle 3-85 ist zu entnehmen, dass mit den bisher verwendeten 3.50 Äquivalenten die höchste Ausbeute erzielt wird.

Tabelle 3-85: Experimentelle Details zur Optimierung der Menge der eingesetzten Base Cäsiumcarbonat zur Synthese des Phenanthridinons **21b** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).



1g

1.10 Äq. 2-(Ethoxycarbonyl)phenylboronsäure (**2n**),
 5.00 mol% Pd(dba)₂,
 10.0 mol% [^tBu₃PH]BF₄,
Cs₂CO₃
 1,4-Dioxan, 120 °C, 15 h

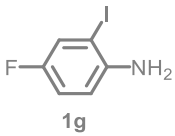


21b

Eintrag	Äquivalente Cs ₂ CO ₃	¹⁹ F-Ausbeute (%)
1	2.50	10
2	3.50	41
3	4.50	-


Im Rahmen der Synthesevorbereitung ließ sich beobachten, dass die 6(5*H*)-Phenanthridinone **21a** und **21b** auch bei höheren Temperaturen nur mäßig in 1,4-Dioxan löslich sind. Eine Lösungsmittelstudie zeigte, dass beide Verbindungen eine deutlich bessere Löslichkeit in DMSO und DMF aufweisen (Tabelle 3-86).^[237] Es galt daher, das verwendete Lösungsmittel zu optimieren. Mit DMF und DMSO konnten jedoch nur niedrige Ausbeuten erzielt werden (Einträge 2 und 3).

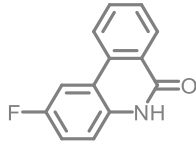
Tabelle 3-86: Experimentelle Details zur Optimierung des eingesetzten Lösungsmittels für die Darstellung des Phenanthridinons **21b** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).



1g

1.10 Äq. 2-(Ethoxycarbonyl)phenylboronsäure (**2n**),
 5.00 mol% Pd(dba)₂,
 10.0 mol% [tBu₃PH]BF₄,
 3.50 Äq. Cs₂CO₃





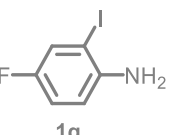
21b

Lösungsmittel, 120 °C, 15 h

Eintrag	Lösungsmittel	¹⁹ F-Ausbeute (%)
1	1,4-Dioxan	41
2	DMSO	3
3	DMF	9


Im Folgenden sollten auch verschiedene Lösungsmittelgemische von 1,4-Dioxan und DMF für die Synthese eingesetzt werden. Tabelle 3-87 ist zu entnehmen, dass mit einem Verhältnis von 2:1 von 1,4-Dioxan zu DMF die höchste Ausbeute von 45 % zu erreichen war. Dieses Lösungsmittelverhältnis ist somit als optimal zu betrachten.

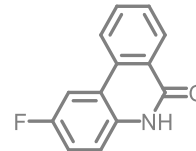
Tabelle 3-87: Experimentelle Details zur Optimierung des eingesetzten Lösungsmittelgemischs für die Darstellung des Phenanthridinons **21b** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).



1g

1.10 Äq. 2-(Ethoxycarbonyl)phenylboronsäure (**2n**),
 5.00 mol% Pd(dba)₂,
 10.0 mol% [tBu₃PH]BF₄,
 3.50 Äq. Cs₂CO₃





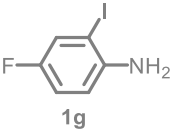
21b

Lösungsmittelgemisch, 120 °C, 15 h

Eintrag	Lösungsmittelgemisch (Verhältnis)	¹⁹ F-Ausbeute (%)
1	1,4-Dioxan/DMF (1:1)	30
2	1,4-Dioxan/DMF (2:1)	45
3	1,4-Dioxan/DMF (3:1)	31

Anschließend sollte zusätzlich der Einfluss der Temperatur auf die Reaktion untersucht werden. Tabelle 3-88 veranschaulicht, dass mit einer Reaktionstemperatur von 120 °C die höchste Ausbeute erzielt wurde.

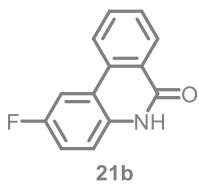
Tabelle 3-88: Experimentelle Details zur Optimierung der Reaktionstemperatur für die Darstellung des Phenanthridinons **21b** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).



1g

1.10 Äq. 2-(Ethoxycarbonyl)phenylboronsäure (**2n**),
 5.00 mol% Pd(dba)₂,
 10.0 mol% [^tBu₃PH]BF₄,
 3.50 Äq. Cs₂CO₃

1,4-Dioxan/DMF (2:1), **Temperatur**, 15 h

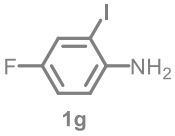


21b

Eintrag	Temperatur (°C)	¹⁹ F-Ausbeute (%)
1	80	14
2	100	3
3	120	45
4	140	15

Im Folgenden soll bei den bisher optimierten Bedingungen der Ligand [^tBu₃PH]BF₄ durch DTBPF ersetzt werden, da dieser, gemäß Tabelle 3-83, ebenfalls zur höchsten Ausbeute führte. Mit diesem Liganden war allerdings nur eine Ausbeute von 9 % erreichbar (Tabelle 3-89).

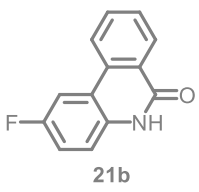
 Tabelle 3-89: Experimentelle Details zur Optimierung des eingesetzten Liganden für die Darstellung des Phenanthridinons **21b** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).



1g

1.10 Äq. 2-(Ethoxycarbonyl)phenylboronsäure (**2n**),
 5.00 mol% Pd(dba)₂,
 10.0 mol% **Ligand**,
 3.50 Äq. Cs₂CO₃

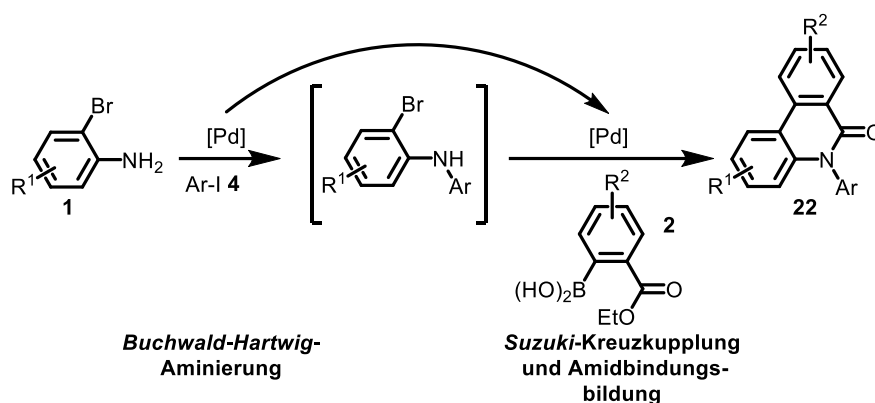
1,4-Dioxan/DMF (2:1), 120 °C, 15 h



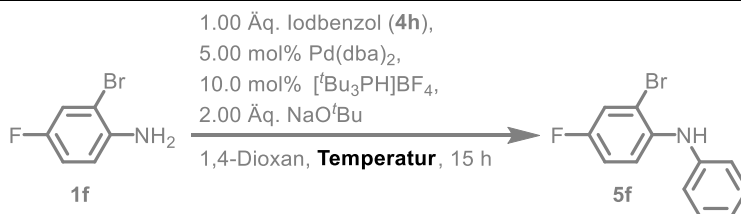
21b

Eintrag	Ligand	¹⁹ F-Ausbeute (%)
1	[^t Bu ₃ PH]BF ₄	45
2	DTBPF	9

Die anschließende *Buchwald-Hartwig*-Aminierung führte im Rahmen vorheriger Arbeiten nicht zum gewünschten Kupplungsprodukt,^[237] da das Zwischenprodukt mäßig in 1,4-Dioxan löslich ist und so möglicherweise nicht weiterreagieren konnte. Aus diesem Grund wurde parallel ein weiterer Ansatz verfolgt. Bei diesem Ansatz soll zuerst eine *Buchwald-Hartwig*-Aminierung am Anilinstickstoffatom stattfinden und anschließend die Cyclisierung, sodass eine Amidbindung entsteht (Lactamisierung) (Schema 3-79). Da Iodide reaktiver sind als Bromide sollte außerdem im ersten Schritt der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung von einem Aryliodid und einem Bromanilin ausgegangen werden, um die Homokupplung des Anilins zu unterbinden.^[333] Das Aryliodid ist zudem nur mit einem Äquivalent einzusetzen, um die Zweitsubstitution am Stickstoffatom zu verhindern. Die ¹⁹F-NMR-Spektroskopie soll hierbei ebenfalls zur Reaktionsverfolgung herangezogen werden, weshalb die Reaktion des fluorierten Anilins **1f** und Iodbenzol **4h** betrachtet wurde.

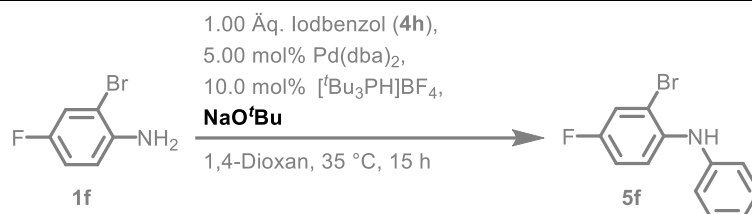

 Schema 3-79: Alternative MCR zur Darstellung von *N*-Arylphenanthridinonen **22**.

Mit den etablierten Bedingungen für die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung der *unsym-p*-bTAA **8** war keine Umsetzung zum gewünschten Intermediat **5f** möglich. Das Diarylamin **5f** ließ sich jedoch durch Senken der Temperatur auf 20 °C mit einer Ausbeute von 33 % isolieren, was im Folgenden eine Optimierung der Temperatur veranlasste. In Tabelle 3-81 sind die chemischen Verschiebungen der relevanten Verbindungen im ^{19}F -NMR-Spektrum gelistet. Gemäß Tabelle 3-90 lässt sich mit einer Temperatur von 35 °C die höchste ^{19}F -Ausbeute erzielen. Diese Temperatur wird somit für die nachfolgenden Optimierungen verwendet.

 Tabelle 3-90: Experimentelle Details zur Optimierung der Reaktionstemperatur für die Darstellung des Diarylamins **5f** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).


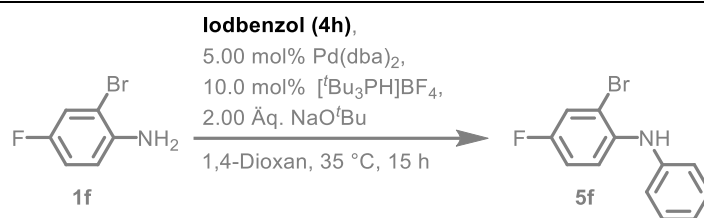
Eintrag	Temperatur (°C)	^{19}F -Ausbeute (%)
1	20	55
2	30	67
3	35	86
4	40	72
5	50	56
6	60	30

Die Substitution des Anilinstickstoffatoms ließ sich bei der vorangegangenen Optimierung der *p*-bTAA über die eingesetzte Menge von Natrium-*tert*-butoxid steuern.^[237] Aus diesem Grund wurde die benötigte Basenmenge für den ersten Reaktionsschritt optimiert (Tabelle 3-91). Mit den bisher eingesetzten 2.00 Äq. Natrium-*tert*-butoxid wurde jedoch weiterhin die höchste Ausbeute erreicht (Eintrag 2).

Tabelle 3-91: Experimentelle Details zur Optimierung der eingesetzten Menge an Natrium-*tert*-butoxid für die Darstellung des Diarylamins **5f** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).


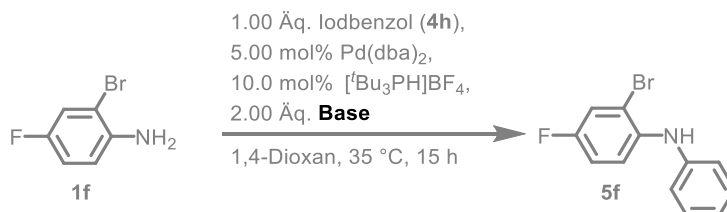
Eintrag	NaO ^t Bu Äq.	¹⁹ F-Ausbeute (%)
1	1.50	62
2	2.00	86
3	2.50	58

Im Mittelpunkt der nachfolgenden Optimierung stand dann die Variation der Menge des verwendeten Arylhalogenids (**4h**) (Tabelle 3-92). Tabelle 3-92 bestätigt, dass mit den bisher verwendeten 1.00 Äquivalenten von **4h** die höchste Ausbeute zu erzielen war (Eintrag 2).

 Tabelle 3-92: Experimentelle Details zur Optimierung der eingesetzten Menge des Arylhalogenids (**4h**) für die Darstellung des Diarylamins **5f** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).


Eintrag	Arylhalogenid 4h Äq.	¹⁹ F-Ausbeute (%)
1	1.10	74
2	1.00	86
3	0.90	64

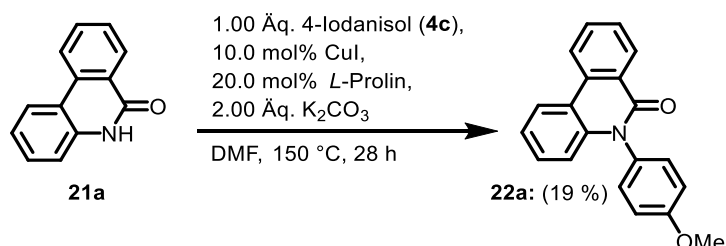
Bei der Deprotonierung handelt es sich bei der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung um einen wichtigen Schritt,^[158-159] weshalb im Fokus der weiteren Optimierung die Variation der verwendeten Base stand. Aus Tabelle 3-93 geht hervor, dass die zuvor verwendete Base Natrium-*tert*-butoxid zur höchsten Ausbeute führte.

 Tabelle 3-93: Experimentelle Details zur Optimierung der eingesetzten Base für die Darstellung des Diarylamins **5f** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).


Eintrag	Base	¹⁹ F-Ausbeute (%)
1	Na ₂ CO ₃	1
2	NaO ^t Bu	86
3	K ₂ CO ₃	1
4	KO ^t Bu	5
5	Cs ₂ CO ₃	10

Eine anschließende Verdopplung der Reaktionszeit steigerte die Ausbeute nicht. Die Reaktionsbedingungen wurden als optimal betrachtet, da eine Ausbeute von 86 % erreichbar war.

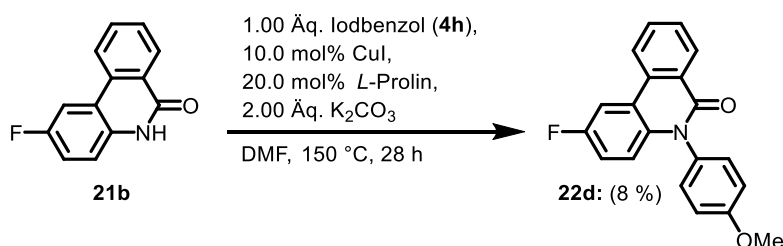
Die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung zum *N*-Arylphenanthridinon führte im Rahmen vorheriger Arbeiten nicht zum gewünschten Kupplungsprodukt, weshalb eine Kupferkatalyse durchgeführt wurde.^[237] Über die literaturbekannte *Ullmann*-Kupplung ließ sich schließlich das *N*-Arylphenanthridinon **16a** mit einer Ausbeute von 19 % darstellen (Schema 3-80).^[489]



Schema 3-80: Synthese von *N*-Arylphenanthridinon **22a** über die *Ullmann*-Kupplung.^[237]

Die Synthese von *N*-Arylphenanthridinon **22a** über eine MCR war im Rahmen vorheriger Arbeiten nicht zu realisieren und erforderte weitere Optimierungen.^[237]

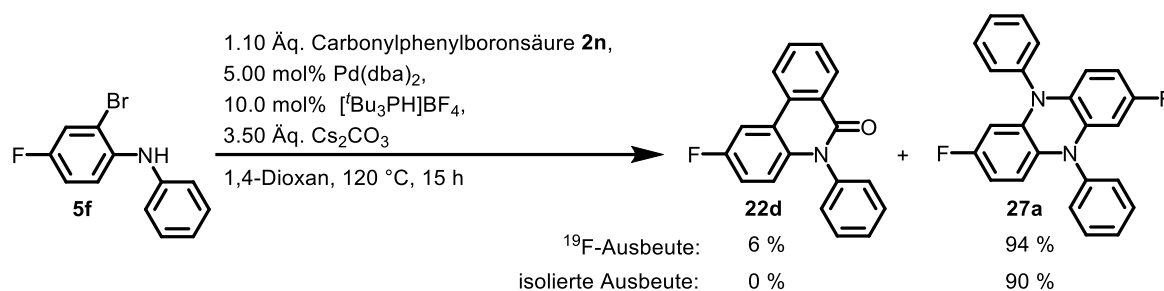
Für die Optimierung der Cyclisierung soll ebenfalls die ¹⁹F-NMR-Spektroskopie zur Reaktionsverfolgung herangezogen werden, weshalb die fluorierte Zielverbindung **22d** zunächst über die *Ullmann*-Kupplung dargestellt wurde (Schema 3-81). Bei dieser Kupplungsreaktion betrug die Ausbeute gemäß ¹⁹F-NMR 38 %. Die Zielverbindung **22d** ließ sich jedoch nur mit einer Ausbeute von 8 % isolieren. Dieser Ausbeuteverlust ist auf die Reinigung zurückzuführen, da beobachtet werden konnte, dass **22d** in den verwendeten Lösungsmitteln schlecht löslich ist. Es sollte daher auch die Reinigungsmethode angepasst werden.



Schema 3-81: Mögliche Synthese von *N*-Arylphenanthridinon **22d** über die *Ullmann*-Kupplung.^[237]

Mit den für die Lactamisierung zuvor optimierten Reaktionsbedingungen ließ sich die gewünschte Zielverbindung **22d** im ¹⁹F-NMR mit einer Ausbeute von 6 % nachweisen. Die Verbindung ließ sich aufgrund von Löslichkeitsproblemen jedoch nicht isolieren, stattdessen wurde das Dihydrophenazin **27a** mit einer isolierten Ausbeute von 90 % erhalten. Das Dihydrophenazin **27a** resultiert aus der Homokupplung des Diarylamins **5f** (Schema 3-82). Aus

Tabelle 3-81 sind die chemischen Verschiebungen der relevanten Verbindungen für die nachfolgende Optimierung im ^{19}F -NMR-Spektrum zu entnehmen.



Schema 3-82: *Suzuki*-Kupplung und Homokupplung des Diarylamins **5f**.

Im Folgenden sollte die benötigte Reaktionstemperatur optimiert werden, um die doppelte *Buchwald-Hartwig*-Aminierung und so die Bildung des Dihydrophenazinnebenprodukts **27a** zu unterbinden. Aus Tabelle 3-94 geht hervor, dass die Reaktion bei Temperaturen unter 80 °C nicht zum Zielprodukt **22d** führt. Bei höheren Temperaturen wird hingegen überwiegend das Nebenprodukt **27a** erhalten. Die Reaktion erfordert daher weitere Optimierungen. Aus diesem Grund wurde im Folgenden die verwendete Base optimiert und Cäsiumfluorid eingesetzt, da das Fluoridion eine hohe Boraffinität besitzt und somit die *Suzuki*-Kupplung begünstigt.^[386] Der Einsatz von Cäsiumfluorid führte jedoch zu einer Ausbeute von 2 % der Zielverbindung **22d** und das Nebenprodukt **27a** wurde mit einer Ausbeute von 84 % erhalten.

Tabelle 3-94: Experimentelle Details zur Optimierung der Reaktionstemperatur für die Darstellung des *N*-Arylphenanthridinons **22b** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).

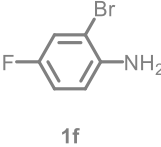
1.00 Äq. Iodobenzol (4h),
 5.00 mol% Pd(dba)₂,
 10.0 mol% [^tBu₃PH]BF₄,
 2.00 Äq. NaO^tBu,
 1,4-Dioxan, 35 °C, 15 h
 dann: 1.10 Äq. Carbonylphenylboronsäure **2n**,
 3.50 Äq. Cs₂CO₃,
 Temperatur, 15 h

Eintrag	Temperatur (°C)	^{19}F -Ausbeute <i>N</i> -Arylphenanthridinon 22b (%)	^{19}F -Ausbeute Dihydrophenazin 27a (%)
1	20	-	-
2	35	-	-
3	60	-	6
4	80	6	67
5	120	6	94

Im Folgenden wurde für den zweiten Schritt Wasser zum Reaktionsgemisch hinzugegeben, denn gemäß Literatur begünstigen geringe Mengen an Wasser die *Suzuki*-Kupplung.^[387] Zudem kann Wasser die in der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung verwendete Base Natrium-*tert*-butoxid in ein schwaches Hydroxid umwandeln,^[490] sodass sich möglicherweise die Reaktion zum Nebenprodukt **27a** unterbinden lässt. Gemäß Tabelle 3-95 kann mit einem Verhältnis von

1,4-Dioxan zu Wasser von 3:1 bei einer Temperatur von 120 °C die höchste Ausbeute von 40 % erzielt werden. Eine Temperatursenkung führt zu einer geringeren Ausbeute. Die Erhöhung bzw. Erniedrigung der Wassermenge reduziert ebenfalls die Ausbeute.

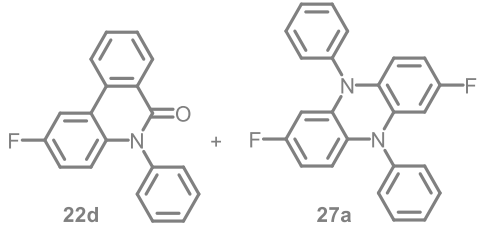
Tabelle 3-95: Experimentelle Details zur Optimierung der Wassermenge sowie der Reaktionstemperatur in der *Suzuki*-Kupplung für die Darstellung des *N*-Arylphenanthridinons **22d** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).



1f

1.00 Äq. Iodbenzol (**4h**),
 5.00 mol% Pd(dba)₂,
 10.0 mol% [^tBu₃PH]BF₄,
 2.00 Äq. NaO^tBu,
 1,4-Dioxan, 35 °C, 15 h

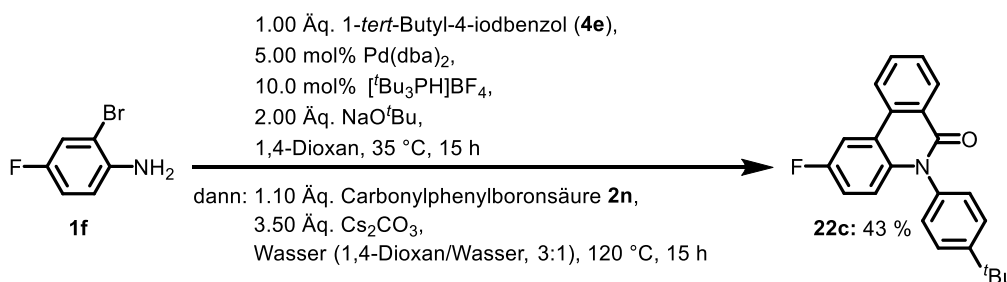
dann: 1.10 Äq. Carbonylphenylboronsäure **2n**,
 3.50 Äq. Cs₂CO₃,
Wasser, Temperatur, 15 h



22d + **27a**

Eintrag	Verhältnis Dioxan:Wasser	Temperatur	¹⁹ F-Ausbeute <i>N</i> -Arylphenanthridinon 16b (%)	¹⁹ F-Ausbeute Dihydrophenazin 27a (%)
1	3:1	80 °C	15	52
2	3:1	100 °C	6	30
3	2:1	120 °C	38	33
4	3:1	120 °C	40	30
5	4:1	120 °C	1	67
6	5:1	120 °C	3	32
7	1:1	120 °C	25	43

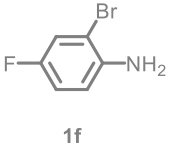
Da die Verbindung **22d** in 1,4-Dioxan sowie in dem für die ¹⁹F-NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel Chloroform-d weniger gut löslich ist, wurde die Verbindung **22c** synthetisiert, um die Löslichkeit durch einen *tert*-Butylrest zu verbessern (Schema 3-83). Verbindung **22c** konnte mit den bisher optimierten Reaktionsbedingungen mit einer Ausbeute von 43 % isoliert werden. Die ¹⁹F-NMR-Ausbeute von **22c** betrug 47 %.



Schema 3-83: MCR zur Darstellung von *N*-Arylphenanthridinonen **22c** mit den bisher optimierten Reaktionsbedingungen.

Im Folgenden sollte der Einfluss der Menge an Boronsäure **2n** untersucht werden. Gemäß Tabelle 3-96 wird die höchste Ausbeute mit den zuvor verwendenden 1.10 Äquivalenten an Boronsäure **2n** erreicht.

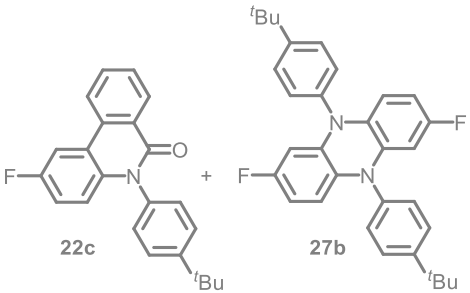
Tabelle 3-96: Experimentelle Details zur Optimierung der Menge an Boronsäure für die Darstellung des *N*-Arylphenanthridinons **22c** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).



1f

1.00 Äq. 1-*tert*-Butyl-4-iodbenzol (**4e**),
 5.00 mol% Pd(dba)₂,
 10.0 mol% [^tBu₃PH]BF₄,
 2.00 Äq. NaO^tBu,
 1,4-Dioxan, 35 °C, 15 h

dann: **Carbonylphenylboronsäure 2n**,
 3.50 Äq. Cs₂CO₃,
 1,4-Dioxan/Wasser (3:1), 120 °C, 15 h

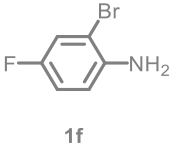


22c + **27b**

Eintrag	Äquivalente Boronsäure 2n	¹⁹ F-Ausbeute <i>N</i> -Arylphenanthridinon 22c (%)	¹⁹ F-Ausbeute Dihydrophenazin 27b (%)
1	1.10	47	31
2	2.00	20	29
3	2.50	20	30
4	3.00	8	14

Anschließend sollte zusätzlich der Einfluss der Base Cäsiumcarbonat untersucht werden. Mit 3.50 Äquivalenten Cäsiumcarbonat wird weiterhin die höchste Ausbeute erreicht (Tabelle 3-97).

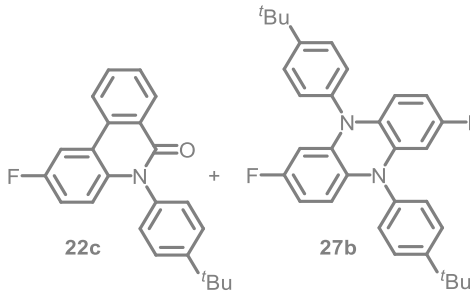
 Tabelle 3-97: Experimentelle Details zur Optimierung der Menge an Boronsäure für die Darstellung des *N*-Arylphenanthridinons **22c** (die besten Bedingungen mit der höchsten Ausbeute sind grau hervorgehoben).



1f

1.00 Äq. 1-*tert*-Butyl-4-iodbenzol (**4e**),
 5.00 mol% Pd(dba)₂,
 10.0 mol% [^tBu₃PH]BF₄,
 2.00 Äq. NaO^tBu,
 1,4-Dioxan, 35 °C, 15 h

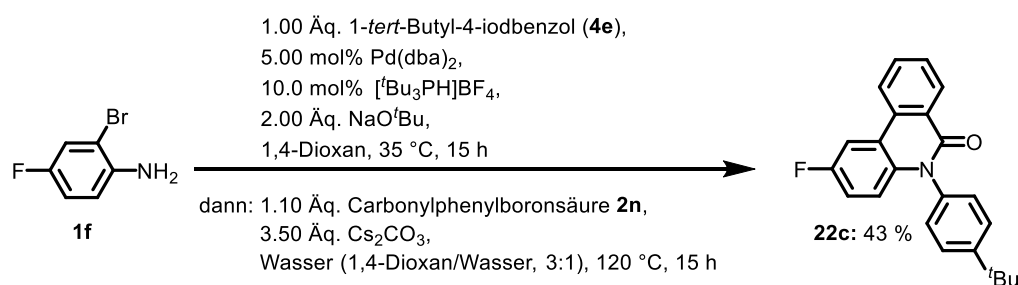
dann: 1.10 Äq. Carbonylphenylboronsäure **2n**,
Cs₂CO₃,
 1,4-Dioxan/Wasser (3:1), 120 °C, 15 h



22c + **27b**

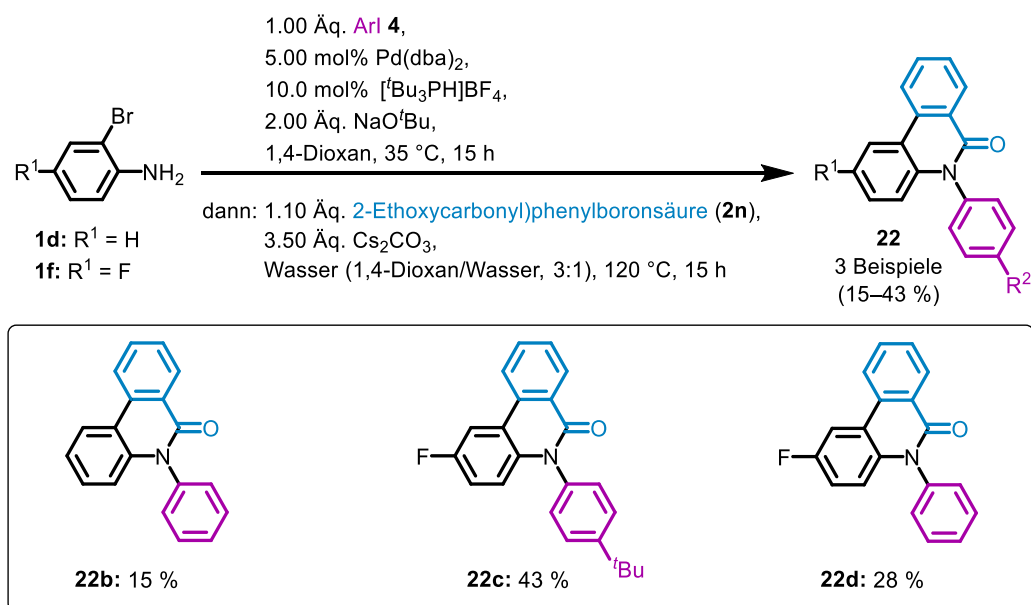
Eintrag	Äquivalente Cs ₂ CO ₃	¹⁹ F-Ausbeute <i>N</i> -Arylphenanthridinon 22c (%)	¹⁹ F-Ausbeute Dihydrophenazin 27b (%)
1	0	1	66
2	2.5	37	33
3	3.5	47	31
4	4.5	13	35

Die nachfolgende Reaktionsgleichung ist somit als optimal anzusehen (Schema 3-84). Die isolierte Ausbeute von **22c** beträgt 43 %, was einer Ausbeute von 75 % pro Bindungsbildung entspricht. Im Folgenden sollen über diese Syntheseroute neben weiteren Derivaten **22** auch *N*-Arylcrinasiadine **24** hergestellt werden. Die SBH-Sequenz für die Synthese von TAA **7–20** konnte erfolgreich zu einer *Buchwald-Hartwig*-Aminierungs-*Suzuki*-Kupplungs-Lactamisierungs-Sequenz (BHSL-Sequenz) modifiziert werden, sodass mit etwas veränderten Reaktionsbedingungen auch *N*-Arylphenanthridinone **22** zugänglich sind.


 Schema 3-84: Optimierte Reaktionsbedingungen für die Dreikomponentensynthese von *N*-Arylphenanthridinon **22c**.

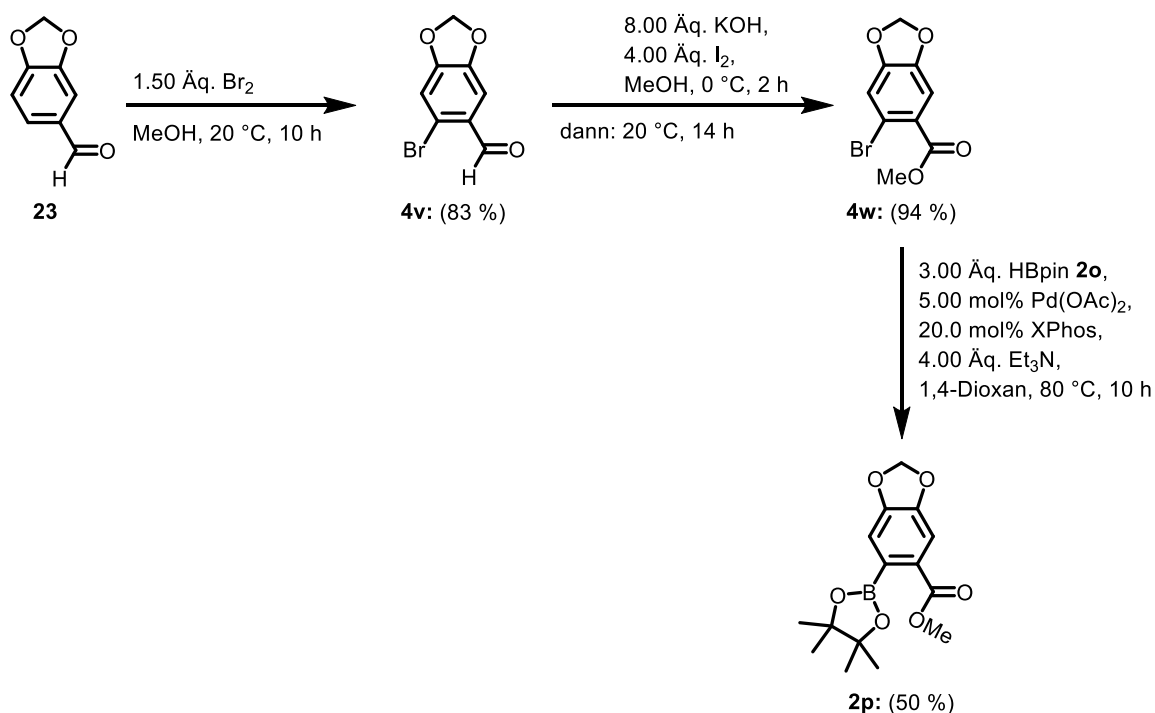
3.4.2.1.2 Dargestellte *N*-Arylphenanthridinone **22** und *N*-Arylcrinasiadine **24**

Die neuartige BHSL-Sequenz soll dafür verwendet werden, um nach dem Baukastenprinzip eine Substanzbibliothek an diversen *N*-Arylphenanthridinonen **22** zu erschließen. Mit den optimierten Reaktionsbedingungen ließen sich drei Derivate **22b–d** in Ausbeuten zwischen 15 und 43 % darstellen (Schema 3-85). Der Einbau eines Fluorrests sowie einer *tert*-Butylgruppe verbessern die Löslichkeit und führen folglich zu höheren Ausbeuten. In zukünftigen Arbeiten könnten beispielsweise Reste mit langkettigen Kohlenwasserstoffen in das System integriert werden, um die Löslichkeit der *N*-Arylphenanthridinone **22** weiter zu verbessern und dadurch die Ausbeute zu steigern.


 Schema 3-85: Dreikomponentenreaktion von *N*-Arylphenanthridinonen **22** mit verschiedenen Arylsubstituenten.

Wie im Kapitel 3.4.1 beschrieben, ist das Phenanthridinonengerüst zudem in verschiedenen Amaryllidaceae-Alkaloiden vorzufinden.^[458] Einige dieser Alkaloide, auch bezeichnet als Crinasiadine, verfügen über eine antiproliferative Wirkung gegenüber Krebszellen, weshalb ihre Darstellung und die von nichtnatürlichen Analoga Gegenstand von Forschungen ist.^[79, 460-462] Eine neuartige MCR könnte hier ebenfalls einen einfachen Weg zur schnellen Herstellung

von verschiedenen Crinasiadinen ermöglichen. Für diese Syntheserouten soll von den optimierten Reaktionsbedingungen der *N*-Arylphenanthridinonen **22** ausgegangen werden. Der für die angestrebte Dreikomponentensynthese benötigte (Hetero)arylboronsäureester **2p** ließ sich über die in Schema 3-86 gezeigte Syntheseroute ausgehend von Piperonal **23** erfolgreich darstellen. Die Bromierung von Piperonal mit elementarem Brom erfolgt ausschließlich an 6-Position, da zum einen der anellierte Dioxolring *para*-dirigierend ist und zum anderen das Brom-Kation am Carbonylsauerstoff koordinieren kann, was den Angriff in *ortho*-Position begünstigt.^[430, 491-492]



Schema 3-86: Synthese des (Hetero)arylboronsäureesters **2p** ausgehend von Piperonal **23**.

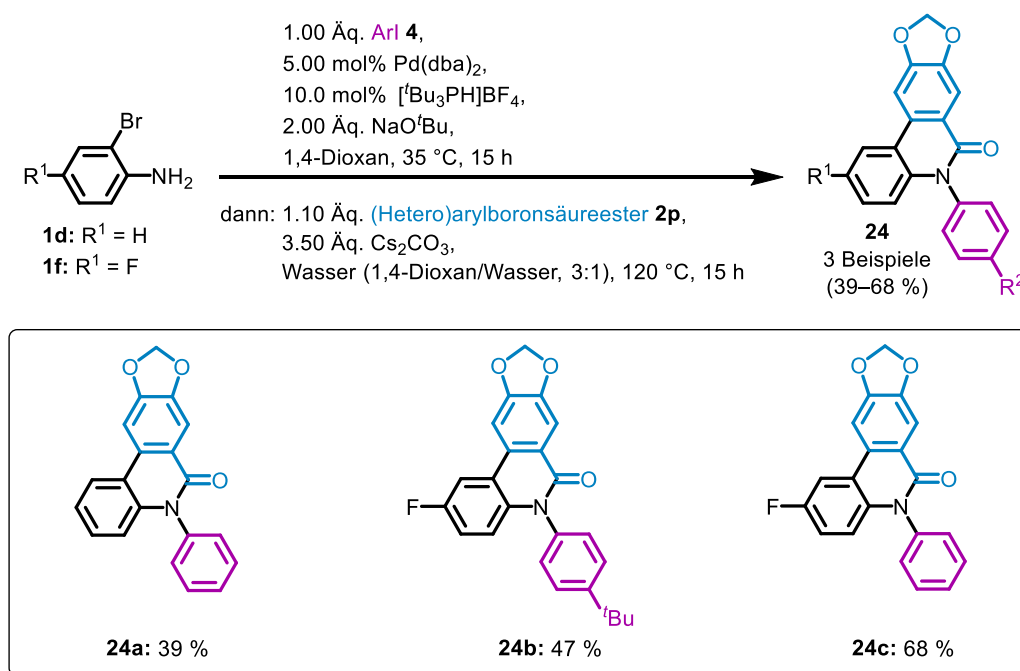
Der Aldehyd wurde zu einem Methyl ester funktionalisiert, um den nucleophilen Angriff des Anilinstickstoffatoms für die Cyclisierung und somit die Lactamisierung zu erleichtern. Durch die Gleichgewichtsreaktion des Aldehyds mit Methanol bildet sich ein Halbacetal. Gleichzeitig wird über die Reaktion von Iod mit Kaliumhydroxid eine hypoiodige Säure erzeugt und anschließend durch Kaliumhydroxid wieder deprotoniert. Das so entstehende Hypoiodit dehydriert das Halbacetal, sodass sich der Methyl ester **4w** bildet.^[493]

Für die *Suzuki*-Kupplung wird der stabile (Hetero)arylboronsäureester **2p** benötigt, welcher aus **4w** über die *Masuda*-Borylierung darstellbar ist. Bei dieser Synthese wird Pinakolboran **2o** als Edukt, Palladium(II)acetat als Katalysator, XPhos als Ligand und Triethylamin als Base eingesetzt.^[494] Der (Hetero)arylboronsäureester **2p** ließ sich schließlich mit einer Ausbeute von 50 % isolieren.

Der Boronsäureester **2p** konnte anschließend in der optimierten Dreikomponentenreaktion der *N*-Arylphenanthridinone **22** eingesetzt werden, sodass sich drei *N*-Arylcrinasiadine **24** mit

Ausbeuten zwischen 39 und 68 % darstellen ließen (Schema 3-87). Der Vergleich mit den Ausbeuten der *N*-Arylphenanthridinone **22** zeigt, dass der Einbau des 1,3-Benzodioxols eine Ausbeutesteigerung bedingt, was möglicherweise auf eine verbesserte Löslichkeit und Reinigung der *N*-Arylcrinasiadine **24** zurückzuführen ist. Die Fluorreste und die *tert*-Butylgruppe erhöhen ebenfalls die Ausbeute.

Im Folgenden sollen die Strukturen sowohl der *N*-Arylphenanthridinone **22b–d** als auch der *N*-Arylcrinasiadine **24a–c** aufgeklärt und die Eigenschaften untersucht werden.



Schema 3-87: Dreikomponentenreaktion von *N*-Arylcrinasiadinen **24** mit verschiedenen Arylsubstituenten.

3.4.2.2 Strukturaufklärung der *N*-Arylphenanthridinone **22** und *N*-Arylcrinasiadine **24**

Die Strukturen der dargestellten *N*-Arylphenanthridinone **22** und *N*-Arylcrinasiadine **24** ließen sich mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. HPLC mit nachgeschalteter hochaufgelöster Massenspektrometrie eindeutig charakterisieren. Alle Verbindungen **22** und **24** verfügen aufgrund des gemeinsamen Phenanthridinongrundgerüsts über ähnliche Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum, weshalb im Folgenden die minimalen Unterschiede erläutert werden. Zur Visualisierung der charakteristischen Signale sind die ¹H-NMR-Spektren von *N*-Arylphenanthridinon **22b** (**B**) und *N*-Arylcrinasiadin **24a** (**C**) in deuteriertem DMSO in Abbildung 3-308 dargestellt. In Abbildung 3-308 ist darüber hinaus zum Vergleich das ¹H-NMR-Spektrum von 6(5*H*)-Phenanthridinon **21a** (**A**) gezeigt, welches sich mithilfe der Literatur zuordnen ließ.^[495-496] Die

Atomnummerierung von **22b** und **24a** ist zur besseren Vergleichbarkeit in Analogie zu **21a** und somit nicht chronologisch.

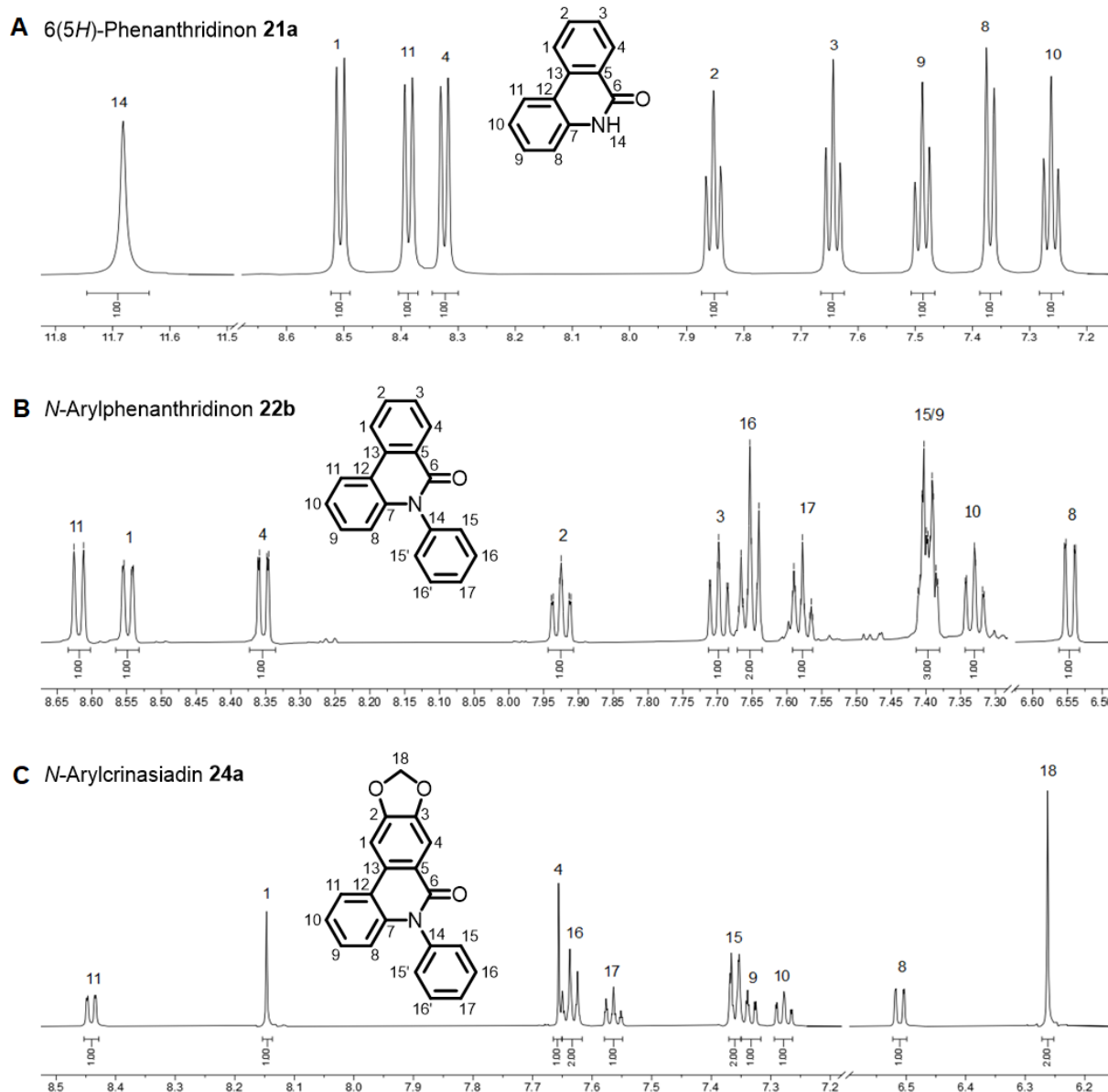
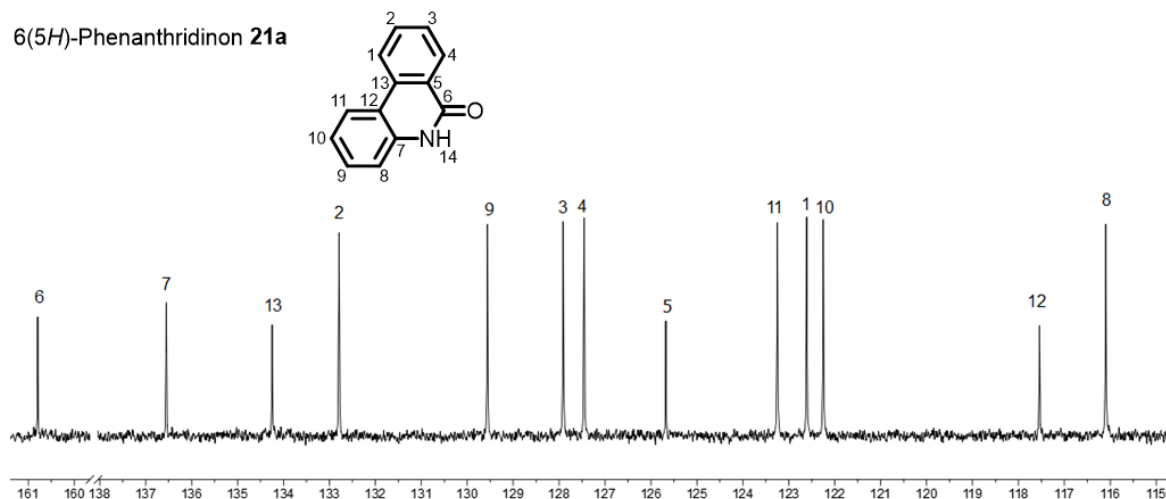
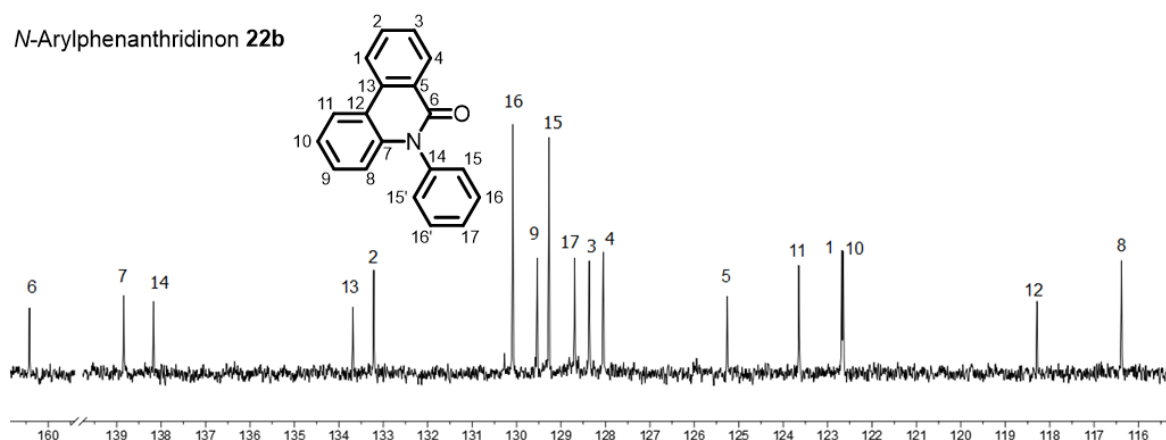
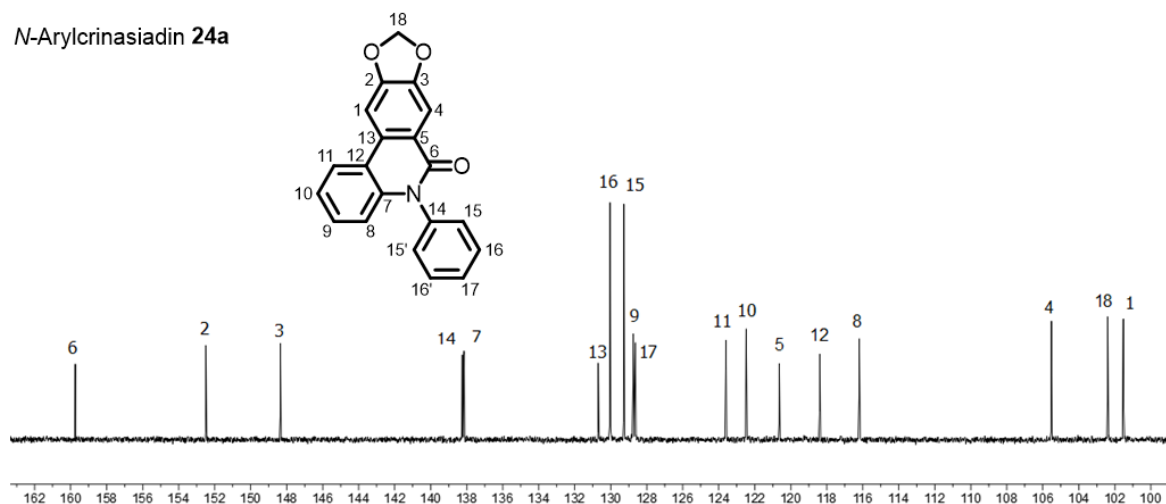


Abbildung 3-308: ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **21a** (A), **22b** (B) und **24a** (C) (DMSO- d_6 , 600 MHz, 293 K).

Für Verbindung **21a** ist das stark tieffeldverschobene Singulett bei δ 11.68 dem Proton H^{14} am Stickstoffatom zuzuordnen. Dieses Signal ist in den ^1H -NMR-Spektren von **22b** und **24a** aufgrund der *N*-Arylsubstitution nicht zu finden. Im Vergleich zu **21a** treten durch die *N*-Arylsubstitution drei neue Signale im Spektrum auf. Das neue Triplett im Spektrum von **22b** bei δ 7.58 lässt sich aufgrund der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz) mit den Wasserstoffkernen H^{16} und der $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz) mit den Wasserstoffkernen H^{15} dem Proton H^{17} zuweisen. Für das *N*-Arylcrinasiadin **24a** ist dieses Triplett bei δ 7.56 zu finden und es verfügt ebenfalls über eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz) mit den Wasserstoffkernen H^{16} und einer $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung ($^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz) mit den Wasserstoffkernen H^{15} . Für **22b** ist das Multipllett der

Protonen H¹⁵ bei δ 7.38-7.42 angesichts der Nähe zum Stickstoffatom hochfeldverschoben und fällt mit dem Signal des Protons H⁹ zusammen. Im Spektrum von **24a** fallen diese beiden Signale nicht zusammen, sodass für die Protonen H¹⁵ ein Multiplett bei δ 7.35-7.37 resultiert. Das andere neue Multiplett bei δ 7.63-7.67 (**22b**) bzw. δ 7.62-7.65 (**24a**) ist den Protonen H¹⁶ zuzusprechen. Das Signal des Protons H⁸ ist für **22b** und **24a** im Gegensatz zu **21a** durch die *N*-Arylsubstitution deutlich hochfeldverschoben und befindet sich bei δ 6.55 (**22b**) bzw. δ 6.26 (**24a**). Für das Signal des Protons H¹¹ bei δ 8.62 (**22b**) bzw. δ 8.44 (**24a**) bedingt die *N*-Arylsubstitution jedoch eine Tieffeldverschiebung. Für das Acetal **24a** sind Signale der Protonen H¹ und H⁴ aufgrund der Nähe zu den Sauerstoffatomen der Ethergruppen im Vergleich zu **21a** und **22b** hochfeldverschoben und erscheinen als Singulets bei δ 7.66 und δ 8.15. Dem Spektrum von **24a** sind für die Protonen H² und H³ keine Signale mehr zu entnehmen, da diese durch die zwei Ethergruppen substituiert wurden. Für die beiden Protonen H¹⁸ von **24a** am Kohlenstoffatom, an dem die zwei Ethergruppen gebunden sind, erscheint bei δ 6.26 ein Singulett.

Die ¹³C-NMR-Spektren von *N*-Arylphenanthridinon **22b** (**B**) und *N*-Arylcrinasiadin **24a** (**C**) in deuteriertem DMSO sind in Abbildung 3-309 gezeigt. In Abbildung 3-309 ist zudem das ¹³C-NMR-Spektrum von 6(5*H*)-Phenanthridinon **21a** gezeigt, welches mithilfe der Literatur zugeordnet werden konnte.^[495-496] Das stark tieffeldverschobene Signal in den ¹³C-NMR-Spektren von **22b** und **24a** bei δ 160.4 und δ 159.7 kann analog zu **21a** dem Signal des Kohlenstoffkerns der Carbonylgruppe C⁶ zugewiesen werden. Für die Verbindung **22b** lassen sich die Signale der Kohlenstoffkerne C¹⁻⁵ und C⁷⁻¹³ ebenfalls analog zu **21a** zuordnen. Das im Vergleich zu **21a** neue quartäre Kohlenstoffsignal bei δ 138.2 ist dem Kohlenstoffkern C¹⁴ von **22b** zuzuordnen. Dieses Signal ist genauso wie das Signal des Kohlenstoffkerns C⁷ aufgrund der Nähe zum Stickstoffatom tieffeldverschoben. Das Signale bei δ 129.3 mit einer höheren Intensität lässt sich wegen der chemischen Äquivalenz den Kohlenstoffkernen C¹⁵ von **22b** zuweisen, da das Signal aufgrund der Nähe zum Stickstoffatom tieffeldverschoben ist. Das Signal bei δ 138.2 mit einer ebenfalls höheren Intensität kann angesichts der chemischen Äquivalenz den Kohlenstoffkernen C¹⁶ von **22b** zugeordnet werden. Das übrige neue tertiäre Kohlenstoffsignal bei δ 128.7 ist schließlich dem Kohlenstoffkern C¹⁷ von **22b** zuzusprechen.

A 6(5*H*)-Phenanthridinon **21a**

B *N*-Arylphenanthridinon **22b**

C *N*-Arylcrinasiadin **24a**

 Abbildung 3-309: ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung **21a** (A), **22b** (B) und **24a** (C) (DMSO- d_6 , 150 MHz, 293 K).

Für die Verbindung **24a** lassen sich die Signale der Kohlenstoffkerne C^5 und C^{8-13} ebenfalls analog zu **21a** zuordnen und die Signale der Kohlenstoffkerne C^{15-17} analog zu **22b**. Die Signale der beiden quartären Kohlenstoffkerne C^7 und C^{14} fallen bei **24a** sehr nah zusammen, sodass die Zuordnung nur durch einen Vergleich mit dem fluorhaltigen *N*-Arylcrinasiadin **24c** möglich war. Für den Kohlenstoffkern C^7 von **24c** wird aufgrund der Nachbarschaft zum Fluorkern ein Dublett erwartet, somit ließ sich das Signal bei δ 138.1 dem Kohlenstoffkern C^7

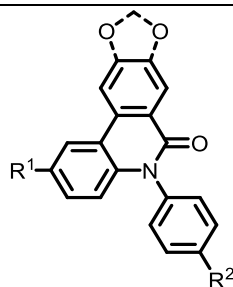
und das Signal bei δ 138.2 dem Kohlenstoffkern C¹⁴ von **24a** zuweisen. Im Gegensatz zu **21a** und **22b** erscheinen die Signale der Kohlenstoffkerne C² und C³ durch die Substitution der beiden Ethergruppen nun als quartäre Kohlenstoffsignale bei δ 152.5 und δ 148.4. Die Signale der tertiären Kohlenstoffkerne C¹ und C⁴ sind aufgrund der Nähe zu den Ethergruppen im Vergleich zu **21a** und **22b** deutlich hochfeldverschoben und befinden sich bei δ 101.5 und δ 105.5. Das neue Signal bei δ 102.4 lässt sich mithilfe des 135-DEPT-Spektrums als sekundäres Kohlenstoffsignal identifizieren und somit dem Kohlenstoffkern C¹⁸ zuweisen.

Darüber hinaus belegen EI-Spektren die zugehörige Struktur, da sich in den Spektren die entsprechenden Molpeaks sowie charakteristische Fragmente identifizieren lassen.

3.4.2.3 Photophysikalische Eigenschaften der *N*-Arylphenanthridinone **22** und *N*-Arylcrinasiadine **24**

Bei einigen literaturbekannte *N*-Arylphenanthridinone wurde zuvor eine duale Fluoreszenz beobachtet.^[63, 81] Dieses Phänomen wurde auf eine Konformationsänderung des *N*-Arylsubstituenten zurückgeführt, was sich durch Solvatochromie- und zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchen bestätigen ließ.^[63] Alternativ wurde ein *Anti-Kasha*-Verhalten diskutiert, das die Emission aus höheren angeregten Zuständen beinhaltet, was quantenchemische Berechnungen belegen.^[81] Die photophysikalischen Eigenschaften sowohl der synthetisierten *N*-Arylphenanthridinone **22** als auch der strukturverwandten *N*-Arylcrinasiadine **24** sollten daher mittels stationärer UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht werden. Neben den jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima ließen sich ebenfalls die damit verbundenen molaren Absorptionskoeffizienten ϵ , die *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ sowie die absolute Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F ermitteln. Die Messergebnisse sind in Tabelle 3-98 zusammengefasst.

Die Absorptionsspektren der *N*-Arylphenanthridinone **22** sind sehr ähnlich zum Absorptionsspektrum von 6(5*H*)-Phenanthridinon **21a** (Abbildung 3-310). Im kurzwelligen Bereich zeigt sich in Dichlormethan für die Verbindungen **22** ein intensives Maximum mit einer Schulter zwischen 232 und 237 nm. In Richtung der längeren Wellenlängen erscheint ein kleines Maximum zwischen 260 und 261 nm und eine Schulter zwischen 272 und 273 nm. Im langwelligen Bereich treten analog zu **21a** drei weitere Maxima zwischen $\lambda = 306 - 319$ nm, $\lambda = 322 - 331$ nm und $\lambda = 336 - 345$ nm auf, die auf die vibronische Feinstruktur desselben elektronischen Übergangs zurückzuführen sind.

Tabelle 3-98: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ mit absoluter Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) der *N*-Arylphenanthridinone **22** und *N*-Arylcrinasiadine **24**.


Verbindung	R ¹	R ²	Lösungsmittel	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em(l)}$ [nm] ^[b] (Φ_F) ^[c] / $\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[d]
22b	H	H	CH ₂ Cl ₂	232 (35300), 237 (35000), 260 (13200), 306 (7200), 322 (7300), 336 (5700)	372/2900, 524/10700
22c	F	^t Bu	CH ₂ Cl ₂	237 (34700), 261 (13000), 273 (sh, 8100), 319 (5400), 331 (7200), 345 (sh, 6100)	382 (0.01)/2800, 530/10100
22c	F	^t Bu	MeCN	243 (sh, 40700), 248 (44100), 255 (sh, 41900), 281 (sh, 14100), 291 (sh, 9400), 329 (sh, 8300), 348 (8400), 363 (sh, 7100)	376/2600, 579/10300
22d	F	H	CH ₂ Cl ₂	236 (41000), 260 (15100), 272 (sh, 9600), 314 (6100), 329 (8900), 343 (7400)	374/2400, 548/10900
24a	H	H	CH ₂ Cl ₂	249 (4800), 270 (15700), 286 (sh, 10900), 296 (sh, 9700), 311 (sh, 11500), 318 (11500), 339 (6600)	367/2100, 519/ 12200
24b	F	^t Bu	CH ₂ Cl ₂	249 (43400), 274 (13100), 287 (sh, 10500), 298 (sh, 8200), 317 (sh, 9700), 329 (10300), 346 (8000)	372 (0.02)/2000, 550/10700
24b	F	^t Bu	MeCN	247 (35600), 268 (35500), 292 (sh, 10200), 306 (sh, 8100), 316 (sh, 6700), 328 (sh, 8400), 345 (6400), 365 (6300)	372/2100, 562/9600
24c	F	H	CH ₂ Cl ₂	248 (16900), 273 (5200), 287 (4200), 299 (3400), 316 (sh, 3800), 329 (3900), 346 (5300)	371/2000, 543/10500

^[a] Aufgenommen bei $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen bei $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[c] Absolute Fluoreszenzquantenausbeute aufgenommen bei $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[d] $\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$.

Für die *N*-Arylcrinasiadine **24** ist im kurzwelligen Bereich hingegen ein charakteristisches Maximum zwischen 248 und 249 nm ohne eine Schulter zu beobachten (Abbildung 3-310). Dieses ist im Vergleich zu dem von **21a** und **22c** leicht bathochrom verschoben. Die nachfolgenden längerwelligen Maxima sind im Gegensatz zu denen von **21a** und **22b** ebenfalls leicht bathochrom verschoben. Die Lage der längstwelligen Absorptionsmaxima liegt jedoch in einer ähnlichen Größenordnung wie für **21a** bzw. **22** und befindet sich zwischen 336 und 346 nm. Das längstwellige Absorptionsmaximum sowohl der *N*-Arylphenanthridinone **22** als auch der *N*-Arylcrinasiadine **24** entspricht daher vermutlich dem HOMO→LUMO-Übergang, in Übereinstimmung mit der Literatur für Verbindung **21a**.^[63, 431]

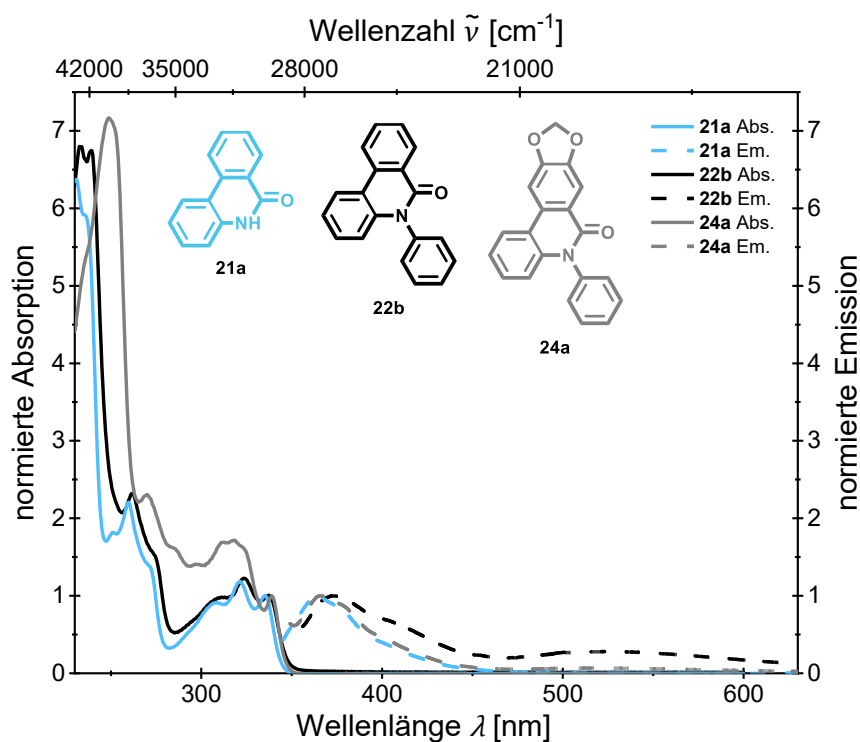


Abbildung 3-310: Normierte UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren von 6(5H)-Phenanthridinon **21a**, N-Phenylphenanthridinon **22b** und N-Phenylcrinasiadin **24a** (Absorptionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M (gestrichelte Linien)).

Des Weiteren sind die Absorptionsmaxima im längerwelligen Bereich der N-Arylphenanthridinone **22c-d** sowie der N-Arylcrinasiadine **24b-c** sehr ähnlich und im Gegensatz zu denen der Verbindungen **22b** und **24a** ohne einen Fluorrest in Position R¹ leicht bathochrom verschoben (Abbildung 3-311). Demzufolge lässt sich vermuten, dass der Substituent in Position R², anders als der in Position R¹, für die vorliegenden Derivate nur einen geringen Einfluss auf die Spektren nimmt. Zur weiteren Verallgemeinerung dieser Aussage wäre es in zukünftigen Arbeiten wünschenswert, weitere Beispiele mit verschiedenen Substituenten zu synthetisieren und zu analysieren. Es ist folglich anzunehmen, dass die Absorptionsbande mit der längsten Wellenlänge in erste Linie mit dem Phenanthridinonteil zusammenhängt.

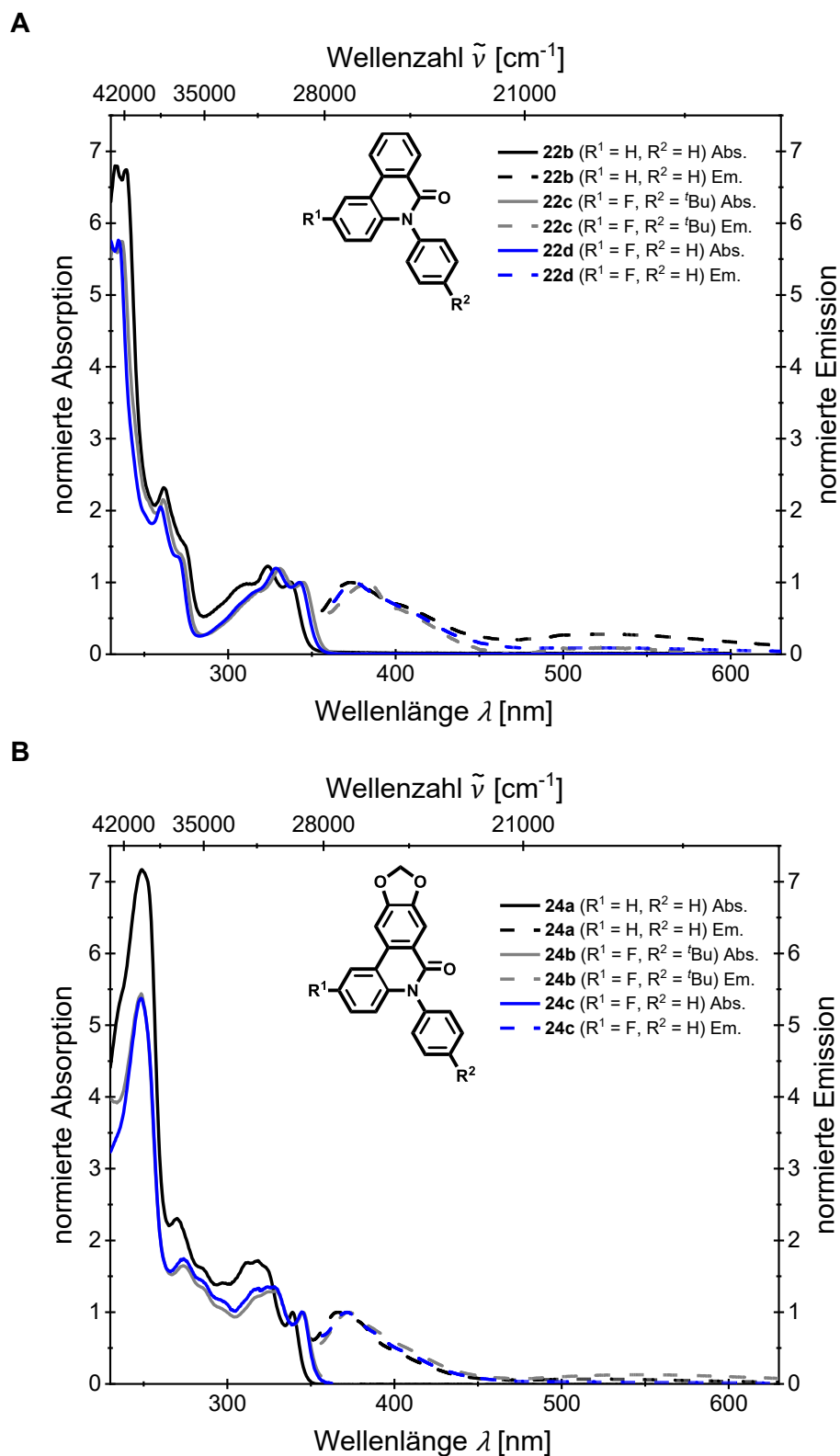


Abbildung 3-311: Normierte UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektrum (**A**) der *N*-Arylphenanthridinone **22** und (**B**) der *N*-Arylcrinasadiene **24** (Absorptionsspektren aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)).

Die Lösungsmittelpolarität beeinflusst die Lage der Absorptionsmaxima merklich, wie die bathochrome Verschiebung in Acetonitril veranschaulicht (Tabelle 3-98). Dies legt nahe, dass die Absorptionsbanden nicht ausschließlich auf einen lokal angeregten Zustand (*localized*

excitation band, LE-Bande) zurückzuführen sind, sondern möglicherweise auch teilweise Charge-Transfer (CT) -Charakter besitzen (Abbildung 3-312). Die Formen der Absorptionsbanden bleiben dabei weitgehend unverändert, was für einen strukturell ähnlichen elektronischen Übergang in beiden Lösungsmitteln spricht.

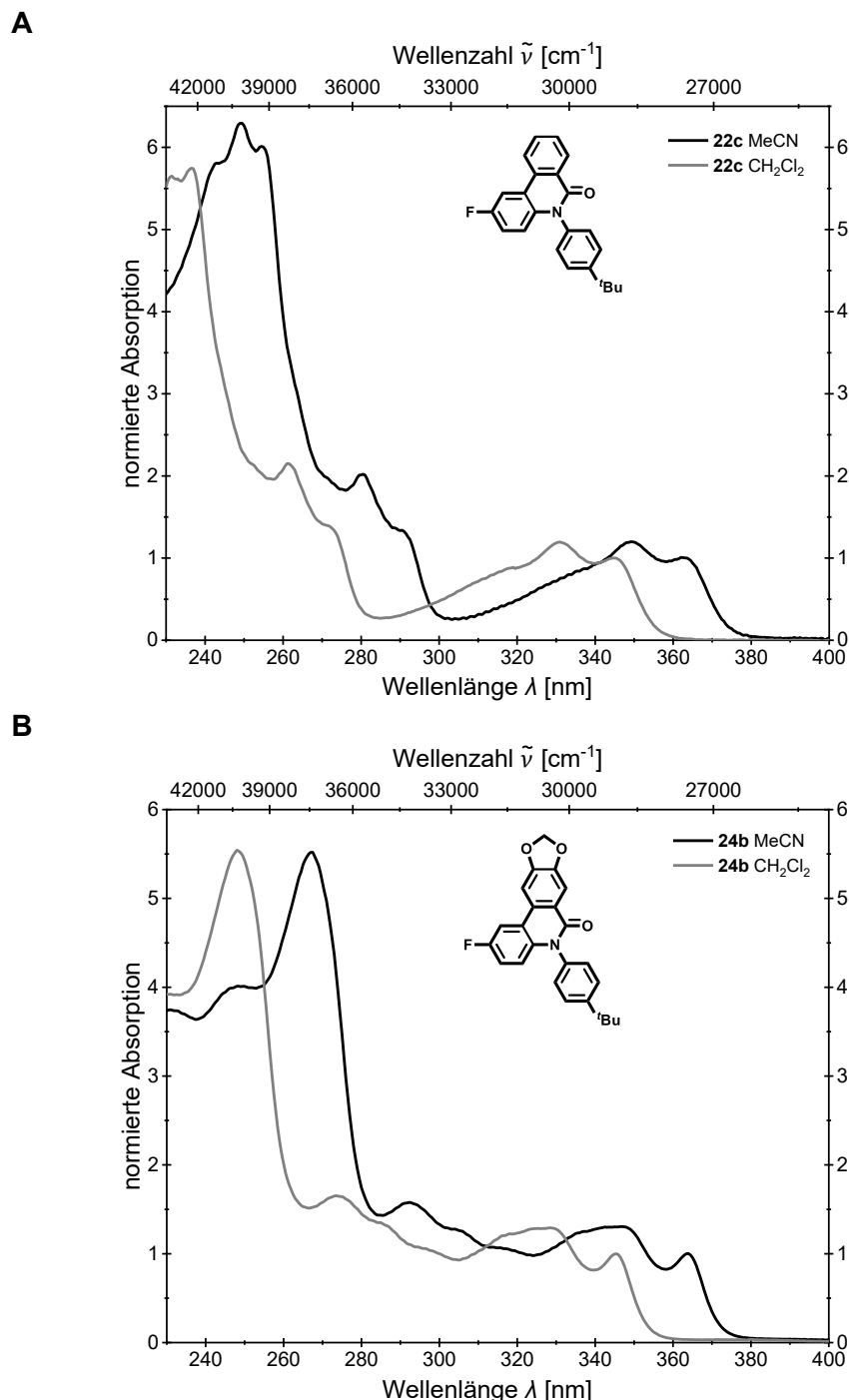


Abbildung 3-312: Normierte Absorptionsspektren **(A)** von *N*-Arylphenanthridinon **22c** und **(B)** von *N*-Arylcrinasiadin **24b** in Acetonitril und Dichlormethan im Vergleich ($T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$).

Die Emissionsspektren der Verbindungen **22** und **24** weisen zwei Emissionsmaxima auf, was auf eine duale Fluoreszenz hindeutet (Abbildung 3-313). Die kürzerwellige Emissionsbande liegt in unmittelbarer Nähe zur längstwelligen Absorptionsbande, was durch den geringen

Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}_s$ auf eine Emission aus einem LE-Band hinweist, da zwischen Grund- und angeregtem Zustand vermutlich nur eine geringe geometrische Änderung stattfindet. Die LE-Bande entspricht zudem in ihrer Form und Position etwa dem Emissionsmaximum von 6(5*H*)-Phenanthridinon **21a** (Abbildung 3-310).^[63, 431] Die Emission stammt daher wahrscheinlich aus dem Phenanthridinonkern.

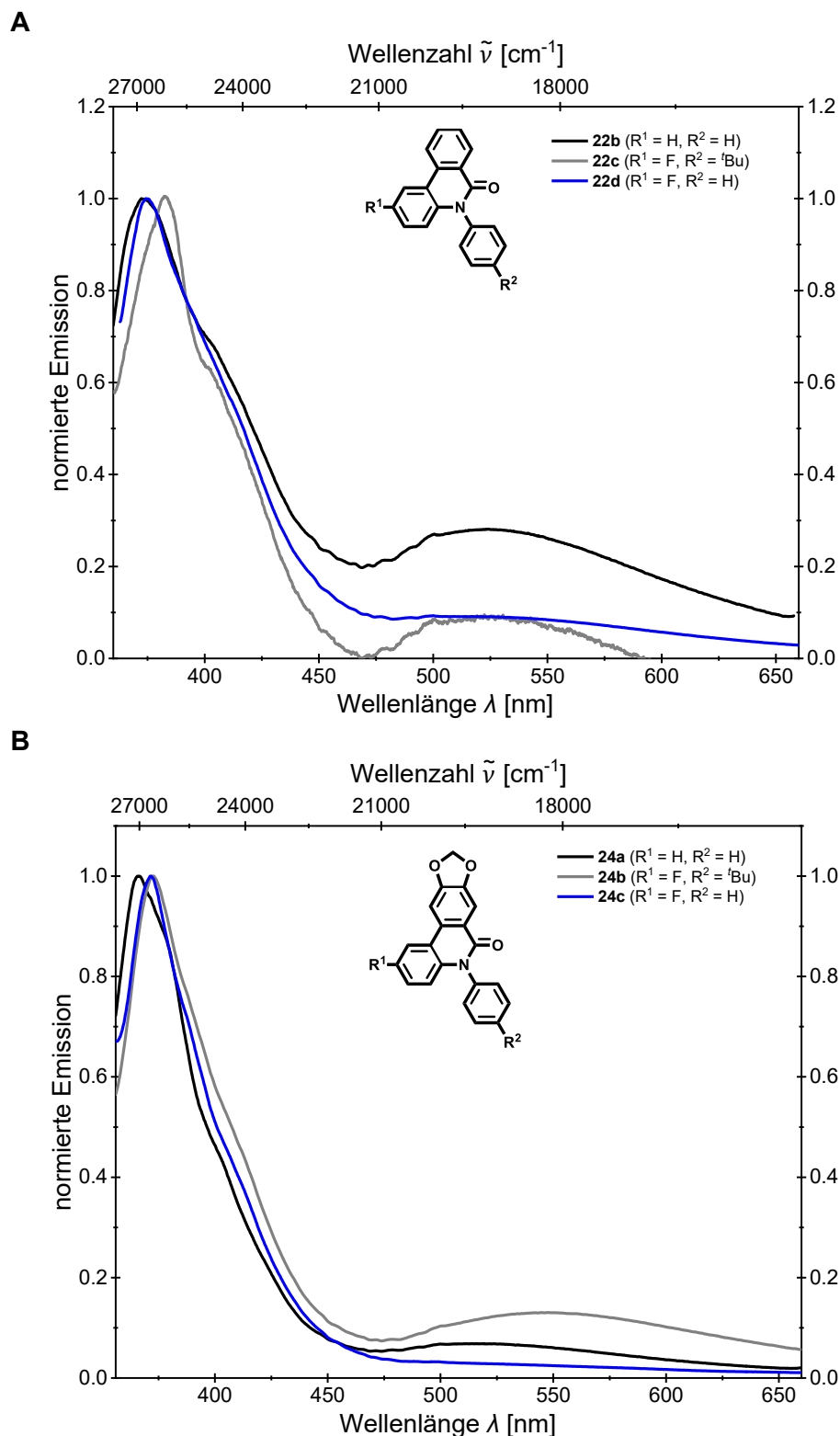


Abbildung 3-313: Normierte Emissionsspektren (A) der *N*-Arylphenanthridinone **22** und (B) der *N*-Arylcricinadiene **24** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$).

Das zweite Emissionsmaximum ist im Vergleich zur LE-Bande stark bathochrom verschoben. Dieses Maximum ist für die Verbindungen **22d** und **24c** mit einem Fluorrest an R¹ und keiner Substitution an R² nur schwach ausgeprägt. Die Untersuchungen der Emission von **22c** und **24b** in Dichlormethan und Acetonitril zeigen, dass die Intensität der längerwelligen Emissionsbande relativ zur LE-Bande in polarem Lösungsmittel zunimmt (Abbildung 3-314).

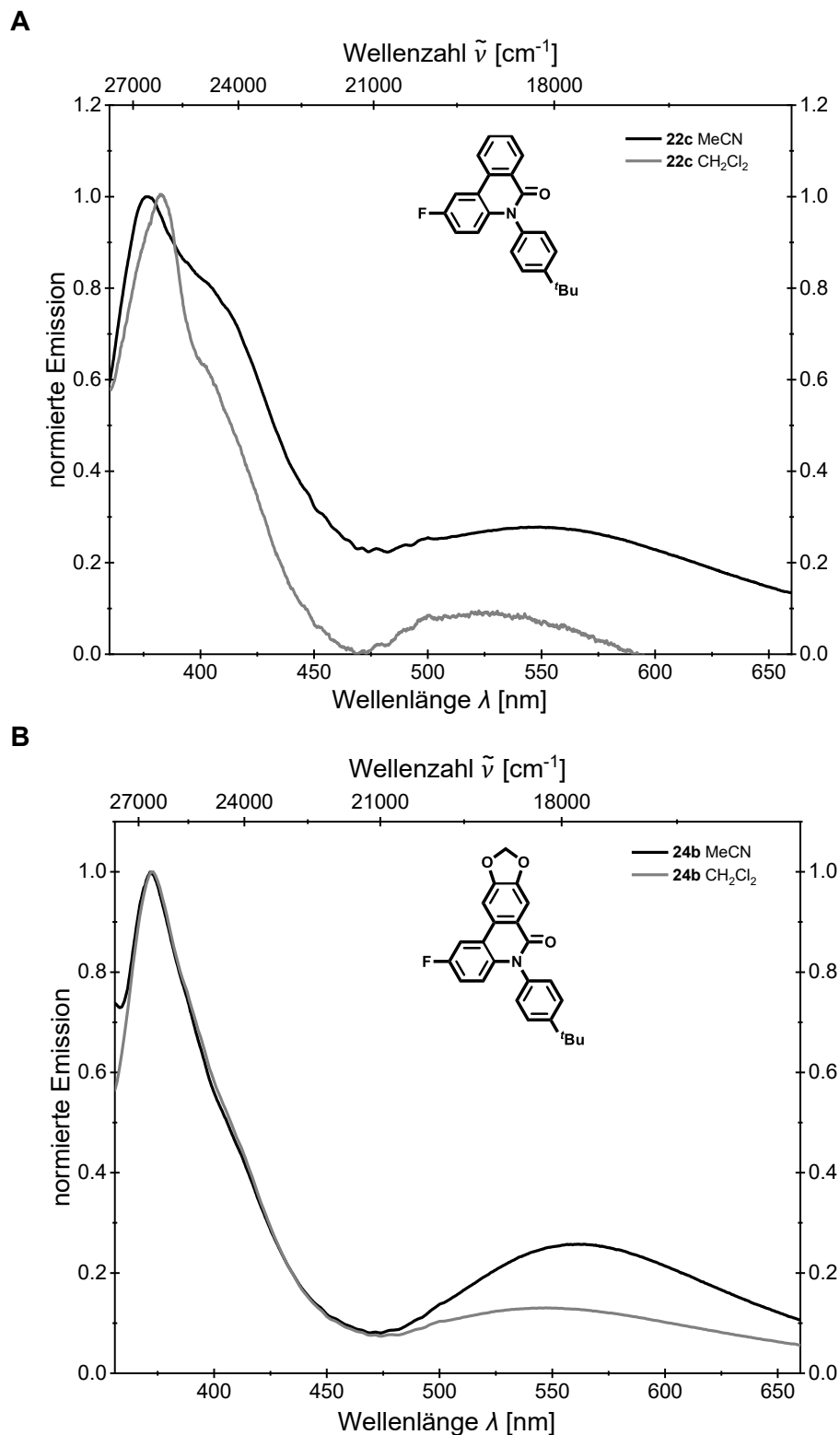


Abbildung 3-314: Normierte Emissionsspektren (A) von *N*-Arylphenanthridinone **22c** und (B) von *N*-Arylcrinasiadine **24b** in Acetonitril (schwarz) und Dichlormethan (grau) im Vergleich ($T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M).

Der LE-Übergang scheint wenig sensitiv gegenüber der Polarität des Lösungsmittels zu sein, da sich das Maximum in Acetonitril kaum verschiebt (Abbildung 3-314). Dies deutet auf einen $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang und eine geringe Ladungstrennung im angeregten Zustand hin. Das längerwellige Emissionsmaximum ist in Acetonitril im Vergleich zu Dichlormethan deutlich bathochrom verschoben. Dieses Emissionsmaximum ist daher wahrscheinlich eine CT-Bande, da polare Lösungsmittel die Ladungstrennung wirksamer stabilisieren können als unpolare.^[63] Die stärkere Stabilisierung des CT-Zustands in Acetonitril führt zu einer Absenkung der Energie des angeregten Zustands und somit zu einer Rotverschiebung der Emission. Die LE-Emission ist jedoch in beiden Lösungsmitteln weiterhin dominanter.

Die Lage der CT-Bande wird nicht durch eine veränderte Anregungswellenlänge beeinflusst, weshalb sie möglicherweise der Phosphoreszenz aus dem Triplett-Zustand zugeordnet werden könnte.^[350] Triplett-Zustände können aufgrund ihrer langen Lebenszeit durch molekularen Sauerstoff gelöscht werden. Ein deutlicher Anstieg der Emissionsintensität unter sauerstofffreien Bedingungen würde somit auf eine Beteiligung von Triplett-Zuständen hinweisen.^[350-351] Die entgasten und nicht-entgasten Emissionsspektren der Verbindungen **22c** und **24b** in Acetonitril unterscheiden sich jedoch kaum (Abbildung 3-315), weshalb die Zuordnung einer der beiden Emissionsbanden als Phosphoreszenzbande vermutlich ausgeschlossen werden kann. Es ist daher anzunehmen, dass eine der Banden entweder aus einem höher angeregten Zustand (Anti-Kasha-Regel)^[81] oder aus einem Konformationswechsel^[63] im ersten angeregten Zustand resultiert. Aus diesem Grund sollen im nachfolgenden Kapitel 3.4.2.4 quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden, um die zugrunde liegende elektronische Struktur der *N*-Arylphenanthridinone **22** und *N*-Arylcrinasiadine **24** detaillierter analysieren zu können.

Der Vergleich mit den Emissionsspektren der *N*-Alkylphenanthridinone **25**, *N*-Alkylcrinasiadine **26** sowie des 6(5*H*)-Phenanthridinons **21a** (vgl. Kapitel 3.4.3.3) legt die Vermutung nahe, dass die Anwesenheit einer Arylgruppe am Stickstoffatom für das Auftreten der dualen Emission essenziell ist, da sich nur bei den Verbindungen **22** und **24** sowohl eine LE-Bande als auch eine CT-Bande beobachten lässt. Darüber hinaus übt die Art des Substituenten an den Positionen R¹ und R² einen Einfluss auf das Verhältnis der LE- zur CT-Bande aus. Die CT-Emission erhöht sich für die vorliegenden Beispiele relativ zur LE-Bande, wenn die Position R¹ einen elektronenziehenden Substituenten und die Position R² einen elektronenschiebenden Substituenten trägt. *A. Demeter et al.* beobachteten ein vergleichbares Verhalten. Eine Trifluormethylgruppe in Position R² unterdrückt die CT-Emission weitgehend, während ein Methoxysubstituent deren Intensität deutlich erhöht.^[63] Dies stützt zusätzlich die Hypothese einer Population des Phenanthridinonkerns im angeregten Zustand, die im Folgenden einer genaueren quantenchemischen Analyse bedarf. Für allgemeinere Aussagen über den Einfluss der Substituenten auf die gesamte

Substanzklasse der Phenanthridinone sollte zudem die Untersuchung weiterer Derivate mit unterschiedlichen Substituenten zukünftig angeschlossen werden. Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F ließ sich nur für die Verbindungen **22c** und **24b** eindeutig mit 1 % bzw. 2 % bestimmen, da die anderen Verbindungen zu gering emittieren. Bei Raumtemperatur gilt unter anderem das ISC zum Triplettzustand als dominierender Deaktivierungsprozess des angeregten S_1 -Zustands von Phenanthridinonen, was die sehr geringe Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_F erklärt.^[63]

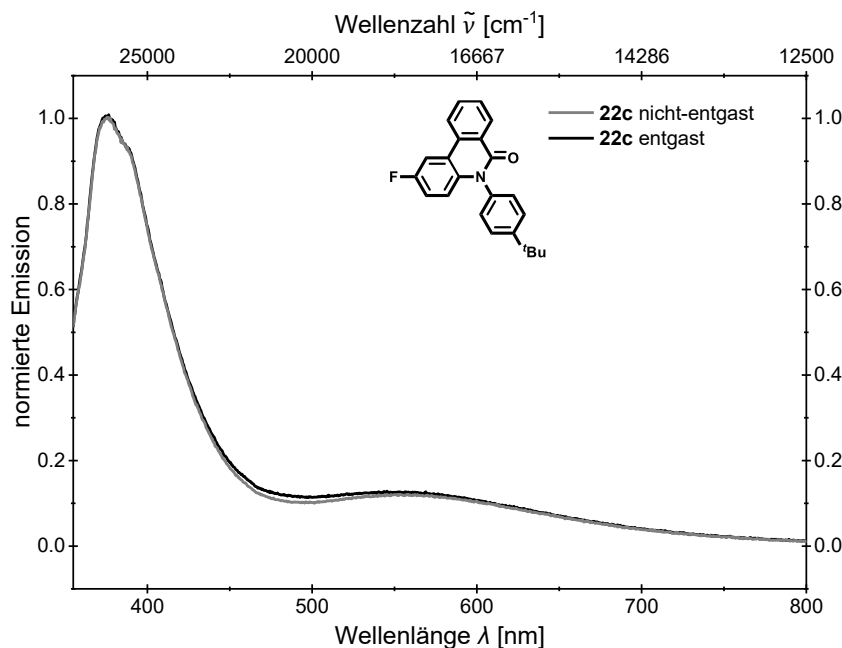
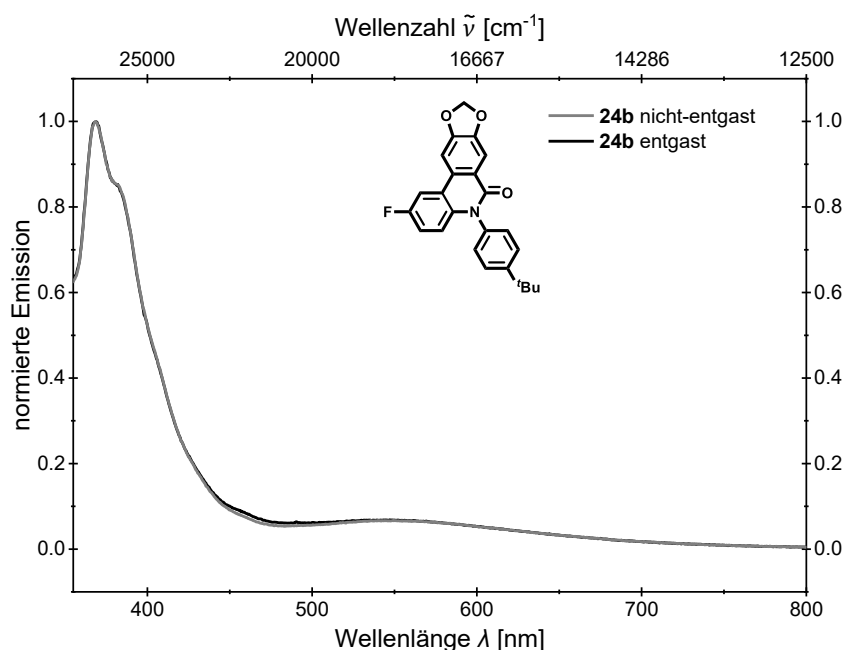
A

B


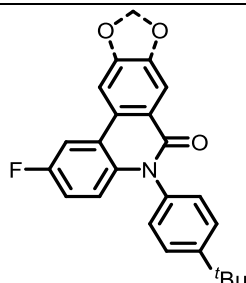
Abbildung 3-315: Normierte Emissionsspektren **(A)** von *N*-Arylphenanthridinone **22c** und **(B)** von *N*-Arylcrinasiadine **24b** in nicht-entgasten (grau) und entgasten (schwarz) Acetonitril im Vergleich ($T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$).

3.4.2.4 Quantenchemische Betrachtung der *N*-Arylphenanthridinone **22** und *N*-Arylcrinasiadine **24**

Für einen tiefergehenden Einblick in die elektronische Struktur der *N*-Arylphenanthridinone **22** und *N*-Arylcrinasiadine **24** wurden TD-DFT-Rechnungen mit Gaussian 16^[355] exemplarisch für die Verbindungen **22c** und **24b** durchgeführt. In Analogie zur Literatur wurde für die quantenchemische Betrachtung der Phenanthridinonanaloga das B3LYP^[497-498]-Funktional und der *Pople*-Basissatz 6-31G*^[358] verwendet.^[81] Alle Minimalstrukturen ließen sich eindeutig durch analytische Frequenzanalyse (NImag=0) bestätigen. Basierend auf den Absorptions- und Emissionseigenschaften in Lösung wurde für die quantenchemischen Berechnungen das PCM mit Dichlormethan oder Acetonitril als Dielektrikum verwendet.^[359] Die berechneten Absorptions- und Emissionsenergien stimmen für die ausgewählten Beispiele im Lösungsmittel Dichlormethan quantitativ gut mit den experimentellen Daten überein, mit lediglich geringer Über- oder Unterschätzung der Energieniveaus (Tabelle 3-99). Für das Lösungsmittel Acetonitril weichen die berechneten Absorptionsenergien hingegen deutlicher von den experimentellen Daten ab, obwohl der Spektrenverlauf gut reproduziert wird. Zudem wird der experimentell beobachtete Trend einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima mit steigender Lösungsmittelpolarität von den quantenchemischen Berechnungen nicht wiedergegeben, da diese nur geringe Unterschiede in den berechneten Übergangsenergien in verschiedenen Lösungsmitteln vorweisen. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei der längstwelligigen Emissionsbande, die experimentell mit zunehmender Lösungsmittelpolarität ebenfalls eine bathochrome Verschiebung aufweist, welche in den quantenchemischen Daten jedoch nicht adäquat abgebildet wird. Aufgrund der besseren Vergleichbarkeit mit den Daten in Dichlormethan wurde die gewählte Berechnungsmethode auch für Acetonitril weiterhin beibehalten. Für zukünftige Arbeiten erscheint es jedoch sinnvoll, Basissatz und Funktional gezielter an die strukturellen Eigenschaften der *N*-Arylphenanthridinone **22** und *N*-Arylcrinasiadine **24** in Acetonitril anzupassen. Das von *S. K. Ganegamage et al.* verwendete Funktional wurde im Rahmen dieser Arbeit versuchsweise durch das CAM-B3LYP^[390]-Funktional (*Coulomb-Attenuating-Method*-B3LYP-Funktional) ersetzt, da dieses eine realistischere Beschreibung elektronischer Wechselwirkungen über größere Distanzen ermöglichen soll.^[81] Da das zweite Emissionsmaximum vermutlich einen CT-Charakter besitzt, erscheint dieses Funktional aufgrund seiner besseren Abbildung langreichweitiger Coulomb-Wechselwirkungen als geeigneter.^[390] Mit diesem Funktional ließen sich jedoch weder die experimentellen Absorptions- noch die Emissionsenergien zufriedenstellend reproduzieren, da sie deutlich überschätzt wurden. Dies weist auf eine begrenzte Eignung von CAM-B3LYP^[390] für die vorliegenden Systeme hin. Für zukünftige Arbeiten bietet sich alternativ auch der Einsatz des ω b97XD^[391]-Funktionals an, da es aufgrund langreichweitig korrigierter

Austauschwechselwirkung sowie der expliziten Berücksichtigung dispersiver Kräfte eine realistischere Beschreibung elektronischer Delokalisierung und Fernwechselwirkungen erlaubt und somit geeignet sein könnte, den CT-Charakter adäquat abzubilden.^[391]

Tabelle 3-99: TD-DFT-Berechnungen zu den UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmaxima der *N*-Arylphenanthridinone **22** und *N*-Arylcrinasidiane **24** (Gaussian 16, B3LYP/6-31G*, PCM CH₂Cl₂ oder MeCN).



Verbindung	LM	$\lambda_{max, Abs(exp)}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max, Abs(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag	$\lambda_{max, Em(exp)}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{max, Em(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag
22c	CH ₂ Cl ₂	237 (34700)	229 (0.0247) HOMO-3 → LUMO+1 (70 %)	382	405 (0.3277) HOMO → LUMO (95 %)
			231 (0.3859) HOMO → LUMO+4 (49 %)		
			235 (0.2417) HOMO-4 → LUMO (41 %)		
			248 (0.0256) HOMO-3 → LUMO (88 %)		
			256 (0.1342) HOMO-1 → LUMO+1 (47 %)		
	MeCN	242 (sh, 40700)	229 (0.0234) HOMO-3 → LUMO+1 (67 %)	376	402 (0.3551) HOMO → LUMO (96 %)
			230 (0.0145) HHOMO-2 → LUMO+3 (33 %)		
			231 (0.3613) HOMO → LUMO+4 (52 %)		
			234 (0.2317) HOMO-4 → LUMO (44 %)		
			247 (0.0240) HOMO-3 → LUMO (89 %)		
MeCN	255 (sh, 41900)	247 (0.0240) HOMO-3 → LUMO (89 %)	579	581 (0.1154) HOMO → LUMO (99 %)	
		255 (0.1281) HOMO-1 → LUMO+1 (45 %)			
		269 (0.0458) HOMO-1 → LUMO (70 %)			
		291 (0.0291) HOMO → LUMO+1 (90 %)			
		315 (0.2213) HOMO → LUMO (93 %)			
MeCN	281 (sh, 14100)	291 (0.0291) HOMO → LUMO+1 (90 %)	579	581 (0.1154) HOMO → LUMO (99 %)	
		329 (sh, 8300)			
		348 (8400)			
		363 (sh, 7100)			
		363 (sh, 7100)			

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁷ M.

Tabelle 3-99 (Fortsetzung): TD-DFT-Berechnungen zu den UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmaxima der *N*-Arylphenanthridinone **22** und *N*-Arylcrinasiadine **24** (Gaussian 16, B3LYP/6-31G*, PCM CH₂Cl₂ oder MeCN).

Verbindung	LM	$\lambda_{max, Abs(exp)}$ [nm] [ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]] ^[a]	$\lambda_{max, Abs(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag	$\lambda_{max, Em(exp)}$ [nm] ^[b]	$\lambda_{max, Em(ber)}$ [nm] (Oszillatorstärke <i>f</i>), dominantester Beitrag		
24b	CH ₂ Cl ₂	249 (43400)	241 (0.1814) HOMO → LUMO+4 (53 %)	372	386 (0.3533) HOMO → LUMO (96 %)		
		274 (13100)	247 (0.5248) HOMO-3 → LUMO (44 %)				
		287 (sh, 10500)	251 (0.0154) HOMO → LUMO+3 (84 %)				
			268 (0.1603) HOMO → LUMO (77 %)				
		298 (sh, 8200)	286 (0.1849) HOMO-1 → LUMO (49 %)	550	563 (0.1417) HOMO → LUMO (99 %)		
		317 (sh, 9700)	301 (0.0114) HOMO → LUMO+1 (51 %)				
		329 (10300)	319 (0.2547) HOMO → LUMO (89 %)				
		346 (8000)					
		24b	MeCN	247 (35600)	240 (0.1810) HOMO → LUMO+4 (54 %)	372	387 (0.3838) HOMO → LUMO (93 %)
				268 (35500)	244 (0.0692) HOMO-4 → LUMO (94 %)		
247 (0.5180) HOMO-3 → LUMO (43 %)							
292 (sh, 10200)	251 (0.0180) HOMO → LUMO+3 (83 %)			562	556 (0.1549) HOMO → LUMO (99 %)		
306 (sh, 8100)	268 (0.1515) HOMO-1 → LUMO+1 (76 %)						
	286 (0.1890) HOMO-1 → LUMO (47 %)						
316 (sh, 6700)							
328 (sh, 8400)	318 (0.2358) HOMO → LUMO (89 %)						
345 (6400)							
365 (6300)							

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁵ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, *c* = 10⁻⁷ M.

Die Verläufe der Absorptionsspektren der *N*-Arylphenanthridinone **22** und der strukturverwandten *N*-Arylcrinasiadine **24** in verschiedenen Lösungsmitteln sind sehr ähnlich, weshalb nur das berechnete Absorptionsspektrum des *N*-Arylphenanthridinons **22c** in Dichlormethan detailliert betrachtet wird (Abbildung 3-316, **A**). Die Balken in Abbildung 3-316 (**A**) repräsentieren die berechneten Oszillatorstärken der Übergänge und illustrieren, dass die längstwellige Absorptionsbande hauptsächlich vom HOMO→LUMO-Übergang dominiert wird. Die im berechneten Spektrum sichtbaren Übergänge überlagern sowohl im länger- als auch im kürzerwelligen Bereich zu breiten Banden. Im experimentellen Spektrum erscheinen diese als schwach ausgeprägte Schultern, was auf die Überlagerung mehrerer Übergänge hinweist.

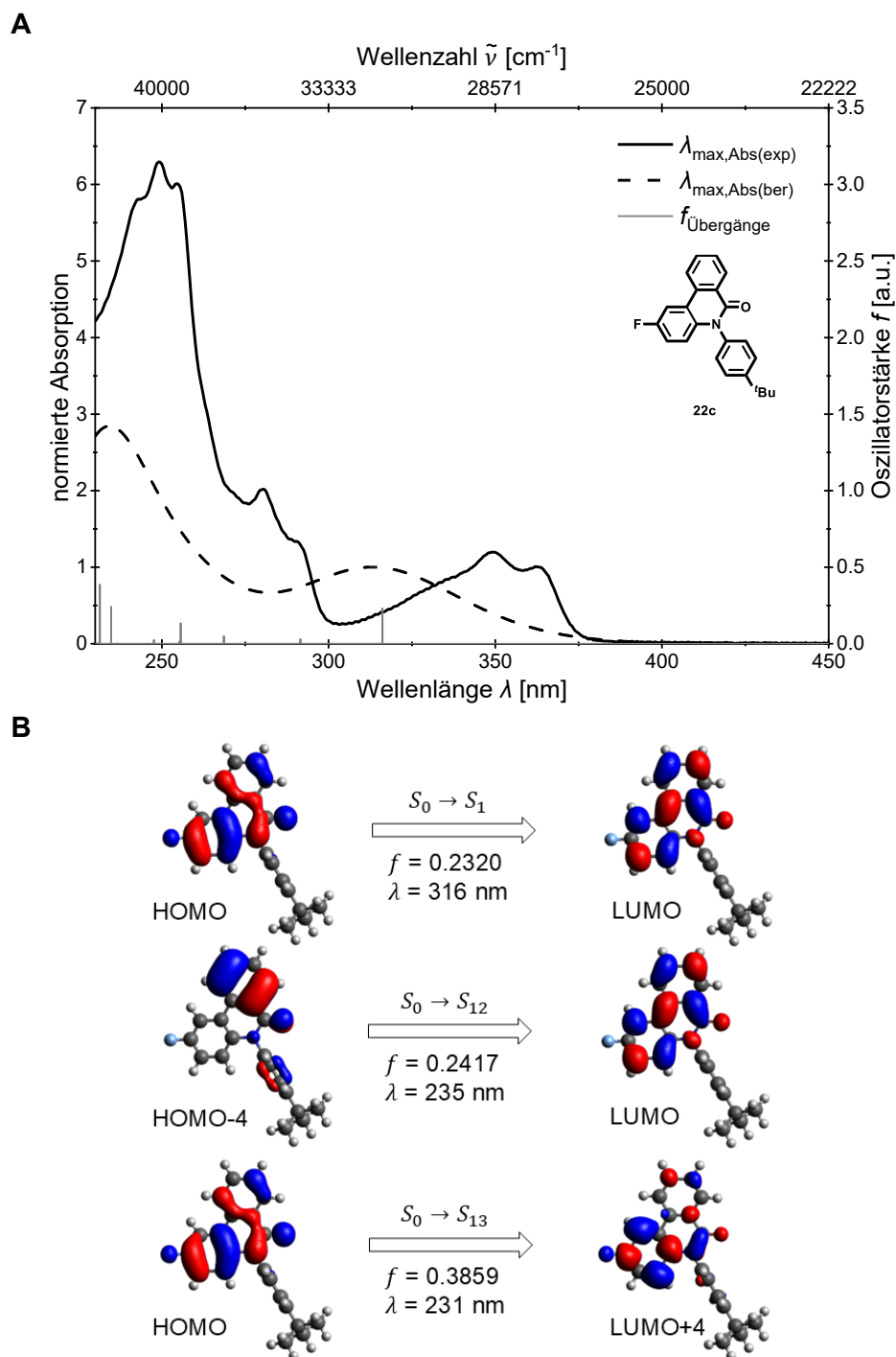


Abbildung 3-316: **(A)** Vergleich des berechneten (Gaussian 16, B3LYP/6-31G*, PCM CH_2Cl_2) und experimentell bestimmten (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$) UV/Vis-Spektrums von *N*-Arylphenanthridinon **22c** mit den berechneten Oszillatorstärken als Balken. **(B)** Berechnete Molekülorbitale (Gaussian 16, B3LYP/6-31G*, PCM CH_2Cl_2 , Isoflächenwert bei 0.025 a.u.) von **22c** für die dominanten Energieübergänge.

Abbildung 3-316 **(B)** veranschaulicht die besetzten und unbesetzten Molekülorbitale der dominantesten Energieübergänge. Die S_0 - S_1 - und S_0 - S_{13} -Übergänge erfolgt überwiegend zwischen delokalisierten π -Orbitalen der Phenanthridinoneinheit, was auf einen LE-Charakter dieser Zustände hinweist. Lediglich der S_0 - S_{12} -Übergang, bei dem die Elektronendichte vom stärker lokalisierten HOMO-4 auf das delokalisierte LUMO übertragen wird, lässt auf einen

leichten CT-Charakter schließen. Die TD-DFT-Berechnungen ergaben, dass der niedrigste angeregte Zustand (S_1) aus dem HOMO→LUMO-Übergang resultiert. Im Gegensatz dazu setzen sich die höheren angeregten Zustände jeweils aus mehreren Orbitalpaaren zusammen, wodurch sie als Mischung verschiedener elektronischer Übergänge interpretiert werden können.^[397] In zukünftigen Arbeiten könnten daher die NTO berechnet werden, um den Charakter dieser angeregten Zustände noch genauer zu analysieren.^[360]

In Abbildung 3-317 sind die Energien der FMO von *N*-Arylphenanthridinon **22c** und *N*-Arylcrinasiadin **24b** sowohl in Dichlormethan als auch in Acetonitril visualisiert.

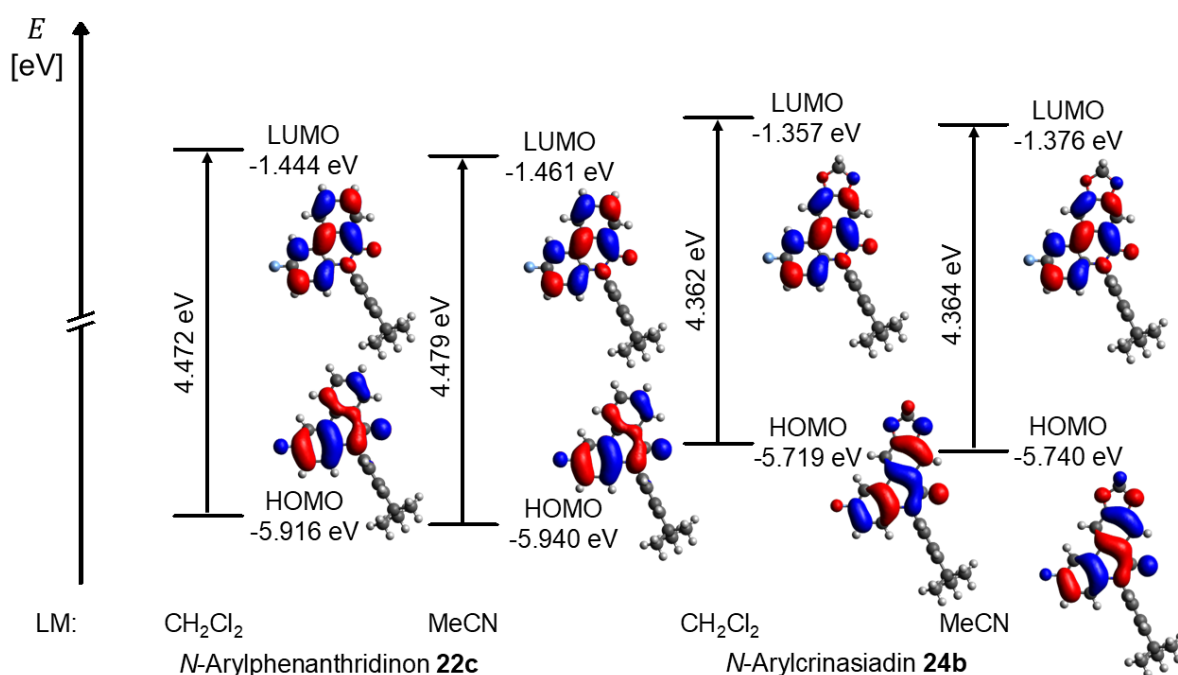


Abbildung 3-317: Ausgewählte *Kohn-Sham*-FMO von *N*-Arylphenanthridinon **22c** und *N*-Arylcrinasiadin **24b** unter Verwendung des PCM mit Dichlormethan und Acetonitril als Lösungsmittel (Gaussian 16, B3LYP/6-31G*, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Die berechneten Orbitalenergien beider Verbindungen **22c** und **24b** zeigen lediglich eine geringe Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität, was sich in nahezu konstanten Energielücken $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ zwischen Dichlormethan und Acetonitril widerspiegelt (Abbildung 3-317). Dies steht im Gegensatz zu den experimentellen Absorptionsspektren, die eine deutliche bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande mit zunehmender Lösungsmittelpolarität aufweisen. Der Vergleich von *N*-Arylphenanthridinon **22c** mit dem strukturell verwandten Crinasiadin **24b** verdeutlicht, dass die zusätzlichen Sauerstoffatome beim Crinasiadin elektronenschiebend wirken und zu einer leichten Anhebung der Energieniveaus von HOMO sowie LUMO führen.^[389] Da das HOMO etwas stärker angehoben wird, ist die Energielücke $\Delta E(E_{HOMO}-E_{LUMO})$ des Crinasiadin **24b** geringfügig kleiner als die des *N*-Arylphenanthridinons **22c**. Der Unterschied spiegelt sich jedoch nicht in den experimentellen Absorptionsspektren wider, da die Lage der jeweils längstwelligsten Absorptionsbande beider Verbindungen nahezu identisch ist. Dies kann

dadurch begründet werden, dass die experimentelle Bande aus einer Überlagerung mehrerer elektronischer Übergänge resultiert und somit nicht direkt mit dem berechneten HOMO→LUMO-Übergang gleichgesetzt werden kann. Für beide Verbindungen **22c** und **24b** sind die Koeffizientendichten von HOMO und LUMO überwiegend auf dem Phenanthridinonenteil lokalisiert, was den LE-Charakter der niedrigsten elektronischen Übergänge erneut bestätigt.

A. Demeter *et al.* untersuchten verschiedene dualfluoreszierende *N*-Arylphenanthridinone, darunter auch das in der vorliegenden Arbeit dargestellte *N*-Arylphenanthridinon **22b**. Sie ermittelten Fluoreszenzabklingkurven im LE- und CT-Bereichen des Spektrums bei solchen Wellenlängen, bei denen keine Interferenz durch überlappende Fluoreszenzbänder auftritt, und stellten doppeltextponentielle Zerfälle fest. Daraus leiteten sie ab, dass der CT-Zustand nicht direkt aus dem Grundzustand angeregt wird, sondern aus dem primär angeregten LE-Zustand hervorgeht, gemäß Abbildung 3-318.^[63]

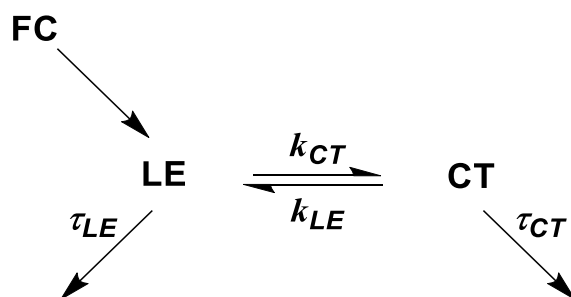


Abbildung 3-318: Schematische Relaxation vom LE- und CT-Zustand mit zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten k_{CT} bzw. k_{LE} und Lebensdauern τ_{CT} bzw. τ_{LE} nach der Franck-Condon-Anregung (FC).

Abbildung 3-318 visualisiert ein vereinfachtes kinetisches Modell der Relaxation nach Anregung in den Franck-Condon-Zustand (FC), wobei zunächst ein LE-Zustand gebildet wird. Ausgehend von diesem kann sich über Geschwindigkeitskonstanten k_{CT} und k_{LE} ein Gleichgewicht mit einem CT-Zustand einstellen, wobei die Fluoreszenzlebenszeiten durch τ_{CT} und τ_{LE} charakterisiert sind. Die anschließende duale Fluoreszenz ergibt sich aus der Emission sowohl aus dem LE- als auch dem CT-Zustand.^[63]

A. Demeter *et al.* postulierten darüber hinaus, dass der CT-Zustand deutlich planarer sein muss als der LE-Zustand, da bei verdrillten *N*-Arylphenanthridinonen keine CT-Fluoreszenz auftritt. Eine vollständige Planarisierung wird bei diesen durch *ortho*-ständige Methylsubstituenten an der Arylgruppe sterisch verhindert.^[63]

Aufbauend auf den Erkenntnissen von A. Demeter *et al.* sollte im Folgenden ein Potentialscan sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand durchgeführt werden, um die Geometrieabhängigkeit der elektronischen Zustände sowie mögliche Relaxationspfade zwischen LE- und CT-Zustand quantenchemisch zu untersuchen. Hierbei wurde eine mögliche *N*-Rotation durch einen Torsionsscan modelliert, bei dem der *N*-Arylsubstituent um 360° mit

der Torsionswinkel θ rotiert wird (Abbildung 3-319). Bei der grundzustandsoptimierten Ausgangsgeometrie wird der Rotationswinkel θ als 0° definiert.

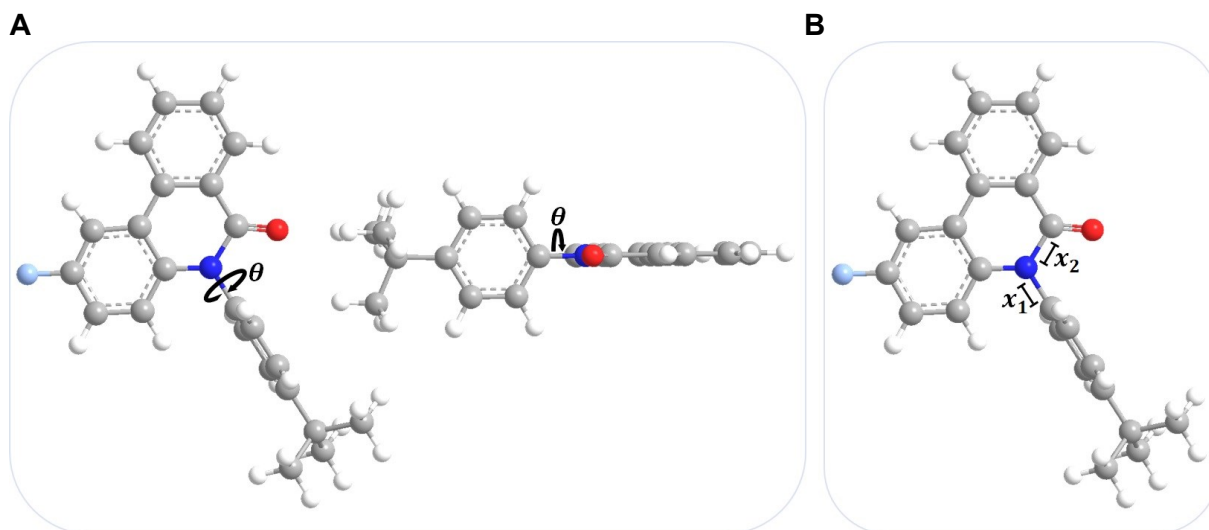


Abbildung 3-319: Veranschaulichung der Minimumgeometrie von **22c** als Startgeometrie für den Torsionsscan mit (A) dem Torsionswinkel θ , der die Rotation um die *N*-Arylbindung beschreibt und (B) der *N*-Arylbindungslänge x_1 und der *N*-CO-Amidbindungslänge x_2 .

Die Energiekurve von **22c** verläuft sowohl im schwingungsangeregten als auch im schwingungsrelaxierten Grundzustand in Dichlormethan und Acetonitril nahezu identisch, wobei die perpendikuläre Geometrie, jeweils das globale Minimum darstellt ($N_{\text{Imag}} = 0$) und somit die thermodynamisch bevorzugte Konformation ist (Abbildung 3-320). Die coplanare Geometrie, in der die Phenanthridinoneinheit und der Arylsubstituent coplanar zueinander angeordnet sind, tritt dagegen als Übergangszustand mit einer imaginären Frequenz auf ($N_{\text{Imag}} = 1$). Die zugehörige Energiebarriere ΔG^\ddagger beträgt 0.72 eV (17.0 kcal/mol) in Dichlormethan bzw. 0.74 eV (17.1 kcal/mol) in Acetonitril und liegt damit im Bereich eingeschränkter thermischer Zugänglichkeit bei Raumtemperatur, wodurch eine relevante Umwandlung unter Standardbedingungen zwar nicht ausgeschlossen, jedoch kinetisch deutlich verlangsamt ist.^[499-500] Mithilfe der *Eyring*-Gleichung 3-33 lassen sich die entsprechende Geschwindigkeitskonstanten k berechnen.^[501]

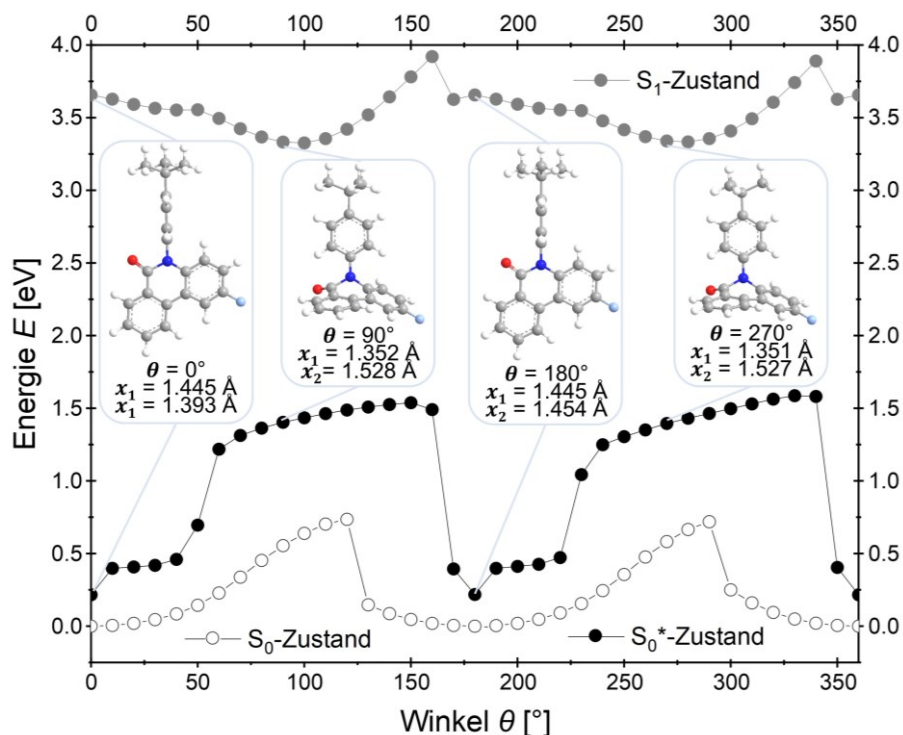
$$k = \frac{R \cdot T}{N_A \cdot h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}}$$

Gleichung 3-33: *Eyring*-Gleichung mit R = allgemeine Gaskonstante ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T = Temperatur (293 K), N_A = Avogadro-Konstante ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) und h = *Plancksches* Wirkungsquantum ($6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$) und ΔG^\ddagger = Freie Aktivierungsenthalpie des Übergangszustands.

In Dichlormethan ergibt sich daraus eine Geschwindigkeitskonstante k von 4.14 s^{-1} und in Acetonitril von 1.90 s^{-1} . Der Konformerwechsel von der perpendikulären Geometrie in die coplanare Geometrie verläuft demzufolge langsam. Die Geschwindigkeitskonstante für den Konformerwechsel zwischen Sessel- und Twistkonformation des Cyclohexans liegt zum

Vergleich bei $1.46 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, was dagegen einer sehr schnellen Umwandlung bereits bei Raumtemperatur entspricht.^[502]

A Dichlormethan



B Acetonitril

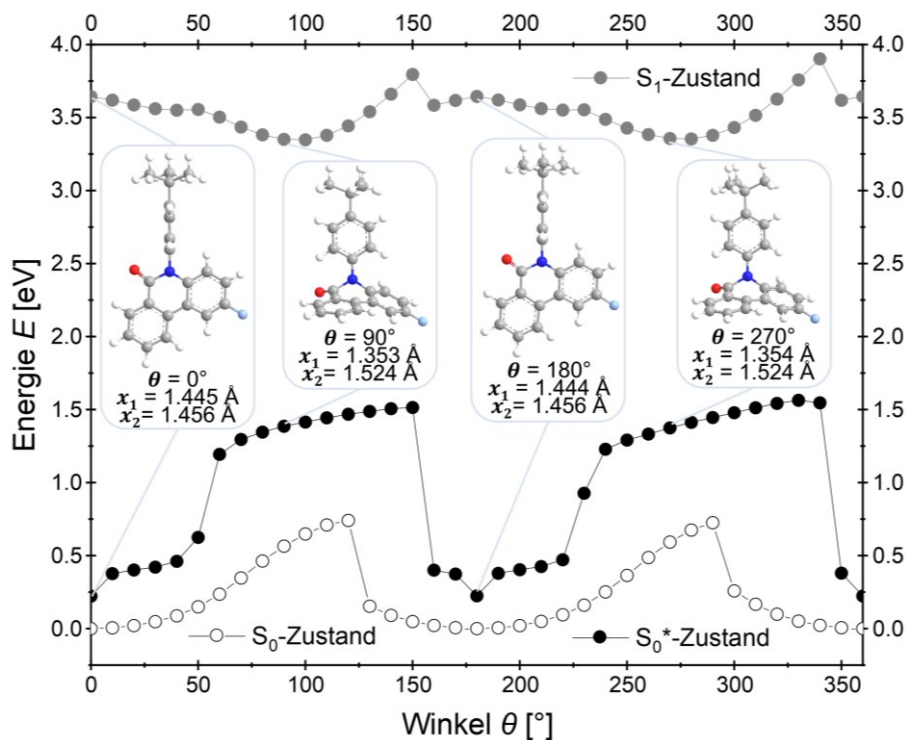


Abbildung 3-320: Potentialscan der Rotation des *N*-Arylsubstituenten um den Torsionswinkel θ , ausgehend von der Startgeometrie von **22c** bei $\theta = 0^\circ$ sowohl im S_0 - und S_0^* - als auch im S_1 -Zustand in (A) Dichlormethan und (B) Acetonitril, jeweiliges mit den Geometrien nach 90° Rotation (Gaussian 16, B3LYP/6-31G*, PCM CH_2Cl_2 oder MeCN).

Die Energiekurve von **22c** verläuft im angeregten Zustand in Dichlormethan und Acetonitril ebenfalls sehr ähnlich (Abbildung 3-320). Im Unterschied zum Grundzustand stellt nun jedoch die coplanare Geometrie ($N_{\text{mag}} = 0$ und $\theta = 90^\circ$) das globale Minimum dar, während eine leicht verdrillte Form der perpendicularen Geometrie als lokales Minimum vorliegt ($N_{\text{mag}} = 0$). Die coplanare Geometrie verfügt über eine kürzere *N*-Arylbindungslänge x_1 , was auf einen partialen Doppelbindungscharakter hinweist und eine effizientere π -Konjugation im Vergleich zur perpendicularen Geometrie nahelegt. Die *N*-CO-Amidbindungslänge x_2 in der coplanaren Geometrie ist darüber hinaus verlängert. Beide Geometrien erinnern an die *N*-*intra*- und *N*-*extra*-Konformation des Phenothiazins.^[70] Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs am Phenothiazin kann in der *N*-*intra*-Konformation mit dem π -System der anellierten Benzolringe überlappen, da der Substituent eine quasi äquatoriale Orientierung einnimmt. Bei der *N*-*extra*-Konformation befindet sich der Substituent dagegen in der quasi-axialen Position. Die bevorzugte Konformation wird durch den Substituenten am Stickstoffatom bestimmt, wobei sowohl sterische als auch elektronische Effekte das Gleichgewicht zwischen den Konformeren beeinflussen.^[65, 102] Anders als beim Phenothiazin ist das Stickstoffatom der Amidgruppe nicht sp^3 -hybridisiert und damit pyramidal, sondern sp^2 -hybridisiert und trigonal planar angeordnet.^[63, 430, 503] Aus diesem Grund lässt sich eher von einer perpendicularen *pseudo-N*-*intra*-Konformation und einer coplanaren *pseudo-N*-*extra*-Konformation sprechen (Abbildung 3-321).

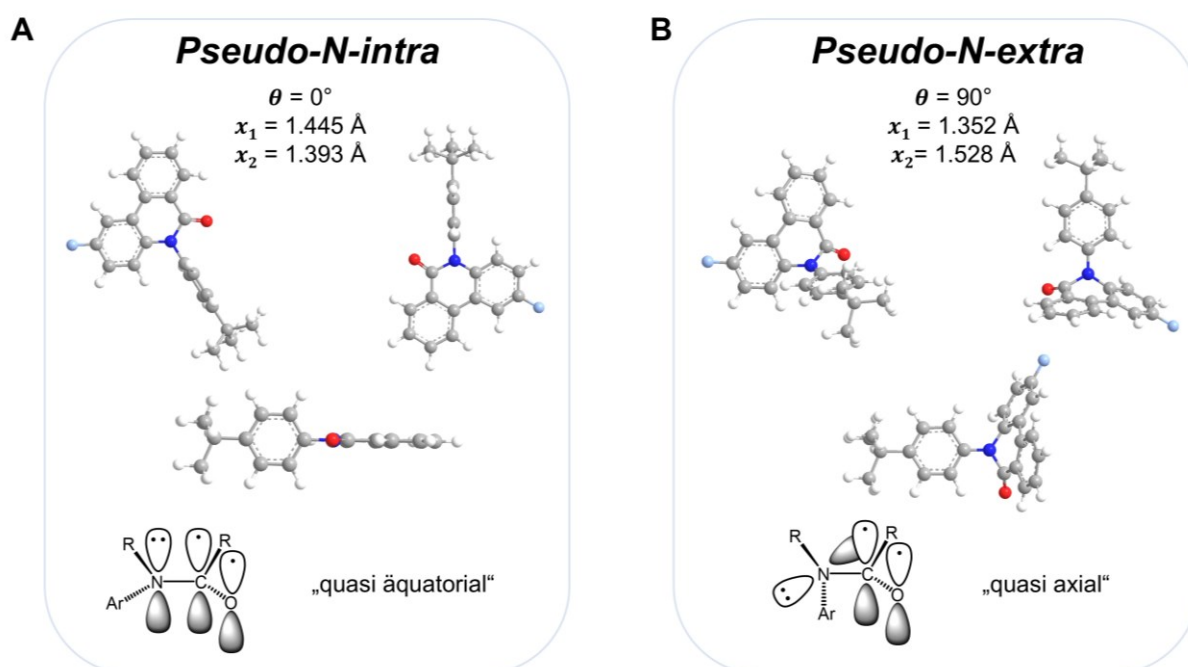


Abbildung 3-321: Vergleich der Geometrien von (A) *pseudo-N*-*intra* und (B) *pseudo-N*-*extra* aus verschiedenen Perspektiven von **22c** (oben, Gaussian 16, B3LYP/6-31G*, PCM CH₂Cl₂) sowie schematische Darstellung des *N*-Arylrests (Ar) in quasi äquatorialer *intra*-Konformation und quasi axialer *extra*-Konformation (unten, R = anellierten Benzolringe).

Die Energiebarriere ΔE zwischen den beiden Konformeren im angeregten Zustand beträgt 0.33 eV (7.61 kcal/mol) in Dichlormethan bzw. 0.30 eV (6.85 kcal/mol) in Acetonitril und ist entsprechend bei Raumtemperatur überwindbar,^[499-500] was das Auftreten einer dualen Emission bei dieser Temperatur erklären könnte. Die Berechnungen der Geschwindigkeitskonstanten k im angeregten Zustand in Dichlormethan ($1.63 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$) und Acetonitril ($5.24 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$) stützen diese Hypothese (Gleichung 3-33), da der Konformerenwechsel äußerst effizient und sogar schneller als die Umwandlung des Vergleichssystems Cyclohexan verläuft.^[501-502] Aus der Differenz der freien Enthalpien ΔG der beiden Konformere von **22c** lassen sich darüber hinaus die theoretische Gleichgewichtskonstante $K_{perp \rightarrow cop}$ für eine mögliche Umwandlung bei 293 K im angeregten Zustand bestimmen (Gleichung 3-34).^[102]

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

Gleichung 3-34: Gleichung zur Bestimmung der Gibbs-Energie ΔG mit R = allgemeine Gaskonstante ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T = Temperatur (293 K) und K = Gleichgewichtskonstante.

Unter der Annahme der *Boltzmann*-Verteilung resultieren die Gleichgewichtskonstanten $K_{perp \rightarrow cop}$ sowohl in Dichlormethan ($7.29 \cdot 10^{-6}$) als auch in Acetonitril ($8.39 \cdot 10^{-5}$) in einem Verhältnis von 99.991 zu 0.008 zugunsten der coplanaren *pseudo-N-extra*-Konformation.^[102] Obwohl diese Konformation thermodynamisch bevorzugt ist, erfolgt die Emission nicht ausschließlich aus ihr. Die duale Emission ist vermutlich eine Folge der kinetischen Konkurrenz zwischen der Emission aus der *pseudo-N-intra*-Konformation und der Konformationsumwandlung, was zu einer partiellen Emission aus beiden Zuständen führt.^[63] Zur quantitativen Bewertung des dualen Emissionsverhaltens sollte zudem das Verhältnis der integralen Emissionsintensitäten beider Banden auf *Jacobian*-energiekorrigierter Skala betrachtet (Abbildung 3-322) und mit den theoretisch berechneten Oszillatorstärken verglichen werden.^[504] Für **22c** ergeben die *Jacobian*-korrigierten, simulierten und integrierten Emissionsspektren in Dichlormethan ein Verhältnis A_{LE}/A_{CT} von 2.14 und die quantenchemisch berechneten Oszillatorstärken f_{LE}/f_{CT} von 2.58. In Acetonitril ergibt A_{LE}/A_{CT} einen Wert von 2.71 und f_{LE}/f_{CT} einen Wert von 3.08. Das theoretische Verhältnis f_{LE}/f_{CT} überschätzt damit das Experimentelle A_{LE}/A_{CT} moderat, bleibt jedoch trendkonsistent zum experimentellen Ergebnis und stützt so die Zuordnung der beiden Emissionskanäle. Die verbleibende Differenz könnte auf die Basislinienwahl oder nicht-radiative Beiträge zurückgeführt werden.^[505-506]

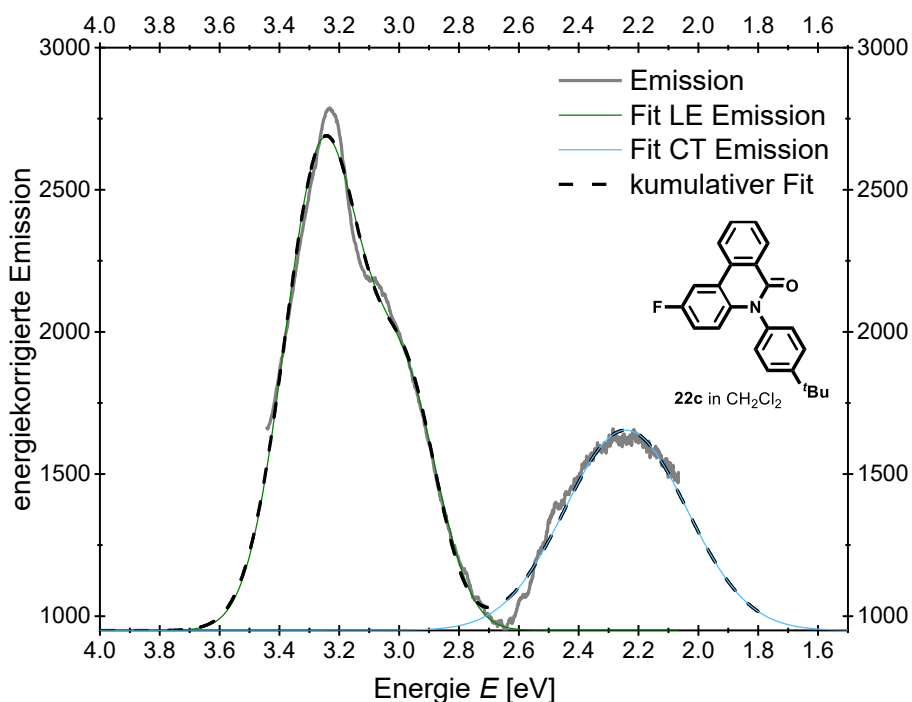
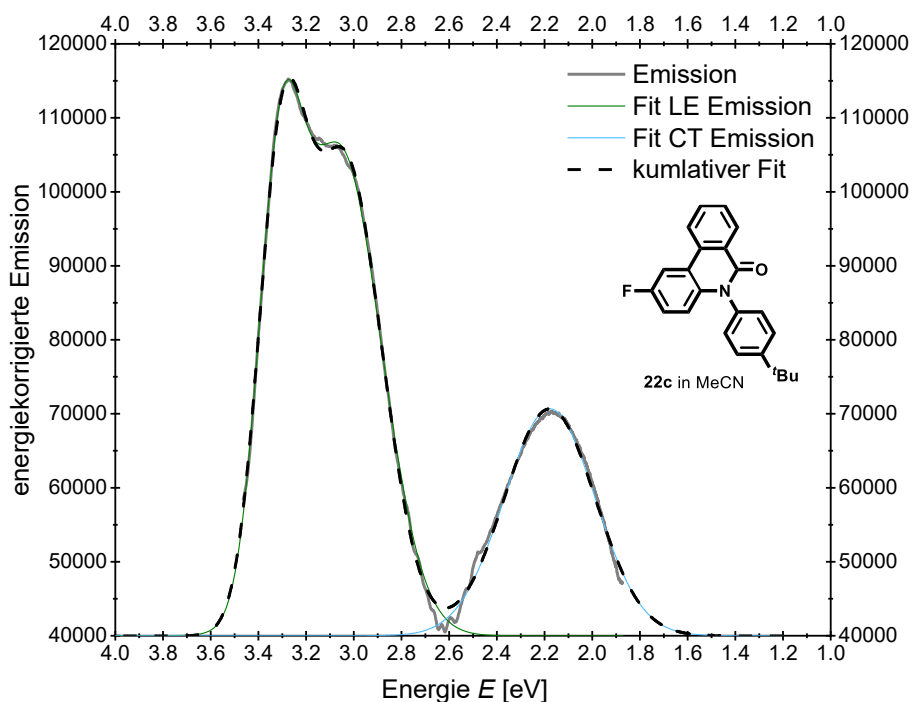
A Dichlormethan

B Acetonitril


Abbildung 3-322: *Jacobian*-energiekorrigierte simulierte Emissionsspektren von *N*-Arylphenanthridinone **22c** in (A) Dichlormethan und (B) Acetonitril anhand überlagerter Gaußfunktionen im Vergleich zu den entsprechenden *Jacobian*-energiekorrigierten experimentellen Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 oder MeCN, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$ (graue durchgezogene Linie)).

Abbildung 3-323 veranschaulicht die *Jabłoński*-Diagramme von **22c** in Dichlormethan (A) und Acetonitril (B). In der *pseudo-N-intra*-Konformation liegt der schwingungsangeregte S_1^* -Zustand energetisch nur geringfügig über dem schwingungsrelaxierten S_1 -Zustand, was in einer entsprechend geringen *Stokes*-Verschiebung resultiert.

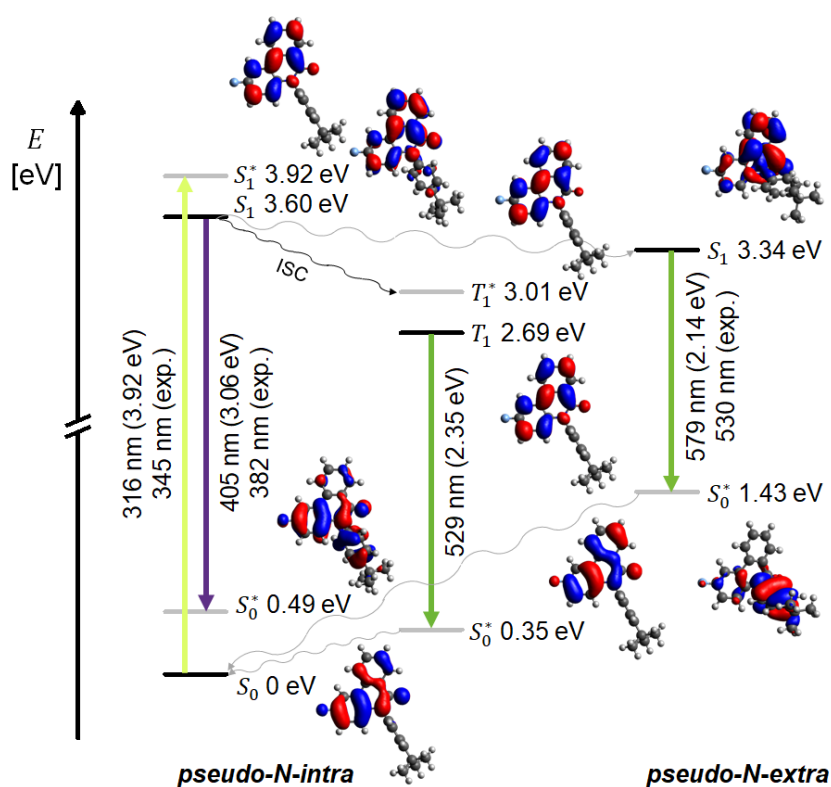
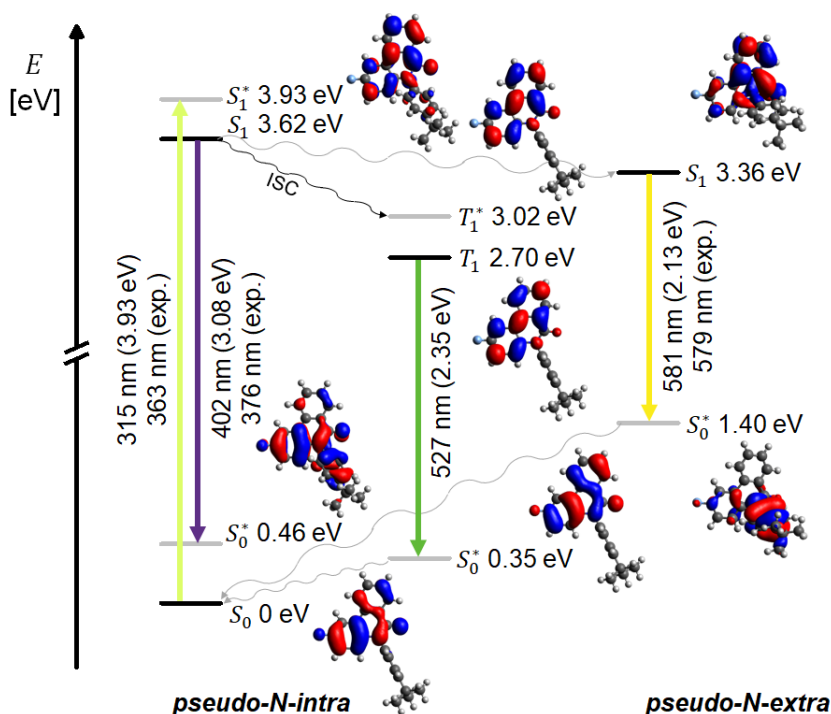
A Dichlormethan

B Acetonitril


Abbildung 3-323: Schematische *Jablonski*-Diagramme und *Kohn-Sham*-FMO der berechneten S_1 - und T_1 -Zustände mit dem S_0 - S_1^* -Übergang (Absorption bei der längsten Wellenlänge), den S_1 - S_0^* -Übergängen von *pseudo-N-intra* (LE-Fluoreszenz) und *pseudo-N-extra* (CT-Fluoreszenz), den S_1 - T_1^* -Übergang (ISC) sowie dem T_1 - S_0^* -Übergang von *pseudo-N-intra* (Phosphoreszenz) des *N*-Arylphenanthridinons **22c** in (A) Dichlormethan und (B) Acetonitril (Gaussian 16, B3LYP/6-31G*, PCM CH₂Cl₂ oder MeCN, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

Es treten folglich nur minimale strukturelle Änderungen auf, durch die sich auch der Arylsubstituent leicht verdrillt. Die Verdrillung führt dazu, dass die Aryleinheit im Vergleich zur *Franck-Condon*-Geometrie eine geringe Elektronendichte trägt. Die Elektronendichte ist dennoch überwiegend auf dem Phenanthridinanteil konzentriert. Auch nach der Emission aus dem S_1 -Zustand ist die Elektronendichte zu großen Anteilen dort lokalisiert, weshalb dieser Übergang der kürzerwelligen LE-Bande im experimentellen Emissionsspektrum zuzuordnen ist. Der Vergleich des berechneten und des experimentellen Emissionsmaximums bestätigt diese Annahme zusätzlich. Da sich im S_0^* -Zustand jedoch auch Elektronendichte auf dem Arylsubstituenten befindet, handelt es sich gemäß den quantenchemischen Berechnungen allerdings nicht um einen reinen LE-Übergang. Der Konformationswechsel zum *pseudo-N-extra*-Konformer vermittelt sowohl in Dichlormethan als auch in Acetonitril eine Absenkung des angeregten Energieniveaus. Die Planarisierung ermöglicht eine effizientere Delokalisierung der Elektronendichte, was sich auch anhand der kürzeren *N*-Arylbindungslänge x_1 des Konformers bestätigt. Der S_1 -Zustand wird folglich stabilisiert und gleichzeitig geht durch die Rotation der Aryleinheit weitere Energie verloren. Dies resultiert dementsprechend in einer größeren *Stokes*-Verschiebung und einer kleineren Energielücke ΔE , was eine bathochrom verschobene Emission bedingt. Bei dem S_1 - S_0^* -Übergang erfolgt zudem ein CT von der Phenanthridinon- zur Aryleinheit. Die Emission lässt sich daher der längerwelligen CT-Bande im experimentellen Emissionsspektrum zusprechen.

Die Lokalisierung des LUMO am Phenanthridinanteil beider Konformere erklärt darüber hinaus den experimentell beobachteten Einfluss auf das Verhältnis von LE- zur CT-Bande (Abbildung 3-323). Die Elektronendichte wird im angeregten Zustand durch den schwachen Fluorakzeptor an Position R^1 , welche sich direkt an der Phenanthridinoneinheit befindet, stabilisiert, was mit den experimentellen Ergebnissen einhergeht und beide Banden begünstigt. Die zusätzliche Elektronendichte von Donoren an dieser Position würde wahrscheinlich zu einer Destabilisierung führen. Beim coplanaren *pseudo-N-extra*-Konformer könnte dieser destabilisierende Effekt jedoch möglicherweise abgeschwächt sein, da die verstärkte π -Konjugation eine effizientere Verteilung der Elektronendichte bedingt. Infolgedessen wäre ein relativer Anstieg der CT-Intensität gegenüber der LE-Bande zu erwarten. Diese Annahme sollte in zukünftigen spektroskopischen Untersuchungen überprüft werden, da bislang keine Derivate mit Donoren an R^1 vorliegen.

Donoren an Position R^2 , also an der Aryleinheit, kompensieren die fehlende Elektronendichte und fördern durch Mesomerie die Delokalisierung zum LUMO, was vor allem bei der planaren *pseudo-N-extra*-Geometrie besonders effizient abläuft. Demnach sollte ein Donor an R^2 die Intensität der CT-Bande erhöhen. Ein Akzeptor an R^2 entzieht dagegen Elektronendichte, weshalb die Delokalisierung hin zum LUMO beeinträchtigt und die planare *pseudo-N-extra*-Geometrie weniger stabilisiert wird. Als Folge ist eine verstärkte LE-Emission

bei gleichzeitig abgeschwächter CT-Bande zu erwarten, was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

Der T_1 -Zustand der *pseudo-N-intra*-Konformation ist in beiden Lösungsmitteln orbitaltopologisch dem S_1 -Zustand sehr ähnlich, liegt energetisch jedoch deutlich unter dem S_1 -Zustand der *pseudo-N-extra*-Konformation. Gemäß der El-Sayed-Regel ist allerdings ein ISC von gleichartigen Übergängen weniger wahrscheinlich.^[507] In zukünftigen Arbeiten könnte daher auch der T_1 -Zustand der *pseudo-N-extra*-Konformation betrachtet werden, da dieser genauso wie der S_1 -Zustand der *pseudo-N-extra*-Konformation einen CT-Charakter aufweisen könnte und somit ISC wahrscheinlicher ist. Die quantenchemisch berechnete Phosphoreszenz von **22c** aus dem T_1 -Zustand der *pseudo-N-intra*-Konformation stimmt gut mit der beobachteten längstwelligsten Emissionsbande überein. Die experimentellen entgasten und nicht-entgasten Emissionsspektren von **22c** verlaufen jedoch nahezu identisch (vgl. Kapitel 3.4.2.3, Abbildung 3-315), was auf das Ausbleiben einer sauerstoffinduzierten Triplett-Löschung hinweist. Außerdem ist die Energiedifferenz ΔE_{ST} zwischen T_1 und S_1 relativ groß, wodurch ein ISC eher unwahrscheinlich erscheint. Zur experimentellen Validierung des berechneten T_1 -Zustands wären in zukünftigen Arbeiten stationäre und zeitaufgelöste Messungen bei tieferen Temperaturen sinnvoll. Auf diese Weise könnte der tatsächliche ΔE_{ST} -Wert zwischen T_1^* - und S_1 -Zustand bestimmt und eine Besiedlung des Triplett-Zustands besser abgeschätzt werden. *A. Demeter et al.* vermuteten, dass der wichtigste Desaktivierungsprozess des LE-Zustands bei Raumtemperatur das ISC ist,^[63] was auch die geringe Fluoreszenzquantenausbeute erklären würde.

Analog zum *N*-Arylphenanthridinon **22c** verläuft auch die Energiekurve vom *N*-Arylcrinasiadin **24b** im schwingungsangeregten und schwingungsrelaxierten Grundzustand in Dichlormethan und Acetonitril nahezu identisch, wobei die perpendikuläre Geometrie jeweils das globale Minimum repräsentiert ($N_{\text{Imag}} = 0$) (Abbildung 3-324). Im Gegensatz dazu stellt die coplanare Geometrie einen Übergangszustand dar und weist eine imaginäre Frequenz auf ($N_{\text{Imag}} = 1$). Mit 0.74 eV (17.1 kcal/mol) in Dichlormethan bzw. 0.75 eV (17.2 kcal/mol) in Acetonitril liegt die Energiebarriere im Bereich begrenzter thermischer Zugänglichkeit bei Raumtemperatur, sodass eine Umwandlung unter Standardbedingungen zwar prinzipiell möglich ist, jedoch nur mit deutlich reduzierter Geschwindigkeit zu erwarten ist.^[499-500] Mithilfe der *Eyring*-Gleichung 3-33 lässt sich in Dichlormethan eine Geschwindigkeitskonstante k von 1.90 s^{-1} und in Acetonitril von 1.29 s^{-1} bestimmen.^[501] Die Umwandlung von der perpendikulären *pseudo-N-intra*-Konformation in die coplanare *pseudo-N-extra*-Konformation verläuft analog zu **22c** langsam.

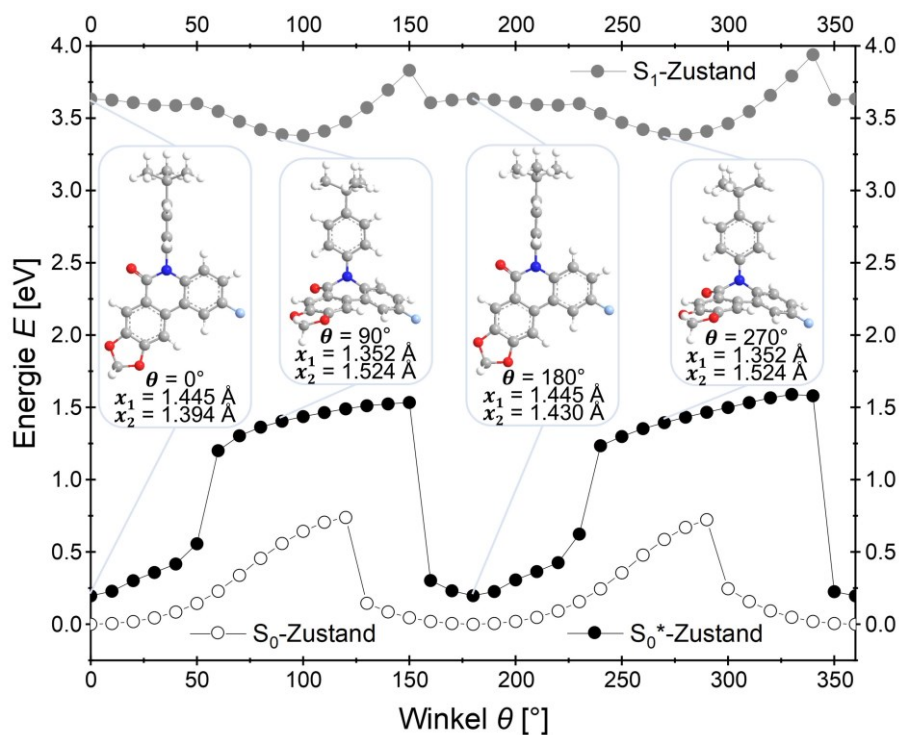
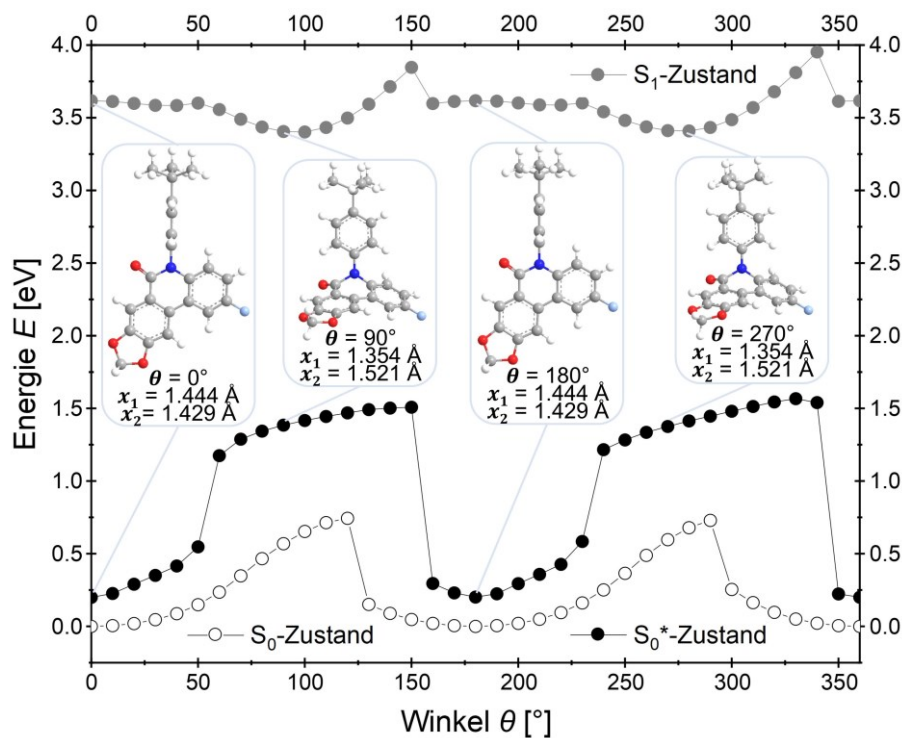
A Dichlormethan

B Acetonitril


Abbildung 3-324: Potentialscan der Rotation des *N*-Arylsubstituenten um den Torsionswinkel θ , ausgehend von der Startgeometrie von **24b** bei $\theta = 0^\circ$ sowohl im S_0 - und S_0^* - als auch im S_1 -Zustand in (A) Dichlormethan und (B) Acetonitril, jeweiliges mit den Geometrien nach 90° Rotation (Gaussian 16, B3LYP/6-31G*, PCM CH₂Cl₂ oder MeCN).

Im angeregten Zustand verläuft die Energiekurve von **24b** in Dichlormethan und Acetonitril auch sehr ähnlich (Abbildung 3-324). Anders als im Grundzustand entspricht im angeregten Zustand wieder die coplanare Geometrie dem globalen Minimum ($N\text{Imag} = 0$), während die leicht verdrillte perpendikulare Geometrie ein lokales Minimum darstellt ($N\text{Imag} = 0$). Die verkürzte *N*-Arylbindungslänge x_1 in der coplanaren Geometrie deutet auf einen Doppelbindungscharakter und eine effizientere π -Konjugation im Vergleich zur perpendikularen Konformation hin. Zudem ist die *N*-CO-Amidbindungsängen x_2 analog zu **22c** in der coplanaren Geometrie verlängert. Beide Geometrien von **24b** ähneln genauso wie die des *N*-Arylphenanthridinons **22c** der *N-intra*- und *N-extra*-Konformation des Phenothiazins,^[70] weshalb ebenfalls von einer *pseudo-N-intra*- und einer *pseudo-N-extra*-Konformation gesprochen werden kann (Abbildung 3-325).^[63, 430, 503]

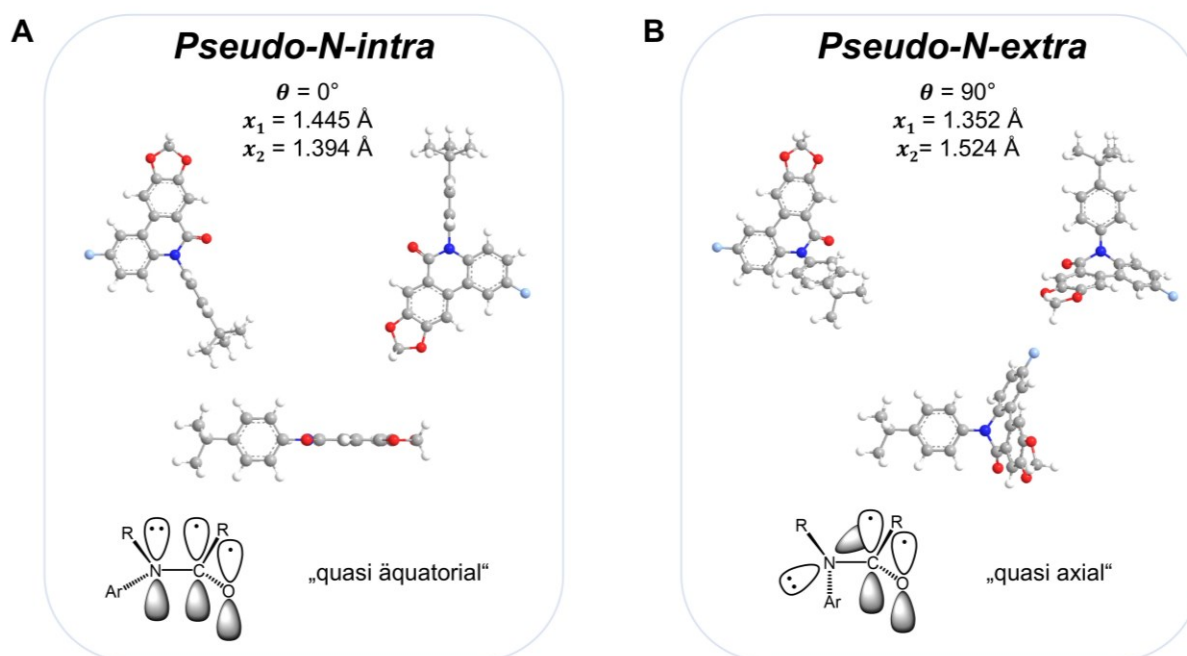


Abbildung 3-325: Vergleich der Geometrien von (A) *pseudo-N-intra* und (B) *pseudo-N-extra* aus verschiedenen Perspektiven von **24b** (oben, Gaussian 16, B3LYP/6-31G*, PCM CH₂Cl₂) sowie schematischen Darstellung des *N*-Arylrests (Ar) in quasi äquatorialer *intra*-Konformation und quasi axialer *extra*-Konformation (unten, R = kondensierte Benzolringe).

Die Energiebarriere ΔE zwischen den beiden Konformeren im angeregten Zustand beträgt 0.30 eV (7.07 kcal/mol) in Dichlormethan bzw. 0.34 eV (7.73 kcal/mol) in Acetonitril und ist wahrscheinlich bei Raumtemperatur überwindbar,^[499-500] was auch das Auftreten einer dualen Emission bei Raumtemperatur plausibel macht. Die Berechnungen der Geschwindigkeitskonstanten k im angeregten Zustand in Dichlormethan ($5.24 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$) und Acetonitril ($1.10 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$) stützen diese Hypothese (Gleichung 3-33), da der Konformerenwechsel äußerst effizient verläuft.^[501-502] Unter der Annahme der *Boltzmann*-Verteilung resultieren die Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{perp} \rightarrow \text{cop}}$ sowohl in Dichlormethan ($1.27 \cdot 10^{-4}$) als auch in Acetonitril ($4.31 \cdot 10^{-4}$) in einem Verhältnis von 99.987 zu 0.013 zugunsten

der coplanaren *pseudo-N-extra*-Konformation (Gleichung 3-34).^[102] Analog zu **22c** ist die duale Emission ist vermutlich eine Folge der kinetischen Konkurrenz zwischen der Emission aus der *pseudo-N-intra*-Konformation und der Konformationsumwandlung, was zu einer partiellen Emission aus beiden Zuständen führt.^[63]

Genauso wie für **22c** sollte zur quantitativen Bewertung des dualen Emissionsverhaltens von **24b** ebenfalls das Verhältnis der integralen Emissionsintensitäten beider Banden auf *Jacobian*-energiekorrigierter Skala betrachtet (Abbildung 3-326) und mit den theoretisch berechneten Oszillatorstärken verglichen werden.^[504] Für **24b** ergeben die *Jacobian*-korrigierten, simulierten und integrierten Emissionsspektren in Dichlormethan ein Verhältnis A_{LE}/A_{CT} von 4.25 und die quantenchemisch berechneten Oszillatorstärken f_{LE}/f_{CT} von 2.49. In Acetonitril ergibt A_{LE}/A_{CT} einen Wert von 1.59 und f_{LE}/f_{CT} einen Wert von 2.48. Das theoretische Verhältnis f_{LE}/f_{CT} erfasst damit die experimentelle Intensitätsverteilung nicht konsistent. In Dichlormethan liegt das experimentelle Verhältnis A_{LE}/A_{CT} um rund 71 % über dem Theoretischen f_{LE}/f_{CT} und in Acetonitril liegt das Verhältnis um etwa 36 % drunter. Die Abweichungen können unter anderem auf Basislinienwahl und nicht-strahlende Beiträge zurückgeführt werden.^[505-506]

Abbildung 3-327 zeigt die *Jabłoński*-Diagramme von **24b** in Dichlormethan (**A**) und Acetonitril (**B**). In der *pseudo-N-intra*-Konformation liegt genauso wie bei **22c** der schwingungsangeregte S_1^* -Zustand energetisch nur geringfügig über dem schwingungsrelaxierten S_1 -Zustand, was zu einer geringen *Stokes*-Verschiebung führt. Der Großteil der minimalen strukturellen Änderung resultiert aus der leichten Verdrillung des Arylsubstituenten, wodurch dieser im Vergleich zur *Franck-Condon*-Geometrie etwas Elektronendichte trägt. Die Elektronendichte verbleibt jedoch überwiegend auf dem Phenanthridinonenteil. Aufgrund der anhaltenden Lokalisierung der Elektronendichte auf dem Phenanthridinonenteil auch nach der Emission aus dem S_1 -Zustand, lässt sich diese der kürzerwelligen LE-Bande des experimentellen Emissionsspektrums zuordnen.

Der Konformationswechsel zum *pseudo-N-extra*-Konformer senkt das angeregte Energieniveau sowohl in Dichlormethan als auch in Acetonitril. Die Planarisierung ermöglicht eine effizientere Delokalisierung der Elektronendichte, was auch die kürzere *N*-Arylbindungslänge x_1 stützt, und stabilisiert den S_1 -Zustand. Dies resultiert in einer größeren *Stokes*-Verschiebung und einer kleineren Energielücke ΔE , was eine bathochrom verschobene Emission zur Folge hat. Bei dem S_1 - S_0^* -Übergang erfolgt analog zu **22c** außerdem ein CT von der Phenanthridinon- zur Aryleinheit. Die Emission ist daher der längerwelligen CT-Bande des experimentellen Emissionsspektrums zuzuweisen. Die Lokalisierung des LUMO am Phenanthridinonenteil beider Konformere erklärt ebenfalls den experimentell beobachteten Substituenteneinfluss auf das Verhältnis von LE- zu CT-Bande (Abbildung 3-327).

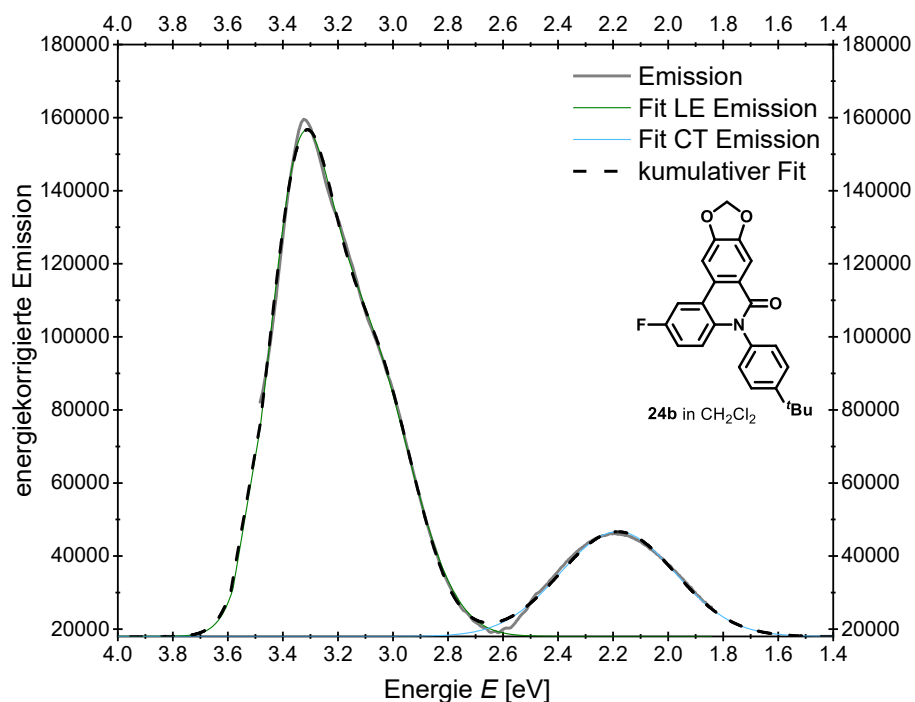
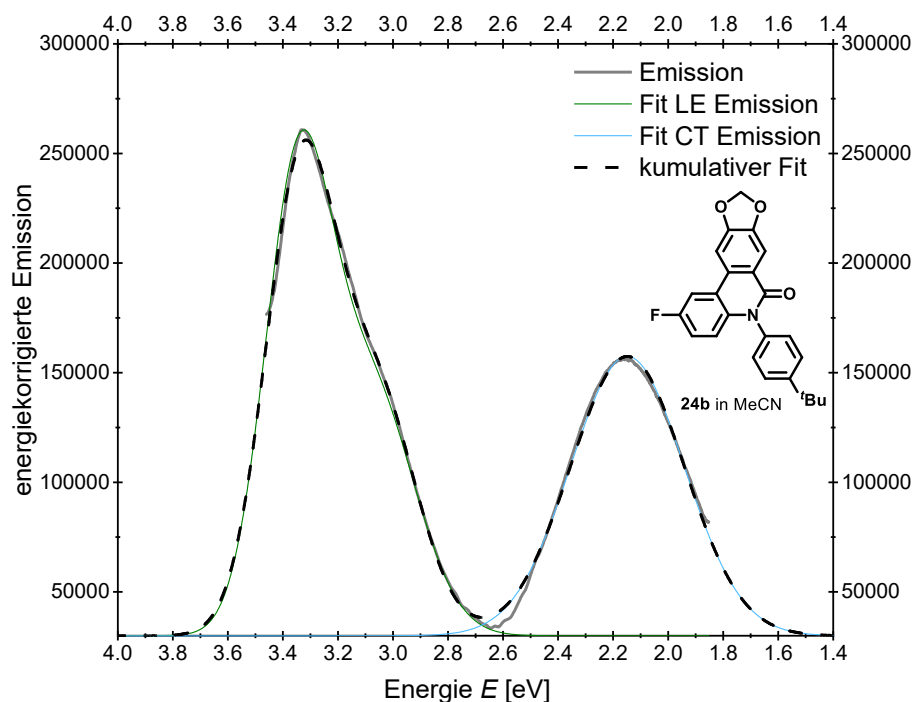
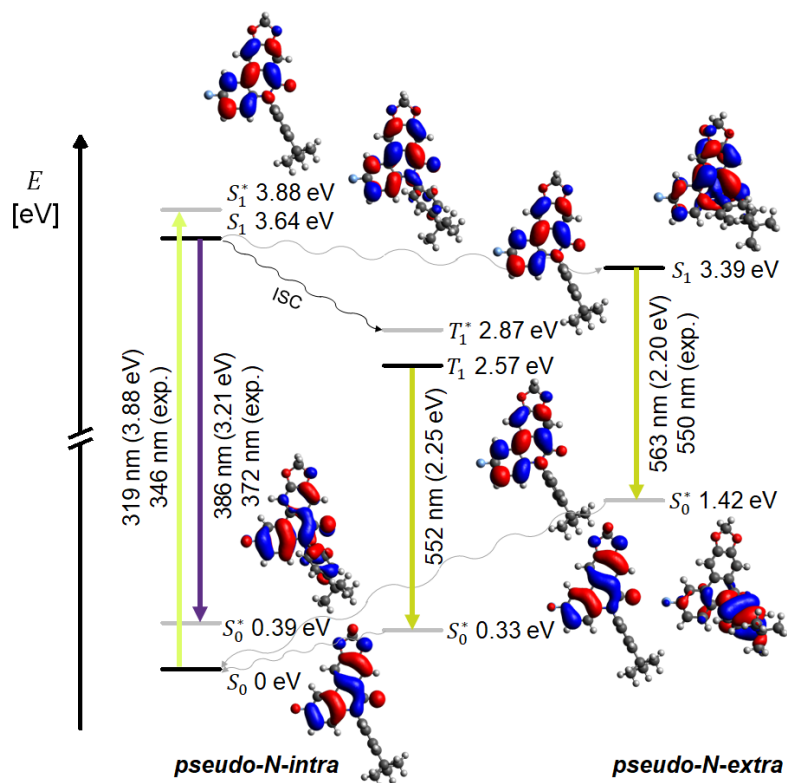
A Dichlormethan

B Acetonitril


Abbildung 3-326: *Jacobian*-energiekorrigierte simulierte Emissionsspektren von *N*-Arylcricinasidin **24b** in (A) Dichlormethan und (B) Acetonitril anhand überlagerter Gaußfunktionen im Vergleich zu den entsprechenden *Jacobian*-energiekorrigierten experimentellen Emissionsspektren (aufgenommen in CH₂Cl₂ oder MeCN, $T = 293\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$ (graue durchgezogene Linie)).

Der schwache Fluorakzeptor an Position R¹ stabilisiert im angeregten Zustand die Elektronendichte und begünstigen so beide Banden, während Donoren vermutlich eine Destabilisierung bewirken würden. Donoren an R² fördern die Delokalisierung zum LUMO mesomer, insbesondere in der planaren Geometrie, und erhöhen somit die CT-Emission.

A Dichlormethan



B Acetonitril

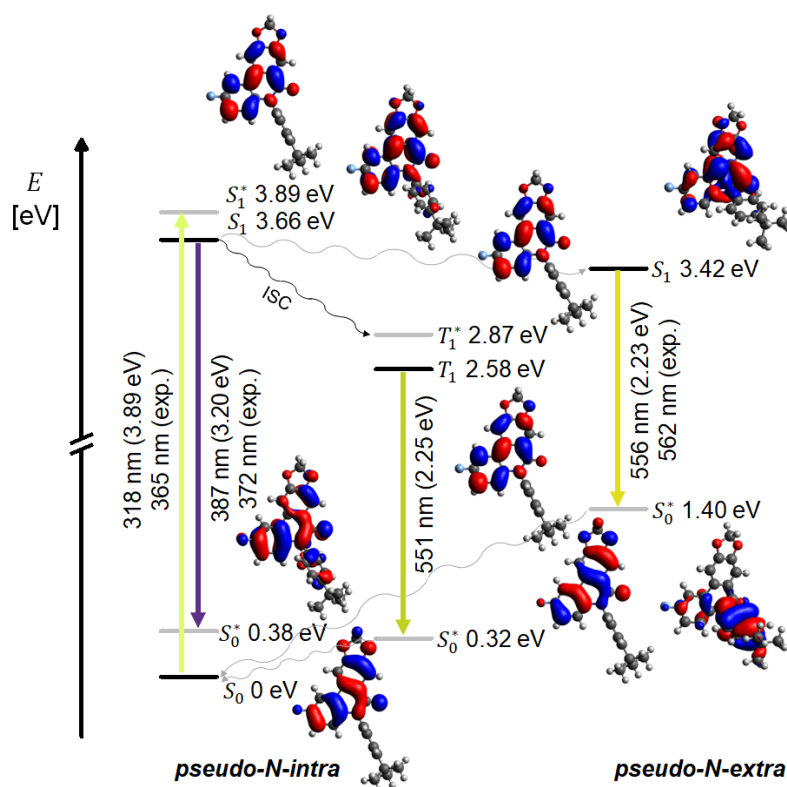


Abbildung 3-327: Schematische *Jablonski*-Diagramme und *Kohn-Sham*-FMO der berechneten S_1 - und T_1 -Zustände mit dem S_0 - S_1^* -Übergang (Absorption bei der längsten Wellenlänge), den S_1 - S_0^* -Übergängen von *pseudo-N-intra* (LE-Fluoreszenz) und *pseudo-N-extra* (CT-Fluoreszenz), den S_1 - T_1^* -Übergang (ISC) sowie dem T_1 - S_0^* -Übergang von *pseudo-N-intra* (Phosphoreszenz) des *N*-Arylcrinasiadin **24b** in (A) Dichlormethan und (B) Acetonitril (Gaussian 16, B3LYP/6-31G*, PCM CH₂Cl₂ oder MeCN, Isoflächenwert bei 0.025 a.u.).

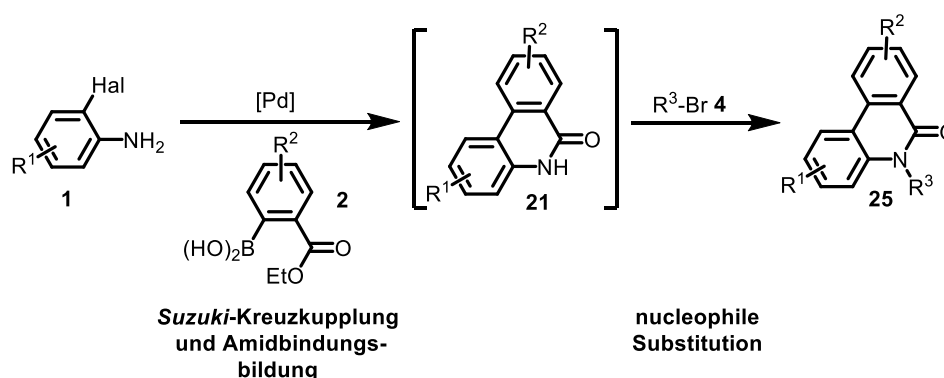
Akzeptoren an R^2 entziehen dagegen Elektronendichte, destabilisieren die planare Konformation und verschieben das Emissionsverhältnis zugunsten der LE-Bande, was den experimentellen Beobachtungen entspricht. Der T_1 -Zustand der *pseudo-N-intra*-Konformation ist in beiden Lösungsmitteln orbitaltopologisch dem S_1 -Zustand ähnlich, liegt energetisch jedoch deutlich unterhalb des S_1 -Zustands der *pseudo-N-extra*-Konformation. Gemäß der El-Sayed-Regel ist allerdings ein ISC von gleichartigen Übergängen weniger wahrscheinlich.^[507] Die quantenchemisch berechnete Phosphoreszenz von **24b** korrespondiert gut mit der im langwelligen Bereich beobachteten Emissionsbande. Die nahezu identischen experimentellen Emissionsspektren in entgaster und nicht-entgaster Lösung von **24b** (vgl. Kapitel 3.4.2.3, Abbildung 3-315) deuten jedoch darauf hin, dass keine signifikante sauerstoffinduzierten Triplett-Löschung stattfindet. Zudem ist die Energiedifferenz ΔE_{ST} zwischen T_1 und S_1 relativ groß, wodurch ein ISC eher unwahrscheinlich erscheint.

3.4.3 *N*-Alkylphenanthridinone **25** und *N*-Alkylcrinasiadine **26**

3.4.3.1 Dreikomponentensynthese von *N*-Alkylphenanthridinonen **25** und *N*-Alkylcrinasiadinen **26**

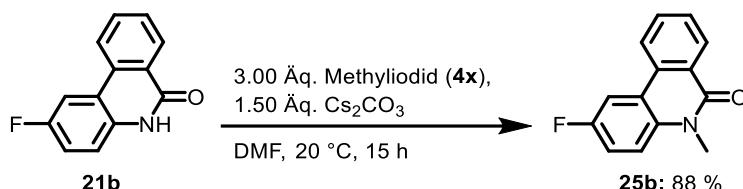
3.4.3.1.1 Optimierungsstudie der Dreikomponentensynthese von *N*-Alkylphenanthridinonen **25**

Neben der Synthese von *N*-Arylphenanthridinonen **22** ist auch die Darstellung von *N*-Alkylphenanthridinonen **25** wünschenswert, da diese, wie in Kapitel 3.4.1 dargelegt, teilweise über pharmakologische Aktivität verfügen.^[478-480] Eine neuartige MCR könnte daher ebenfalls eine einfache Möglichkeit zur schnellen Herstellung von verschiedenen *N*-Alkylphenanthridinonen **25** bieten. Es soll zunächst die Cyclisierung zwischen 2-Halogenanilinen **1** und 2-(Ethoxycarbonyl)phenylboronsäuren **2n** initiiert werden, sodass sich eine Amidbindung bildet (Lactamisierung) (Schema 3-88). Anschließend soll die nucleophile Substitution am Amidstickstoffatom erfolgen und ein *N*-Alkylphenanthridinon **25** entstehen.



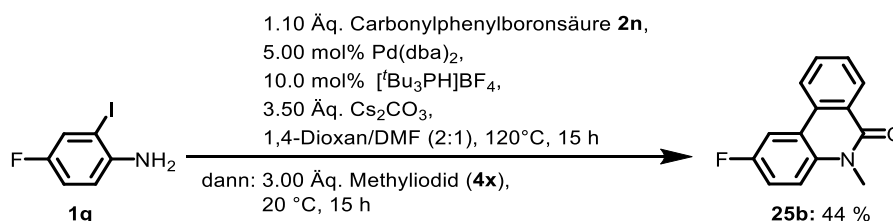
Schema 3-88: Angestrebte MCR zur Darstellung von *N*-Alkylphenanthridinonen **25**.

Die Synthese des Intermediats **21** wurde bereits im vorhergehenden Kapitel 3.4.2.1 beschrieben. Der zweite Schritt der nucleophilen Substitution des Amidstickstoffatoms vom Phenanthridinon **21b** ließ sich mit literaturbekannten Bedingungen erfolgreich durchführen, sodass *N*-Alkylphenanthridinon **25b** mit einer Ausbeute von 88 % zugänglich war (Schema 3-89).^[508] Dieser Reaktionsschritt erfordert somit keine weitere Optimierung.



Schema 3-89: Darstellung des *N*-Alkylphenanthridinons **25b** über eine nucleophile Substitution mit Methyljodid **4x**.

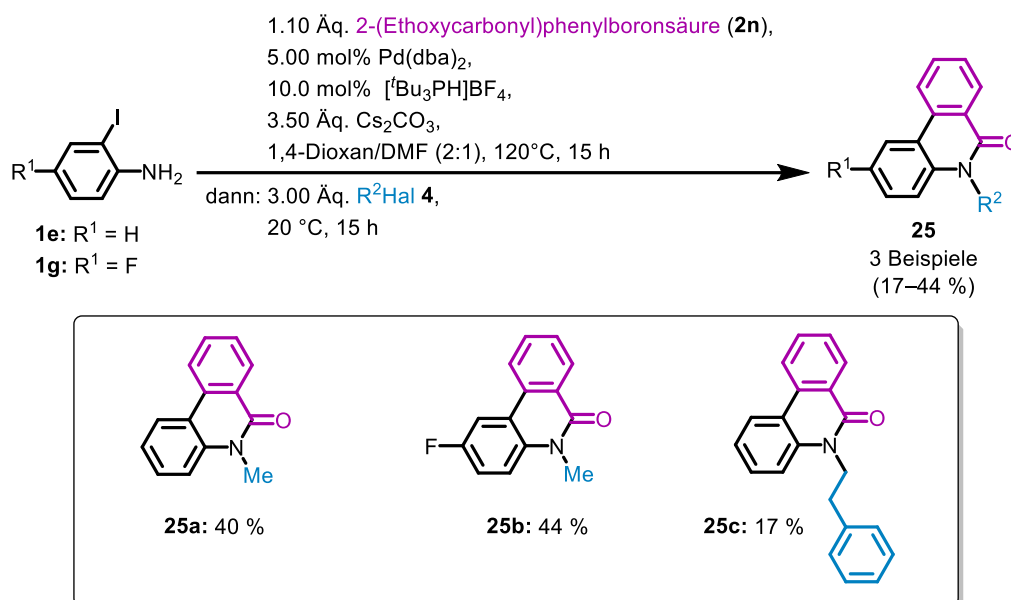
Für die weitere praktische Arbeit galt es, die beiden Syntheseschritte zu kombinieren, sodass Phenanthridinone über eine neuartige MCR leicht zugänglich sind, denn diese Substanzklasse verfügt über ein bemerkenswertes pharmazeutisches Potential.^[61-62, 471] Mit den optimierten Bedingungen für den ersten Reaktionsschritt (vgl. Kapitel 3.4.2.1), bei der sich mit dem Modellsystem eine maximale Ausbeute von 45 % erzielen lässt, wird über eine MCR eine isolierte Gesamtausbeute von 44 % für Verbindung **25b** erreicht (Schema 3-90). Dies entspricht einer Ausbeute von 76 % pro Bindungsbildung, folglich erfordert die neuartige Dreikomponentenreaktion keine weitere Optimierung. Für die *Suzuki*-Kupplungs-Lactamisierungs-Substitutions-Sequenz (SLS-Sequenz) wird ein Lösungsmittelgemisch von 1,4-Dioxan und DMF im Verhältnis von 2:1 verwendet, wodurch sich die Löslichkeit des 6(5*H*)-Phenanthridinonzwischenprodukts erhöht und die anschließende Substitution des Amidstickstoffs effizienter ablaufen kann. Zudem wurde im ersten Schritt ein Iodanilin **1** eingesetzt, da Iodide reaktiver sind als Bromide.^[333]



Schema 3-90: Optimierte Reaktionsbedingungen für die Dreikomponentensynthese von *N*-Alkylphenanthridinon **25b**.

3.4.3.1.2 Dargestellte *N*-Alkylphenanthridinone **25** und *N*-Alkylcrinasiadine **26**

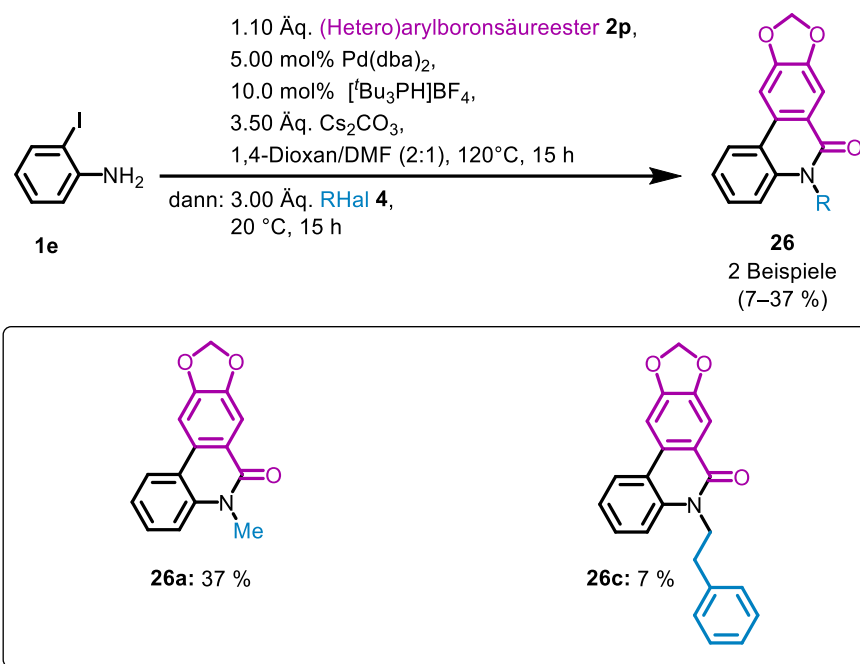
Die *Suzuki*-Kupplung ließ sich erfolgreich mit der Amidbindungsbildung und der nucleophilen Substitution in einer Dreikomponentenreaktion verketteten. Mit dieser SLS-Sequenz konnten schließlich drei *N*-Alkylphenanthridinone **25** in Ausbeuten zwischen 17 und 44 % hergestellt werden (Schema 3-91).



Schema 3-91: Neuartige MCR zur Darstellung von *N*-Alkylphenanthridinonen **25**.

Über die *Suzuki*-Kupplung und die Amidbindungsbildung ließ sich sowohl das 2-Iodanilin **1e** als auch das fluorierte Anilin **1g** zum *N*-Alkylphenanthridinon **25a** bzw. **25b** cyclisieren. In der nucleophilen Substitution konnte neben dem Methyljodid **4x** auch das (2-Bromethyl)benzol **4i** verwendet werden. Der Einsatz von **4i** führt jedoch zu einer niedrigeren Ausbeute. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass das Palladium, welches für die vorangehende *Suzuki*-Kupplung anwesend sein muss, durch Insertion in die Halogenidbindung zu einer β -H-Eliminierung führen kann und so (2-Bromethyl)benzol **4i** für die nucleophile Substitution unwirksam macht.^[509]

Wie in Kapitel 3.4.1.2 berichtet, können aus dem Amaryllisgewächsen *Zephyranthes candida* beispielsweise die Naturstoffe *N*-Methylcrinasiadin und *N*-Phenethylcrinasiadin isoliert werden.^[64] Hierunter weist *N*-Phenethylcrinasiadin eine besonders starke Zytotoxizität gegen Leukämie-, Lungen- und Dickdarmkrebszellen auf.^[64] Es galt daher, die optimierte Dreikomponentensynthese der *N*-Alkylphenanthridinone **25** zu nutzen, um ebenfalls *N*-Alkylcrinasiadine **26** zu synthetisieren und somit auch zu Naturstoffen zu erhalten. Über die neuartige SLS-Sequenz ließen sich die zwei Naturstoffe in Ausbeuten zwischen 7 und 37 % darstellen.



Schema 3-92: Neuartige MCR zur Darstellung von *N*-Alkylcrinasiadinen **26**.

Neben dem Methyljodid **4x** konnte auch das (2-Bromethyl)benzol **4i** an das Stickstoffatom der Amidbindung substituiert werden. Der Einsatz von **4i** führt jedoch, genauso wie bei den *N*-Arylphenanthridinonen **25**, zu einer niedrigeren Ausbeute. Dies ist möglicherweise ebenfalls auf die durch Palladium initiierte β -H-Eliminierung von **4i** zurückzuführen.^[509]

Im Folgenden sollen die Strukturen sowohl der *N*-Alkylphenanthridinone **25a–c** als auch der *N*-Alkylcrinasiadine **26a–b** aufgeklärt und die Eigenschaften untersucht werden.

3.4.3.2 Strukturaufklärung der *N*-Alkylphenanthridinone **25** und *N*-Alkylcrinasiadine **26**

Die Strukturen der dargestellten *N*-Alkylphenanthridinone **25** und *N*-Alkylcrinasiadine **26** ließen sich mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. HPLC mit nachgeschalteter hochaufgelöster Massenspektrometrie eindeutig charakterisieren. Alle Verbindungen **25** und **26** verfügen aufgrund des gemeinsamen Phenanthridinongrundgerüsts über ähnliche Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum, weshalb im Folgenden die Unterschiede erläutert werden. Zur Visualisierung der charakteristischen Signale sind die ¹H-NMR-Spektren von *N*-Alkylphenanthridinonen **25a** (**B**) und *N*-Alkylcrinasiadin **26a** (**C**) in deuteriertem DMSO in Abbildung 3-328 dargestellt.

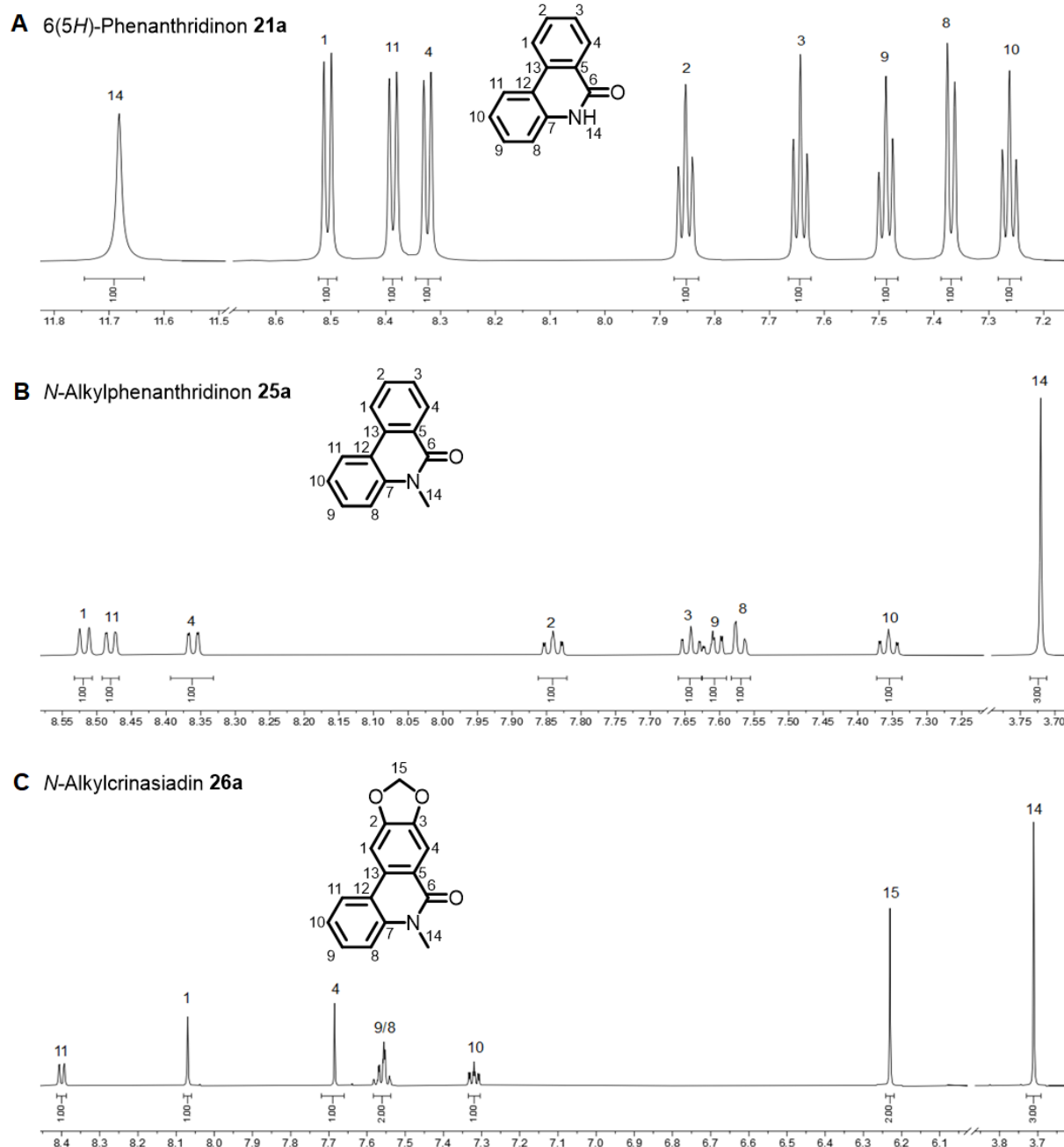


Abbildung 3-328: ^1H -NMR-Spektren von Verbindung (A) **21a**, (B) **22b** und (C) **24a** (DMSO-d_6 , 600 MHz, 293 K).

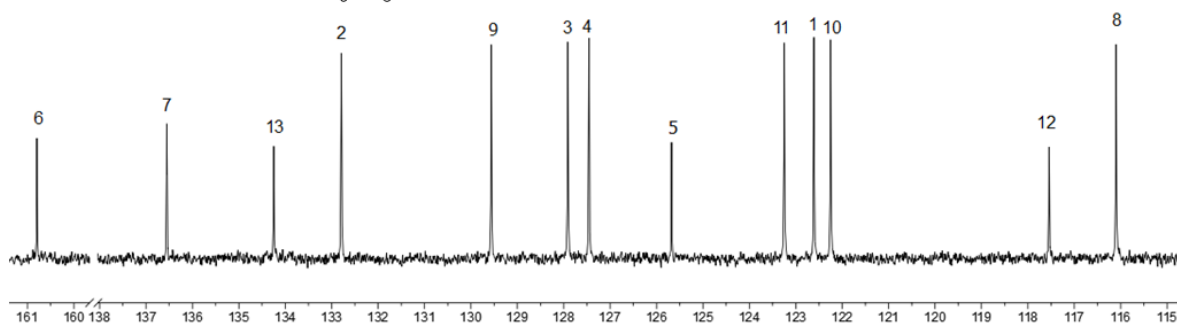
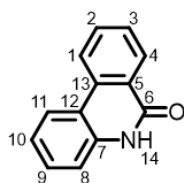
In Abbildung 3-328 ist darüber hinaus zum Vergleich das ^1H -NMR-Spektrum von 6(5*H*)-Phenanthridinon **21a** (A) gezeigt, welches sich mithilfe der Literatur zuordnen ließ.^[495-496] Die Atomnummerierung von **25a** und **26a** ist zur besseren Vergleichbarkeit in Analogie zu **21a** und somit nicht chronologisch. Für Verbindung **21a** ist das stark tieffeldverschobene Singulett bei δ 11.68 dem Proton H^{14} am Stickstoffatom zuzuordnen. Dieses Signal ist in den ^1H -NMR-Spektren von **25a** und **26a** aufgrund der *N*-Methylsubstitution nicht zu finden, stattdessen befindet sich im aliphatischen Bereich jeweils ein Singulett bei δ 3.72 (**25a**) bzw. δ 3.71 (**26a**), das den Protonen H^{14} der Methylgruppe zuzusprechen ist. Die Signale der Protonen H^{1-4} und H^{8-11} von Verbindung **25a** lassen sich analog zu Verbindung **21a** zuweisen. Für das Acetal **26a** sind die Signale der Protonen H^1 und H^4 aufgrund der Nähe zu den

Sauerstoffatomen der Ethergruppen im Vergleich zu **21a** und **25a** hochfeldverschoben und erscheinen als Singulett bei δ 8.07 und δ 7.69. Dem Spektrum von **26a** sind für die Protonen H² und H³ keine Signale mehr zu entnehmen, da diese durch die zwei Ethergruppen substituiert wurden. Die Signale der Protonen H⁸ und H⁹ von **26a** fallen darüber hinaus bei δ 7.53-7.59 zu einem gemeinsamen Multiplett zusammen. Für die beiden Protonen H¹⁸ von **26a** am Kohlenstoffatom, an dem die zwei Ethergruppen gebunden sind, erscheint analog zum *N*-Arylcrinasiadin **24a** bei δ 6.23 ein Singulett.

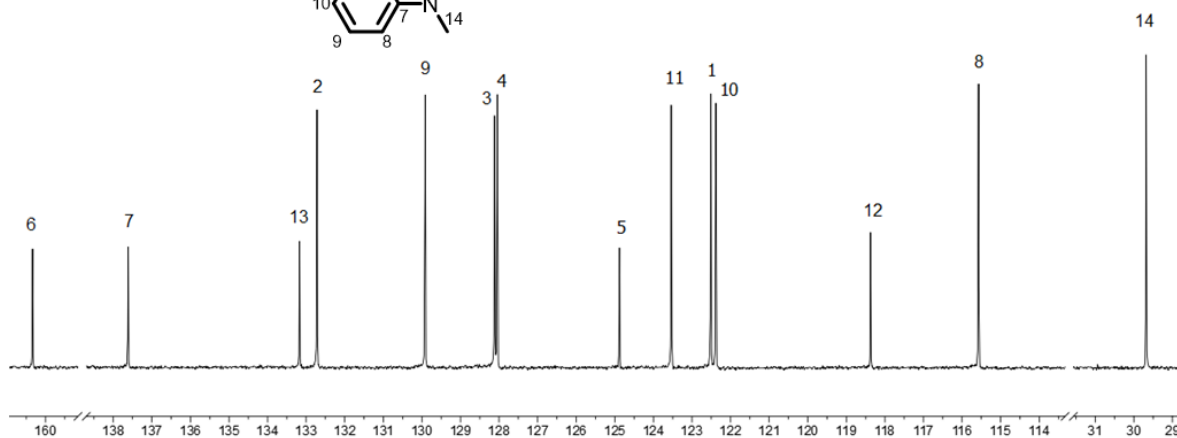
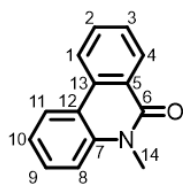
Die ¹³C-NMR-Spektren von *N*-Alkylphenanthridinon **25a** (**B**) und *N*-Alkylcrinasiadin **26a** (**C**) in deuteriertem DMSO sind in Abbildung 3-329 gezeigt. In Abbildung 3-329 ist zudem das ¹³C-NMR-Spektrum von 6(5*H*)-Phenanthridinon **21a** (**A**) gezeigt, welches mithilfe der Literatur zugeordnet werden konnte.^[495-496] Im aliphatischen Bereich der ¹³C-NMR-Spektren von **25a** und **26a** befindet sich im Gegensatz zu **21a** jeweils das charakteristische Signal des primären Kohlenstoffkerns C¹⁴ der Methylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von δ 29.7. Das stark tieffeldverschobene Signal bei δ 160.3 (**25a**) und δ 159.7 (**26a**) kann analog zu **21a** dem Signal des Carbonylkohlenstoffkerns C⁶ zugewiesen werden. Für die Verbindung **25a** lassen sich die restlichen Signale der Kohlenstoffkerne C¹⁻¹³ ebenfalls analog zu **21a** zuordnen. Für die Verbindung **26a** lassen sich die Signale der Kohlenstoffkerne C⁷⁻¹³ ebenfalls analog zu **21a** zuweisen. Das Signal des Kohlenstoffkerns C⁵ von **26a** ist anders als bei den Verbindung **21a** und **25a** leicht hochfeldverschoben und befindet sich bei δ 120.4. Zudem erscheinen Signale der Kohlenstoffkerne C² und C³ nun infolge der Substitution der beiden Ethergruppen im Gegensatz zu **21a** und **25a** als quartäre Kohlenstoffsignale bei δ 152.1 und δ 148.2. Die Signale der tertiären Kohlenstoffkerne C¹ und C⁴ sind aufgrund der Nähe zu den Ethergruppen im Vergleich zu **21a** und **25a** deutlich hochfeldverschoben und befinden sich bei δ 101.3 und δ 105.6. Das neue Signal bei δ 102.3 lässt sich mithilfe des 135-DEPT-Spektrums als sekundäres Kohlenstoffsignal identifizieren und somit dem Kohlenstoffkern C¹⁵ zuweisen.

Darüber hinaus belegen EI-Spektren die zugehörige Struktur, da sich in den Spektren die entsprechenden Molpeaks sowie charakteristische Fragmente identifizieren lassen.

A 6(5*H*)-Phenanthridinon **21a**



B *N*-Alkylphenanthridinon **25a**



C *N*-Alkylcrinasiadin **26a**

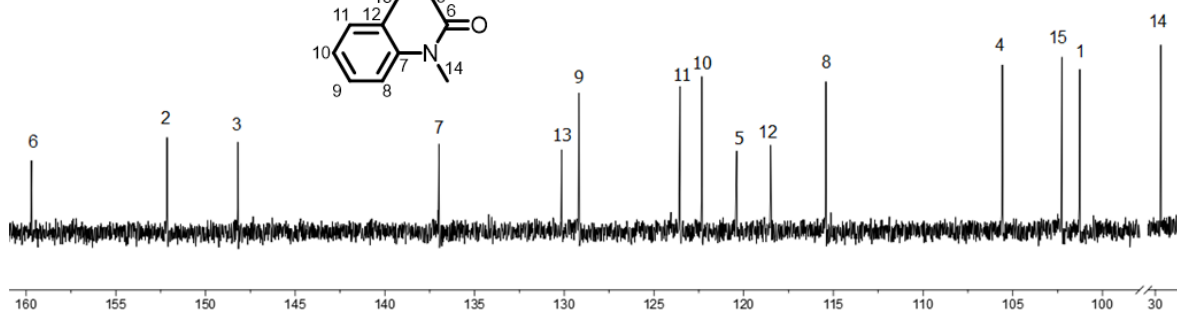
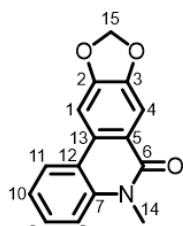
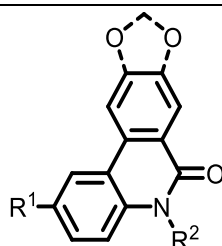


Abbildung 3-329: ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung (A) **21a**, (B) **25a** und (C) **26a** (DMSO- d_6 , 150 MHz, 293 K).

3.4.3.3 Photophysikalische Eigenschaften der *N*-Alkylphenanthridinone **25** und *N*-Alkylcrinasiadine **26**

Es galt ebenfalls, die *N*-Alkylphenanthridinone **25** und *N*-Alkylcrinasiadine **26** mittels stationärer UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie zu untersuchen, da bereits die *N*-Arylphenanthridinone **22** und *N*-Arylcrinasiadine **24** interessante photophysikalische Eigenschaften zeigen. Neben den jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima ließen sich ebenfalls die damit verbundenen molaren Absorptionskoeffizienten ϵ , die Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$ sowie die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F ermitteln (Tabelle 3-100).

Tabelle 3-100: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften (Absorptionsmaxima $\lambda_{max,Abs}$ in Lösung mit molarem Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ und Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_s$) der *N*-Alkylphenanthridinone **25** und *N*-Alkylcrinasiadine **26**.



Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,Abs}$ [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{max,Em(l)}$ [nm] ^[b]	$\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^[c]
21a	H	H	232 (34000), 236 (36500), 252 (17400), 260 (20700), 272 (sh, 12800), 308 (8800), 322 (11500), 335 (9700)	365	2400
21b	F	H	234 (42800), 251 (sh, 13700), 260 (17100), 270 (sh, 11400), 312 (sh, 7500), 327 (9700), 341 (8200)	369	2200
25a	H	Me	233 (49200), 239 (50000), 262 (18600), 276 (sh, 9000), 312 (sh, 7000), 325 (9700), 339 (7600)	367	2300
25b	F	Me	236 (39500), 253 (13100), 262 (15700), 273 (8900), 317 (sh, 6300), 331 (9100), 346 (7700)	373	2100
25c	H	Phenethyl	234 (33400), 240 (34400), 252 (sh, 12300), 262 (13200), 275 (sh, 7100), 310 (sh, 5700), 325 (6400), 339 (5300)	367	2300
26a	H	Me	247 (45000), 269 (17300), 285 (sh, 10500), 297 (sh, 9500), 313 (sh, 12800), 319 (11900), 324 (sh, 11100), 340 (8700)	364	2000
26b	H	Phenethyl	249 (35700), 270 (15900), 286 (sh, 8400), 297 (sh, 7500), 313 (sh, 8700), 318 (8700), 325 (sh, 8100), 340 (5400)	364	2000

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M. ^[b] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M.

$$^{[c]} \Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}}$$

Die Absorptionsspektren der *N*-Alkylphenanthridinone **25** sind sehr ähnlich zum Absorptionsspektrum von 6(5*H*)-Phenanthridinon **21a** (Abbildung 3-330). Im kurzwelligen Bereich zeigt sich ein intensives Maximum zwischen 233 und 240 nm mit einer Schulter. Anschließend folgt ein längerwelliges kleines Maximum zwischen 253 und 262 nm und eine Schulter zwischen 273 und 276 nm. Im langwelligen Bereich treten analog zu **21a** drei weitere Maxima zwischen $\lambda = 310 - 317$ nm, $\lambda = 325 - 331$ nm und $\lambda = 339 - 346$ nm auf. Für die *N*-Alkylcrinasiadine **26** ist im kurzwelligen Bereich hingegen ein charakteristisches Maximum zwischen 247 und 249 nm ohne eine Schulter zu beobachten. Dieses ist im Vergleich zu dem von **21a** und **25a** leicht bathochrom verschoben. Die nachfolgenden längerwelligeren Maxima sind im Gegensatz zu denen von **21a** und **25a** ebenfalls leicht bathochrom verschoben. Die Lage der längstwelligen Absorptionsmaxima bei 340 nm ist jedoch in einer ähnlichen Größenordnung wie bei **21a** und **25**. Das längstwellige Absorptionsmaximum sowohl der *N*-Alkylphenanthridinone **25** als auch der *N*-Alkylcrinasiadine **26** entspricht daher vermutlich, so wie für Verbindung **21a**, dem HOMO→LUMO-Übergang.^[63, 431]

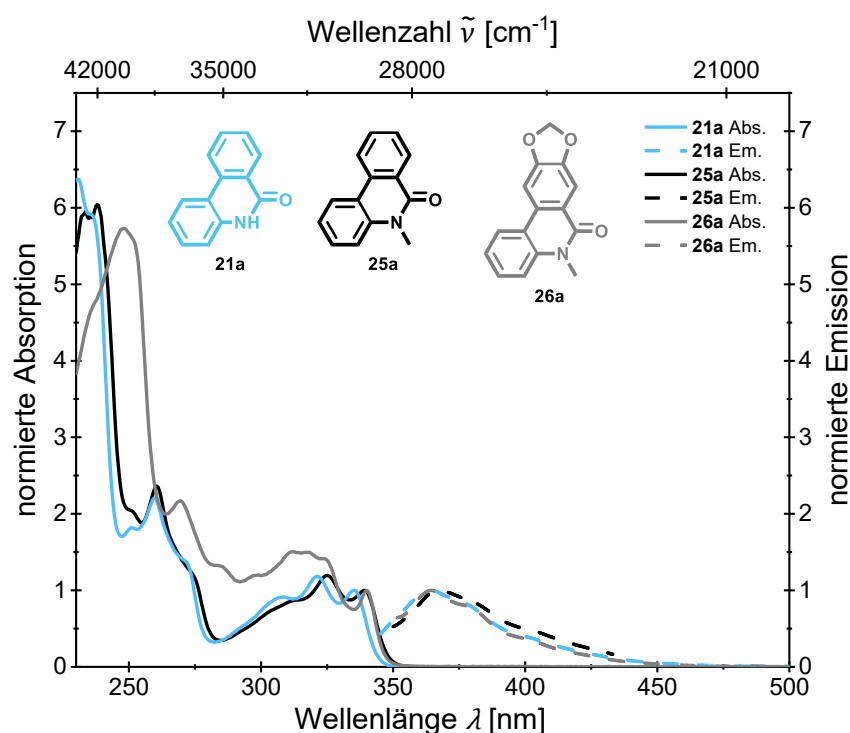


Abbildung 3-330: Normiertes UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektrum von 6(5*H*)-Phenanthridinon **21a**, *N*-Methylphenanthridinon **25a** und *N*-Methylcrinasiadin **26a** (Absorptionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-5}$ M (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M (gestrichelte Linien)).

Des Weiteren sind die Absorptionsmaxima im längerwelligen Bereich der *N*-Alkylphenanthridinone **25a** und **25c** sowie der *N*-Alkylcrinasiadine **26a–b** sehr ähnlich (Abbildung 3-331). Die Absorptionsmaxima im längerwelligen Bereich von Verbindung **25b** mit einem Fluorrest an Position R¹ sind dagegen leicht bathochrom verschoben. Es ist, analog zu

den *N*-Arylphenanthridinonen **22**, anzunehmen, dass der HOMO→LUMO-Übergang hauptsächlich mit dem Phenanthridinonteil der Moleküle verbunden ist.

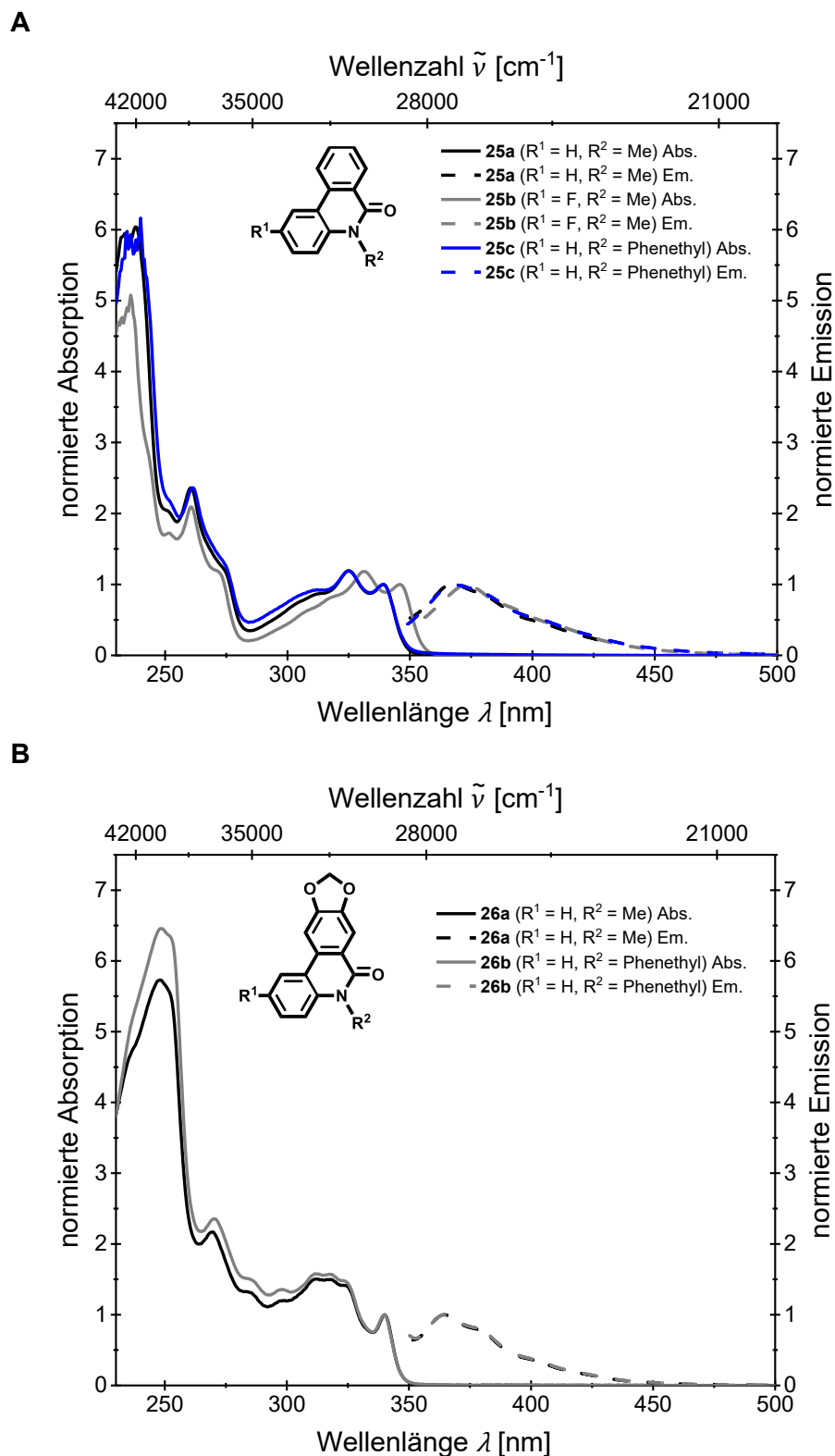


Abbildung 3-331: Normierte UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektrum **(A)** der *N*-Arylphenanthridinone **25** und **(B)** *N*-Alkylcrinasiadine **26** (Absorptionsspektren aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, $c = 10^{-7} \text{ M}$ (gestrichelte Linien)).

Die Emissionsspektren der *N*-Alkylphenanthridinone **25** und *N*-Alkylcrinasiadine **26** weisen im Vergleich zu den *N*-Arylphenanthridinonen **22** und *N*-Arylcrinasiadinen **24** nur ein Emissionsmaximum auf. Die Emissionsbande liegt in unmittelbarer Nähe zur längstwelligsten Absorptionsbande und ist ähnlich zum Emissionsmaximum von 6(5*H*)-Phenanthridinon **21a** (vgl. Abbildung 3-330). Demnach erfolgte die Emission vermutlich aus einem LE-Zustand und ist auf den HOMO→LUMO-Übergang aus dem Phenanthridinonteil zurückzuführen. Die quantenchemischen Rechnungen der *N*-Arylphenanthridinone **22** und *N*-Arylcrinasiadine **24** belegen bereits, dass die LE-Bande dem HOMO→LUMO-Übergang aus der *pseudo-N-intra*-Konformation zuzuordnen ist (vgl. Kapitel 3.4.2.4). Es wurde daher im Folgenden auf die quantenchemische Berechnung der *N*-Alkylphenanthridinone **25** und *N*-Alkylcrinasiadine **26** verzichtet, da sie anstelle des *N*-Arylsubstituenten einen *N*-Alkylrest tragen und somit kein Konformationswechsel in die *pseudo-N-extra*-Konformation stattfindet.

Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F ließ sich nicht für die Verbindungen **25** und **26** bestimmen, da die Verbindungen zu gering emittieren. Bei Raumtemperatur ist der dominierende Deaktivierungsprozess des angeregten S_1 -Zustands von Phenanthridinonen das ISC zum Triplettzustand, was die sehr geringe Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F erklärt.^[63]

3.4.4 Fazit und Ausblick Phenanthridinone

Die Entwicklung der neuartigen BHSL-Sequenz ermöglichte einen schnellen Zugang zu drei *N*-Arylphenanthridinonen **22** und drei *N*-Arylcrinasiadinen **24** (Abbildung 3-332). Durch den Tausch von *Buchwald-Hartwig*-Aminierung und *Suzuki*-Kupplung im Vergleich zu den TAA (Kapitel 3.3) ließ sich die Bildung der schlecht löslichen Zwischenprodukte **21a** und **21b** umgehen und so die Zielprodukte erfolgreich darstellen. Die Zugabe von Wasser in der *Suzuki*-Kupplung verhinderte darüber hinaus die Entstehung des unerwünschten Dihydrophenazinnebenprodukts, was zu einer höheren Ausbeute führte.

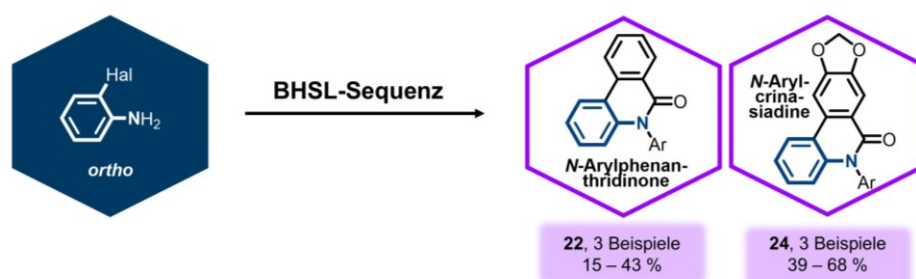


Abbildung 3-332: Überblick über die dargestellten *N*-Arylphenanthridinone **22** und *N*-Arylcrinasiadine **24**.

Des Weiteren eröffnete die Verkettung der *Suzuki*-Kupplung mit der Lactamisierung und der nucleophilen Substitution zu einer neuartigen SLS-Sequenz den Zugang zu drei *N*-Alkylphenanthridinonen **25** und zwei *N*-Alkylcrinasidiene **26** (Abbildung 3-333). Hierunter ließen sich auch die beiden Naturstoffe *N*-Methylcrinasidiin **26a** und *N*-Phenethylcrinasidiin **26b** erfolgreich darstellen.^[79, 460-462]

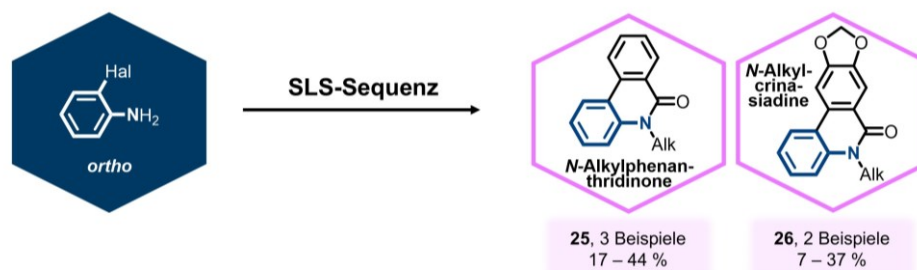
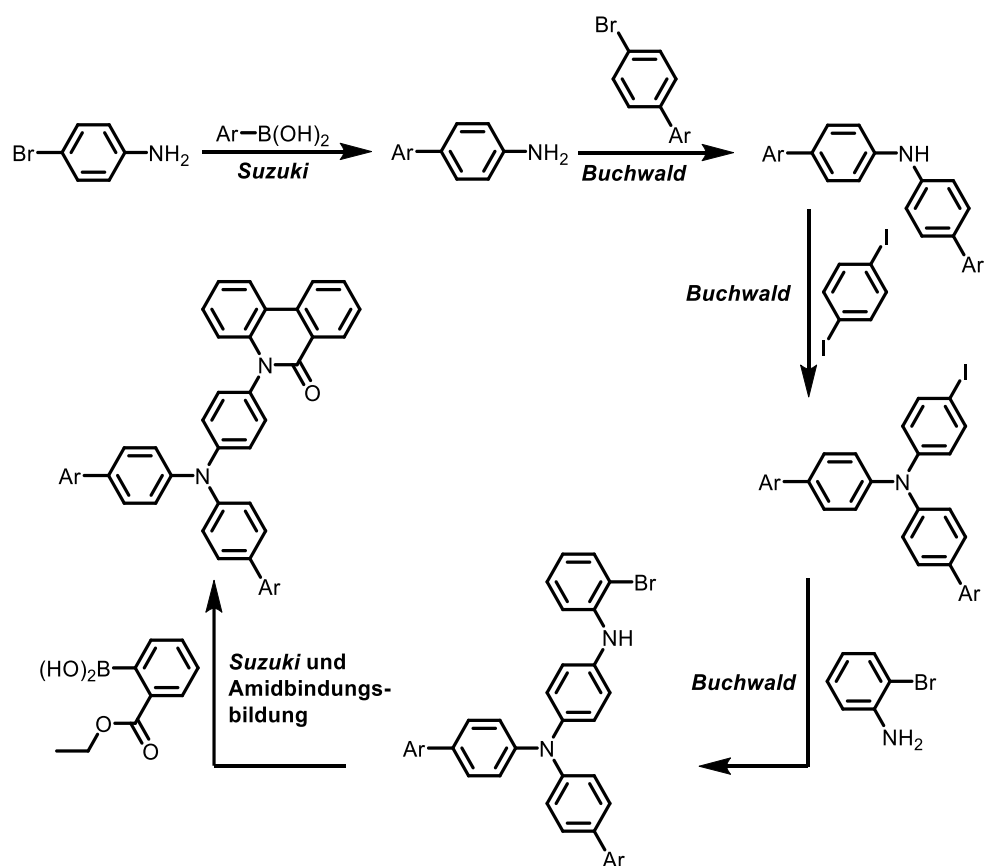


Abbildung 3-333: Überblick über die dargestellten *N*-Arylphenanthridinone **22** und *N*-Arylcrinasidiane **24**.

Der Schwerpunkt zukünftiger Arbeiten könnte zunächst auf der Synthese weiterer Phenanthridinonderivate liegen, um den Einfluss verschiedener Substituenten in den Positionen R^1 und R^2 auf die elektronischen Eigenschaften noch tiefgreifender zu erfassen. Es könnten auch Reste mit langkettigen Kohlenwasserstoffen in das System integriert werden, um die Löslichkeit der Phenanthridinonderivate weiter zu verbessern und dadurch die Ausbeute zu steigern. Zudem könnte auch das Alkaloide *N*-Isopentylcrinasidiin, das sich ebenfalls aus dem Amaryllisgewächs *Zephyranthes candida* isolieren lässt, über die entwickelte MCR synthetisiert werden. Dieser Naturstoff zeigt, genauso wie das in der vorliegenden Arbeit hergestellte *N*-Phenethylcrinasidiin **26b**, starke Zytotoxizität gegen Leukämie-, Lungen- und Dickdarmkrebszellen.^[79, 460-462] Die Alkaloide könnten weiter funktionalisiert und, ebenso wie die bereits hergestellten Derivate **22** und **24–26**, anschließend hinsichtlich ihrer biologischen Aktivität untersucht werden. Wünschenswert wäre auch die Darstellung von *N*-Arylphenanthridinonen mit einer TAA-Einheit, da TAA interessante Eigenschaften besitzen (vgl. Kapitel 3.3). Anwendung könnte dabei die in Schema 3-93 visualisierte Syntheseroute finden.

Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der hergestellten Phenanthridinonderivate **22** und **24–26** ergab, dass die Anwesenheit einer Arylgruppe am Stickstoffatom eine duale Emission verursacht. Hierbei ließ sich das kürzerwellige Emissionsmaximum dem LE-Zustand zuordnen und das längerwellige dem CT-Zustand. Das Verhältnis von LE- zur CT-Bande wird dabei durch die Substituenten an Position R^1 und R^2 beeinflusst. Eine erhöhte CT-Emission tritt auf, wenn R^1 elektronenziehend und R^2 elektronenschiebend substituiert ist. Mittels quantenchemischer Berechnungen ließen sich die photophysikalischen Eigenschaften tiefergehend interpretieren. Die erhaltene LE-Bande entspricht gemäß dieser theoretischen Betrachtung der Emission aus der

pseudo-N-intra-Konformation und die CT-Bande der Emission aus der *pseudo-N-extra*-Konformation. Im Fokus zukünftiger Arbeiten könnte die Untersuchung des Substituenteneinflusses auf die Konformationspräferenz im angeregten Zustand stehen. Die Synthese eines Derivats mit zwei *ortho*-Substituenten an der Aryleinheit wäre beispielsweise denkbar, um gezielt die *pseudo-N-intra*-Konformation zu adressieren. Im Rahmen einer systematischen Substituentenstudie könnten möglicherweise Molekülstrukturen identifiziert werden, die eine verstärkte CT-Emission induzieren. Ein Beispiel lieferten bereits *A. Demeter et al.*, welche ein Derivat mit einer Methoxygruppe in *para*-Position der Aryleinheit synthetisierten, bei dem die Intensität der CT-Emission die der LE-Emission übertrifft.^[63]



Schema 3-93: Mögliche Syntheseroute zur Darstellung von *N*-Arylphenanthridinonen mit einer TAA-Einheit.

Ein Schwerpunkt zukünftiger Arbeiten sollte darüber hinaus auf der Untersuchung der Emissionssolvatochromie liegen, um den CT-Charakter weiter zu quantifizieren. Mithilfe der *Lippert-Mataga*-Gleichung 3-30 ließe sich das Ausmaß des Ladungstransfers während der CT-Reaktion bewerten, wie es auch *A. Demeter et al.* vorschlagen.^[63] Für beide Emissionsprozesse aus den unterschiedlichen Konformeren sollten sich dabei jeweils eigene Regressionsgleichungen aufstellen lassen, wobei insbesondere für die CT-Emission größere Dipolmomentänderungen zu erwarten sind.^[63]

Zukünftige Studien könnten um die Lebenszeitanalyse erweitert werden, um die dynamischen Prozesse der angeregten Zustände experimentell zu validieren. Insbesondere könnte die

Analyse der Lebensdauern der LE- und CT-Zustände sowie einer möglichen Phosphoreszenz dazu beitragen, die Effizienz von ISC und nicht-strahlenden Relaxationsprozessen besser zu verstehen. Dies würde nicht nur die geringe Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F präziser erklären, sondern auch das Verständnis über den Konformationswechsel im angeregten Zustand vertiefen. In diesem Zusammenhang sollten künftig auch die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F differenzierter ermittelt werden, idealerweise anhand stärker emittierender Derivate als der in der vorliegenden Arbeit verwendeten, da für LE- und CT-Emission jeweils unterschiedliche Quantenausbeuten zu erwarten sind. Die Kombination aus theoretischen Berechnungen und experimentellen Lebenszeiten könnte folglich ein umfangreicheres Verständnis der photophysikalischen Eigenschaften der Phenanthridinone liefern.

Ein weiterer vielversprechender Ansatz für zukünftige Untersuchungen ist die Berechnung von *Nucleus-Independent Chemical Shift* (NICS)-Werten^[430, 510-513], um die Aromatizität der Phenanthridinone genauer zu charakterisieren, da diese in der Literatur teils kontrovers diskutiert wird (vgl. Kapitel 3.4.1.1). Die Berechnung von NICS-Werten könnte helfen, die lokalen und globalen aromatischen Eigenschaften in verschiedenen elektronischen Zuständen zu quantifizieren. Dies würde nicht nur ein besseres Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermöglichen, sondern auch wertvolle Informationen über die Stabilität und das Reaktionsverhalten der Phenanthridinone eröffnen. Dies könnte außerdem zusammen mit den bereits durchgeführten TD-DFT-Berechnungen zu einem noch tiefergehenden Verständnis der elektronischen Phenanthridinonstruktur beitragen.

Wie am Beispiel der Phenanthridinone dargelegt, sind Heterocyclen in der Natur weit verbreitet und zum Teil an vielen biologischen Prozessen beteiligt, weshalb sie in der Forschung als bedeutende Verbindungsklasse gelten.^[514] Das während der Optimierungsstudie als Nebenprodukt entstandene Dihydrophenazin ist beispielsweise eine flexible polyheterocyclische Verbindung. Der zentrale 1,4-Dihydropyrazinring trägt zwei anellierte Benzolringe, welche als strukturelles Analogon des Anthracens miteinander verbunden sind (Abbildung 3-334).^[515]

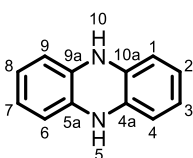


Abbildung 3-334: Struktur und systematische Nummerierung des 5,10-Dihydrophenazin nach IUPAC.

So wie das in der Arbeitsgruppe *T. J. J. Müller* häufig untersuchte Phenothiazin^[65, 102, 109, 516] verfügen Dihydrophenazine im Grundzustand über eine gebogene, schmetterlingsähnliche Struktur,^[517] durch die der 8π -Elektronen-Dihydropyrazinkern die Instabilität der Antiaromatizität vermeidet (*Hückel*-Regel). Der Faltungswinkel θ entlang der *N/N'*-Achse ist

hierbei im Grundzustand und im angeregten Zustand sowohl durch die Substituenten an den Stickstoffatomen als auch durch Substituenten an den Positionen 1, 4, 6 und 9 geprägt.^[384, 515, 518-519] Aufgrund dieser einzigartigen Molekülgeometrie können die Substituenten an den Stickstoffatomen analog zum 1,4-Dihydropyrazin vier verschiedene Konformationen einnehmen (Abbildung 3-335). Eine Umwandlung in die verschiedenen Konformationen kann durch Ring- oder Stickstoffinversion erfolgen.^[515, 520]

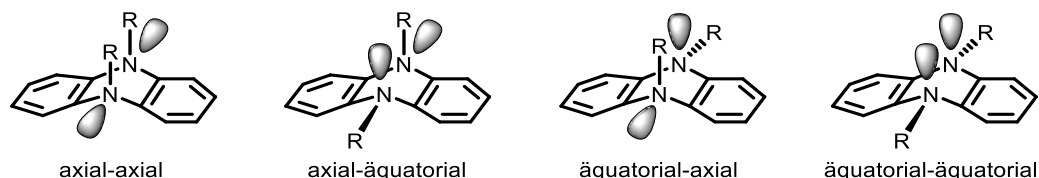


Abbildung 3-335: Vier mögliche Konformationen der Dihydrophenazine.

N,N' -Disubstituierte Dihydrophenazinderivate sind eine Klasse hochelektronenreicher und redoxaktiver Bausteine und haben aufgrund ihrer einzigartigen optischen, elektronischen, magnetischen und chemokatalytischen Eigenschaften ein breites Forschungsinteresse auf sich gezogen.^[521] Sie sind als gute Elektronendonoren bekannt,^[522-523] die unter bestimmten Bedingungen, wie Bestrahlung, Hitze, Elektrolyse und chemischer Oxidation, leicht stabile Radikalkationen ausbilden.^[521, 524-529] Dihydrophenazine können dabei zwei Ein-Elektronenredoxprozessen unterliegen, welche die sukzessive Bildung des Radikalkations und der Dikationspezies initiieren. Sie sind durch diese spezielle zweistufige Redox-eigenschaft mit Ein-Elektronentransfer ausgezeichnete Kathodenmaterialien für das Design stabiler organischer Batterien.^[384, 530-533] Die Stabilität des Radikalkations beruht auf der Planarisierung des Ringsystems, wobei die positive Ladung durch Überlappung der $C-N$ - und $C-N'$ - π -Orbitale vollständig delokalisiert wird. Die Dikationspezies verfügt jedoch meist über ein sehr hohes Redoxpotential sowie über eine intrinsisch instabile Natur (Abbildung 3-336).^[521, 529] Aufgrund ihrer besonderen redoxaktiven Eigenschaften wurden Dihydrophenazine bereits umfassend für die Anwendung in der Organischen Elektronik als p-Typ-Materialien untersucht.^[384, 517, 524, 534-537]

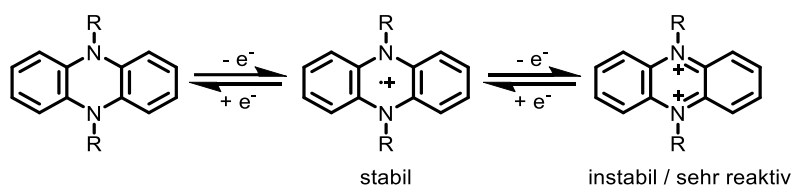


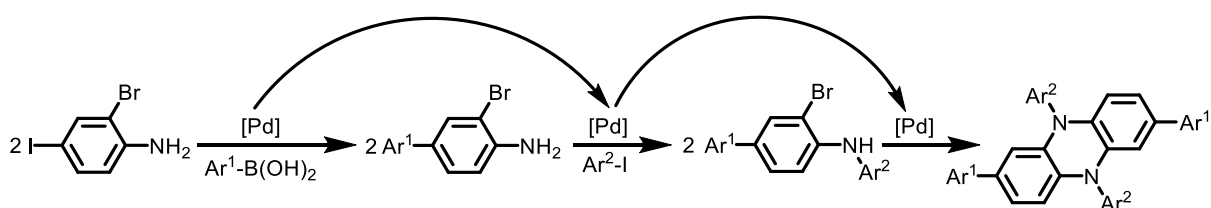
Abbildung 3-336: Reversibles, zweistufiges Oxidationsverhalten von N,N' -disubstituierten Dihydrophenazinen.

Angesichts des einfach herzustellenden, sehr persistenten Radikalkations sind Dihydrophenazine auch aufstrebende Photokatalysatoren in verschiedenen chemischen Umwandlungen.^[521, 538] Hierbei sind speziell die durch sichtbares Licht getriebene reversible

Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation (PET-RAFT) und metallfreie radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP) besonders hervorzuheben.^[521, 539-540]

Dihydrophenazine zeigen darüber hinaus aufgrund von Konformationstransformationen im angeregten Zustand das Phänomen der vibrationsinduzierten Emission.^[384, 541-544] Während im Grundzustand die Antiaromatizität gemäß der $[4n+2]$ π -Elektronenregel von *Hückel* durch eine gebogene Konformation umgangen wird, bevorzugen Dihydrophenazine im angeregten Zustand eine Planarisierung des Ringsystems, die hierbei nach der $[4n]$ π -Elektronenregel von *Baird* durch Aromatizität angetrieben wird.^[515, 545-547] Diese Geometrieänderung von einer gebogenen zu einer planaren Struktur verursacht eine Verlängerung der π -Delokalisierung, was die Emission gravierend moduliert. Ist die photoinduzierte Konformationsplanarisierung unbeschränkt (z.B. in Lösung) fluoreszieren Dihydrophenazine orangerot mit bemerkenswert großer *Stokes*-Verschiebung. Im Gegensatz dazu fluoreszieren sie blau, wenn die Konformationsumwandlung eingeschränkt ist (z.B. im Festkörper und Aggregat).^[519, 541-542, 544] Infolgedessen können Veränderungen der Umgebungsfaktoren wie Temperatur, Feuchtigkeit, *pH*-Wert, Lösungsmittelpolarität und Viskosität eine signifikante Änderung der Fluoreszenzfarbe von Blau zu Orangerot und sogar Weiß bewirken.^[541] Aus diesem Grund wurden Dihydrophenazine in den Bereichen Sensoren, weißlichtemittierenden Materialien und anderen mehrfarbigen intelligenten Materialien umfassend untersucht.^[541]

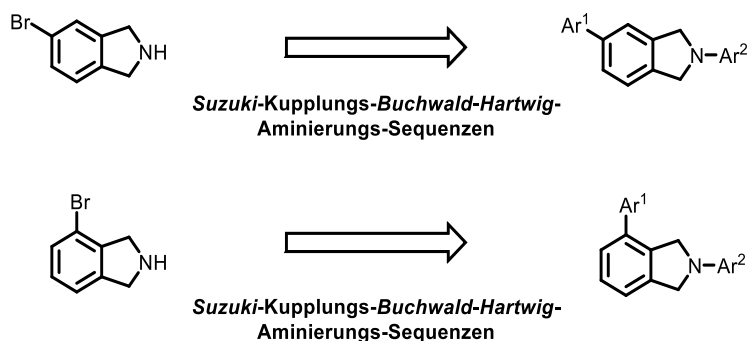
Im Rahmen zukünftiger Arbeiten könnte angesichts der vielseitigen Eigenschaften die optimierte Reaktion der Phenanthridinone dahingehend modifiziert werden, dass selektiv das Nebenprodukt Dihydrophenazin zugänglich ist. Obwohl die zuvor dargelegte Literaturübersicht deutlich veranschaulicht, dass Dihydrophenazine als Heterocyclen bereits umfassend erforscht sind, bietet das erweiterte π -System der *N,N*-Tetraaryldihydrophenazine ein interessantes Forschungsfeld. Dieses System ist in der Literatur noch weitgehend unerforscht und könnte neue Perspektiven für die Materialwissenschaften und Organische Elektronik bieten. Erste Optimierungsversuche führten nicht zum gewünschten Zielprodukt, weshalb weitere Anpassungen der Reaktionsbedingungen notwendig sind.^[548] Ziel dabei war es, *N,N*-Tetraaryldihydrophenazine ähnlich wie Phenanthridinone und TAA über eine neuartige palladiumkatalysierte MCR darzustellen. Es soll dazu im ersten Schritt eine *Suzuki*-Kupplung an 4-Position des Anilins erfolgen. Anschließend soll das Stickstoffatom über eine *Buchwald-Hartwig*-Aminierung einfach substituiert werden und daraufhin die Dimerisierung zum gewünschten Tetraaryldihydrophenazin führen (Schema 3-94).



Schema 3-94: Angestrebte MCR zur Darstellung von *N,N*-Tetraaryldihydrophenazinen.

Die Entwicklung dieser Methode könnte nicht nur zur gezielten Synthese neuer Heterocyclen beitragen, sondern auch literaturunbekannten Verbindungen für umfassende systematische Studien der elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften bereitstellen.

Es könnte neben der Modifizierung von bereits optimierten MCR im weiteren Verlauf der synthetischen Arbeit außerdem ein Fokus auf die Entwicklung einer neuen SBH-Sequenz für weitere Heterocyclen gelegt werden. Interessant wäre beispielsweise die Synthese von Diarylisoindolinen (Schema 3-95), da das Isochinolin-Ringsystem in der Familie der Alkaloide sowie anderer Naturstoffen weit verbreitet ist und ein breites Spektrum interessanter biologischer Eigenschaften aufweist.^[549-555] Isochinoline kommen darüber hinaus als Bausteine in der Totalsynthese von Naturstoffen, aber auch als Motiv beim Design neuer Wirkstoffe zum Einsatz.^[549, 551-552, 556] Sie haben auch Anwendung als Farbstoffe gefunden.^[554, 557] Zum Beispiel zählt das von BASF vertriebene Paliotol® Yellow K 1841^[557] zur Klasse der hochbeständigen und wirksamen Isoindolinfarbstoffe.^[554]



Schema 3-95: Darstellung von Diarylisoindolinen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Angaben zu den allgemeinen Versuchsbedingungen und den analytischen Methoden

4.1.1 Versuchsbedingungen der Synthese

Alle Reaktionen wurden mittels Schlenk-, Septum- und Kanülentechnik unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Für Reaktionen bei höheren Temperaturen kamen beheizte Silikonölbäder zum Einsatz, deren Temperaturen durch die Verwendung von Kontaktthermometern reguliert werden konnten. Das eingesetzte trockene Lösungsmittel 1,4-Dioxan wurde der Lösungsmitteltrocknungsanlage MB-SPS 800 der Firma *M. Braun Inertgas-Systeme GmbH* entnommen und unter Stickstoffatmosphäre mit einem Molekularsieb 4 Å im Dunkeln aufbewahrt.^[558] *N,N*-Dimethylformamid wurde gemäß literaturbekannter Trocknungsmethode getrocknet und unter Stickstoffschutzgas mit einem Molekularsieb 3 Å im Dunkeln gelagert.^[558] Alle verwendeten kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden von den Firmen *Grüssing*, *Merck KGaA*, *Sigma Aldrich*, *Acros Organics*, *BLD Pharmatech Ltd.*, *Carl Roth GmbH & Co. KG* und *Deutero GmbH* ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

Der Reaktionsfortschritt konnte bei allen Reaktionen mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt werden. Es wurden dabei kieselgelbeschichtete und mit Fluoreszenz-Indikator versetzte Aluminium-Fertigfolien F₂₅₄ (Kieselgel 60) der Firma *MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG* eingesetzt. Zur Detektion wurde mit UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm bestrahlt. Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte durch säulenchromatographische Trennung mithilfe der Flash-Technik bei einem Überdruck von circa 2 bar. Dabei wurde Kieselgel 60 (mesh 70-230, Korngröße 0.04-0.063 mm) der Firma *MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG* verwendet. Die Rohprodukte wurden vorher an Celite® 545 der Firma *Carl Roth GmbH* adsorbiert. Als Laufmittel kamen Mischungen aus *n*-Hexan/Ethylacetat zum Einsatz. Für die abschließende Umkristallisation wurden Lösungsmittel mit einem Reinheitsgrad von $\geq 99.0\%$ verwendet. Alle isolierten Zielprodukte wurden final unter Feinvakuum ($10^{-2} - 10^{-3}$ mbar) getrocknet.

4.1.2 Analytik zur Strukturaufklärung

Zur Charakterisierung wurden ¹H-, ¹⁹F-, ¹³C- und 135-DEPT-NMR-Spektren auf den Geräten „AV III 300“ und „AV III 600“ des Herstellers *Bruker* aufgenommen. Bei den verwendeten Lösungsmitteln handelt es sich um deuteriertes Aceton-d₆ (δ_{H} 2.05, δ_{C} 29.84, 206.26), Dimethylsulfoxid-d₆ (δ_{H} 2.50, δ_{C} 39.5), Benzol-d₆ (δ_{H} 7.16, δ_{C} 128.06) und Chloroform-d₁

(δ_{H} 7.26, δ_{C} 77.0). Das Signal des nicht deuterierten Lösungsmittelanteils wurde als interner Standard verwendet. Für die Aufnahme von ^{19}F -NMR-Spektren wurde das Lösungsmittel Chloroform- d_1 mit Trichlorfluormethan (δ_{F} 0.0) versetzt, welches als interner Standard diente. Für die Spektrenaufnahme wurde hierbei eine Relaxationsverzögerungszeit d_1 von 10 s gewählt. Die Spinmultiplizitäten wurden wie nachstehend abgekürzt: s (Singulett); d (Dublett); q (Quartett); dd (Dublett von Dublett); ddd (Dublett von Dublett von Dublett); m (Multipllett). Die Zuordnung von quartären Kohlenstoffkernen (C_{quart}), Methin- (CH), Methylen- (CH_2) und Methylgruppen (CH_3) erfolgte mithilfe der $^{135}\text{-DEPT}$ -Spektren. Die in den ^1H -NMR-Spektren aufgeführten Kopplungskonstanten beziehen sich ausschließlich auf Proton-Proton-Kopplungen (J_{HH}). Bei den ^{13}C -NMR-Spektren betreffen die angegebenen Kopplungskonstanten hingegen ausschließlich die Kopplung zwischen Kohlenstoff- und Fluoratomen (J_{CF}), weshalb in den aufgeführten Daten auf eine gesonderte Kennzeichnung verzichtet wurde. Das Programm Mestrenova 11.0 wurde zur Auswertung der NMR-Spektren genutzt.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte in der massenspektrometrischen Abteilung der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Zur Aufnahme von EI-Massenspektren wurde das Triple-Quadrupol-Massenspektrometer „TSQ 7000“ der Firma *Finnigan MAT* verwendet. Hochaufgelöste ESI-Massenspektren sowie HPLC-Chromatogramme wurden auf dem Gerät UHR-QTOF maXis 4G des Herstellers *Bruker* aufgenommen.

Die IR-Spektren wurden mithilfe des Geräts „IRAffinity-1“ der Firma *Shimadzu* aufgenommen. Die Intensitäten der IR-Absorptionsbanden werden wie folgt abgekürzt: s (stark), m (mittel) und w (schwach).

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mittels dem Elementar vario MICRO CUBE der Firma *PerkinElmer* durchgeführt.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte der Verbindungen erfolgte mit dem Gerät „Melting Point B-540“ der Firma *Büchi*. Hierbei befand sich die Probe in einer oben geöffneten Glaskapillare.

Die Röntgenstrukturanalysen der Kristalle wurden mit einem Bruker Apex Duo CCD-Diffraktometer oder einem Rigaku XtaLAB Synergy S Diffraktometer mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Analyse dieser Daten erfolgte mit OLEX2 durch *Dr. D. Jordan* in Kooperation mit dem Lehrstuhl für nanoporöse und nanoskalierte Materialien von *Prof. Dr. C. Janiak* der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Die abschließende Analyse der Kristallstrukturen sowie die Visualisierung der Molekülgeometrien erfolgte mithilfe der Programme ORTEP-3 und Mercury.^[416, 559]

4.1.3 (Opto)elektronische Analytik

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte unter Argon-Atmosphäre in trockenem Dichlormethan bei Raumtemperatur in einer 4 mL Messzelle. Für die Messung wurde Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (0.1 M in 3 mL CH₂Cl₂) als Elektrolyt verwendet. Die redoxaktiven Substanzen wurden bei den Vorschubgeschwindigkeiten von $v = 100, 250, 500$ und 1000 mV/s vermessen. Die Dreielektrodenanordnung bestand aus einer Arbeitselektrode mit einer 2 mm Platinscheibe, einem Platindraht als Gegenelektrode sowie einer Ag/AgCl (3.0 M, NaCl-Lösung) Referenzelektrode. Als interner Redoxstandard wurde Decamethylferrocen verwendet, dessen Referenzpotential zuvor durch Messungen mit dem von der IUPAC^[560-561] empfohlenen Redoxstandard Ferrocen bestimmt wurde.^[214, 562] Folglich konnten die Cyclovoltammogramme indirekt gegen Ferrocen referenziert werden ($E_0^{0/+1}$ (Decamethylferrocen) = - 585 mV versus $E_0^{0/+1}$ (Ferrocen) = 0 mV). Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte über die Software VersaStudio 2.60.6. Im Falle einer Überlagerung von Strompeaks wurden die Cyclovoltammogramme zur exakten Bestimmung der Redoxpotentiale, unter Verwendung des Programms Condecon, durch Semi-Integration mathematisch umgewandelt (Deconvolution).

Die UV/VIS-Spektren wurden unter Verwendung hochreiner Lösungsmittel (Reinheitsgrad: HPLC oder UVASOL) bei Raumtemperatur auf einem UV/VIS/NIR Lambda 19 Spektrometer aufgenommen. Für die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten wurden fünf Absorptionsspektren bei verschiedenen Konzentrationen gemessen (Fünf-Punkte-Absorptionsmessung). Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden der Auftragung von Extinktion gegen Konzentration wurde gemäß des *Lambert-Beer*'schen Gesetzes bei der gewählten Wellenlänge der Extinktionskoeffizient ermittelt.

Die Fluoreszenzspektren in Lösung wurden bei Raumtemperatur auf einem Hitachi F7000 Spektrometer aufgenommen. Die Emissionsmaxima waren in Lösung bei Raumtemperatur durch die Anregung der Substanzprobe im Bereich des jeweiligen längstwelligen Absorptionsmaximums zugänglich.

Die Festkörperspektren sowie die absoluten Quantenausbeuten in Lösung und die Festkörperquantenausbeuten wurden bei Raumtemperatur auf einem FS5 Fluoreszenzspektrometer der Firma *Edinburgh Instruments* aufgenommen.

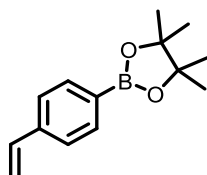
Fluoreszenzlebenszeit τ_F wurden ebenfalls auf dem FS5 Fluoreszenzspektrometer der Firma *Edinburgh Instruments* aufgenommen im TCSPC-Mode. Zur Anregung wurde eine gepulste Laserdiode verwendet (EPLED320, $\lambda_{exc} = 314$ nm). Zur Bestimmung längerer Lebenszeiten wurde der MCS-Modus eingestellt und eine gepulste Laserdiode oder eine gepulste Xenon-Flashlampe eingesetzt. Als Stoppkondition wurde jeweils ein Bereich zwischen 1000 – 1000000 Counts festgelegt. Die Messung basiert auf der elektronischen Zeitbestimmung zwischen dem Anregungsimpuls des Lasers und dem Eintreffen eines emittierten Photons

am Detektor. Es resultiert daraus eine Spannungsrampe, die elektronisch in eine Zeitinformation umgewandelt wird. Wiederholte Messungen dieser Zeitintervalle ergeben eine Häufigkeitsverteilung, aus der die Lebensdauer ermittelt werden kann.^[225] Zur Auswertung der Lebenszeiten wurden dazu die Auswertungsprogramme des FS5 Fluoreszenzspektrometers genutzt und ein Fit mit einem Residuum zwischen 1.0 – 1.3 gewählt. Die Gerätefunktion (*instrumental response function*, IRF) wurde unter gleichen Messbedingungen durchgeführt und als Detektionswellenlänge die Anregungswellenlänge des Lasers festgelegt. Als Streulösung wurde hierbei eine sehr stark verdünnte Ludox®-Wasser-Lösung eingesetzt. Die verwendeten sauerstofffreien Proben wurden entweder durch 30-minütiges Einleiten von Argon oder durch dreimalige Durchführung von 30-minütigen Gefrier-Tau-Zyklen hergestellt.^[350] Alle Emissions- sowie Lebenszeitmessungen bei tiefen Temperaturen erfolgten mit entgasten Probelösungen und durch Abkühlen mit flüssigem Stickstoff (77 K). Zur Herstellung von Emissionsfilmen wurden 1 – 10 Gewichtsprozent der Verbindung, sowie Polymethylmethacrylat (PMMA) in Dichlormethan gelöst, in Formen gegossen und anschließend bei Raumtemperatur ausgehärtet.

4.1.4 Quantenchemische Berechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen erfolgten mit dem Programmpaket Gaussian 16^[355] auf dem Hochleistungsrechencluster *HILBERT* des Zentrums für Informations- und Medientechnologie (ZIM) der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Zum Einsatz kamen dichtefunktionaltheoretische Methoden und nach jeder Geometrieoptimierung zur Bestimmung von Minimumstrukturen ($N_{\text{Imag}} = 0$) bzw. Übergangszuständen schloss sich eine Frequenzanalyse an, bevor weiterführende Berechnungen durchgeführt wurden. Alle verwendeten Methoden, Funktionale und Basissätze wurden unter den jeweiligen Ergebnissen angegeben.

4.2 Synthese und spektroskopische Daten von (4-Vinylphenyl)boronsäurepinakolester **2j**^[563]



RK209

C₁₄H₁₉BO₂

[230.11]

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden 4-Vinylphenylboronsäure (**2i**) (1.0 g, 6.80 mmol, 1.00 Äq.), Pinakol (**28**) (803 mg, 6.80 mmol, 1.01 Äq.) und wasserfreies Magnesiumsulfat (zwei Spatelspitzen) in trockenem THF (50 mL) gelöst. Danach wurde die Suspension 15 h lang bei 20 °C gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) liegt das Produkt **2j** mit einer Ausbeute von 83 % (1.30 g, 5.65 mmol) in Form eines gelben Feststoffs vor.

Smp.: 29 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.43.

¹H-NMR (300 MHz, Chloroform-d): δ 1.35 (s, 12 H), 5.29 (d, ³J = 10.9 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H), 5.81 (dd, ³J = 17.6 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H), 6.73 (dd, ³J = 17.6 Hz, 10.9 Hz, 1 H), 7.35-7.49 (m, 2 H), 7.71-7.82 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Chloroform-d): δ 25.01 (CH₃), 83.92 (C_{quart}), 115.00 (CH₂), 125.66 (CH), 135.16 (CH), 137.03 (CH), 140.35 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 231 (16), 230 ([M]⁺, 100), 215 ([C₁₃H₁₆BO₂]⁺, 71), 144 ([C₈H₅BO₂]⁺, 97), 130 ([C₈H₇BO]⁺, 100), 103 ([C₈H₇N]⁺, 14), 85 ([C₆H₁₂]⁺, 23), 77 ([C₆H₅]⁺, 33), 58 (55).

4.3 Synthese von symmetrisch-*N,N*-brom-substituierten Triarylaminen (*sym*-Br-TAA) **6**

4.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV1) und experimentelle Daten^[268]

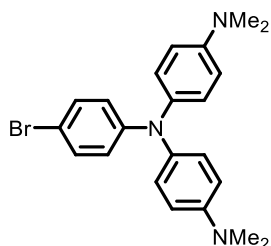
In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden Aryldihalogenid **4** (5.00 mmol, 1.00 Äq.), Diarylamin (**5**) (6.00 mmol, 1.20 Äq.), Palladium(II)acetat (34.0 mg, 15.0 μ mol, 3.00 mol%), 4,5-Bis-(diphenylphosphan)-9,9-dimethylxanthen (145.0 mg, 25.0 μ mol, 5.0 mol%) und Natrium-*tert*-butoxid (720 mg, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) vorgelegt und in trockenem Toluol (7 mL) gelöst. Danach wurde die Suspension 15 h lang bei 110 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das vorliegende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt und abschließend umkristallisiert.

Tabelle 4-1: Experimentelle Details zur Synthese von *sym*-Br-TAA **6** gemäß AV1.

Eintrag	Aryldihalogenid 4 [Einwaage]	Diarylamin 5 [Einwaage]	Ausbeute
1	1-Brom-4-iodbenzol (4m) 1.41 g	4,4'-Bis(dimethylamin) diphenylamin (5a) 1.53 g	6a 759 mg (37 %)
2	1-Brom-4-iodbenzol (4m) 1.41 g	Bis(4-methoxyphenyl)amin (5b) 1.38 g	6b 1.58 g (82 %)
3	1-Brom-4-iodbenzol (4m) 1.41 g	Bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)amin (5c) 1.69 g	6c 1.91 g (87 %)
4	1-Brom-4-iodbenzol (4m) 1.41 g	Diphenylamin (5d) 1.02 g	6d 1.34 g (82 %)
5	1-Brom-3-iodbenzol (4q) 566 mg	Bis(4-methoxyphenyl)amin (5b) 550 mg	6f 497 mg (65 %)
6	1-Brom-3-iodbenzol (4q) 1.41 g	Diphenylamin (5d) 1.02 g	6g 916 mg (57 %)
7	1-Brom-2-iodbenzol (4r) 1.41 g	Bis(4-methoxyphenyl)amin (5b) 1.38 g	6h 1.11 g (58 %)
8	1-Brom-2-iodbenzol (4r) 1.41 g	Diphenylamin (5d) 1.02 g	6i 1.38 g (85 %)

4.3.2 Spektroskopische Daten der symmetrisch-*N,N*-brom-substituierten Triarylamine (*sym*-Br-TAA) 6

*N*¹-(4-Bromphenyl)-*N*¹-(4-(dimethylamin)phenyl)-*N*⁴,*N*⁴-dimethylbenzol-1,4-diamin (**6a**)



RK272

$C_{22}H_{24}BrN_3$

[410.36]

Die Synthese erfolgte gemäß **AV1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) sowie nachfolgender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **6a** mit einer Ausbeute von 37 % (759 mg, 1.86 mmol) in Form eines gelben Feststoffs isoliert.

Smp.: 98 °C

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.50.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.91 (s, 12 H), 6.63-6.69 (m, 2 H), 6.70-6.79 (m, 4 H), 6.93-7.04 (m, 4 H), 7.15-7.26 (m, 2 H).

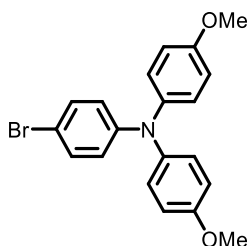
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 40.9 (CH₃), 110.5 (C_{quart}), 114.4 (CH), 120.4 (CH), 127.9 (CH), 132.2 (CH), 137.4 (C_{quart}), 148.9 (C_{quart}), 149.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 412 (28), 411 ([C₂₂H₂₄⁸¹BrN₃]⁺, 99), 410 (33), 409 ([C₂₂H₂₄⁷⁹BrN₃]⁺, 100), 396 ([C₂₁H₂₁⁸¹BrN₃]⁺, 16), 394 ([C₂₁H₂₁⁷⁹BrN₃]⁺, 16), 331 (10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1608 (w), 1582 (w), 1508 (s), 1477 (s), 1443 (m), 1410 (w), 1348 (w), 1304 (m), 1285 (m), 1263 (m), 1219 (m), 1159 (w), 1119 (m), 1103 (w), 1059 (w), 997 (w), 945 (m), 914 (w), 816 (s), 739 (w), 694 (w).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₂H₂₄⁷⁹BrN₃]⁺: ber. 409.1154; gef.: 409.1148.

HPLC (Acetonitril): 97 % (4.2 min).

4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (6b)**RK255**C₂₀H₁₈BrNO₂

[384.27]

Die Synthese erfolgte gemäß **AV1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) sowie nachfolgender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **6b** mit einer Ausbeute von 82 % (1.58 g, 4.10 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs isoliert.

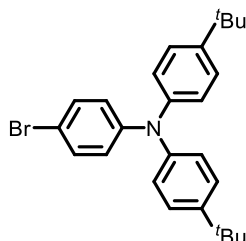
Smp.: 90 °C (Lit.: 99 – 100 °C^[564]).

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.44.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 3.79 (s, 6 H), 6.71-6.78 (m, 2 H), 6.87-6.96 (m, 4 H), 7.02-7.09 (m, 4 H), 7.25-7.32 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 55.7 (CH₃), 112.2 (C_{quart}), 115.8 (CH), 122.0 (CH), 127.9 (CH), 132.5 (CH), 141.1 (C_{quart}), 149.3 (C_{quart}), 157.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 386 (22), 385 ([C₂₀H₁₈⁸¹BrNO₂]⁺, 98), 384 (25), 383 ([C₂₀H₁₈⁷⁹BrNO₂]⁺, 100), 371 (12), 370 ([C₁₉H₁₅⁸¹BrNO₂]⁺, 57), 369 (13), 368 ([C₁₉H₁₅⁷⁹BrNO₂]⁺, 58), 305 (14).

4-Brom-*N,N*-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)anilin (6c)**RK262**C₂₆H₃₀BrN

[436.44]

Die Synthese erfolgte gemäß **AV1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) sowie nachfolgender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **6c** mit einer Ausbeute von 87 % (1.91 g, 4.37 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs isoliert.

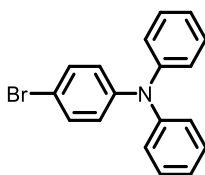
Smp.: 165 °C (Lit.: 158 – 159 °C^[565]).

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 1:1): 0.45.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 1.31 (s, 18 H), 6.83-6.91 (m, 2 H), 6.97-7.05 (m, 4 H), 7.28-7.41 (m, 6 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 31.7 (CH₃), 34.8 (C_{quart}), 114.0 (C_{quart}), 124.6 (CH), 125.2, 127.2, 132.8, 145.6 (C_{quart}), 147.2 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 438 (27), 437 ([C₂₆H₃₀⁸¹BrN]⁺, 90), 436 (30), 435 ([C₂₆H₃₀⁷⁹BrN]⁺, 89), 423 (28), 422 ([C₂₅H₂₇⁸¹BrN]⁺, 99), 421 (31), 420 ([C₂₅H₂₇⁷⁹BrN]⁺, 100), 357 ([C₂₆H₃₁N]⁺, 12), 342 ([C₂₅H₂₈N]⁺, 15).

4-Brom-*N,N*-diphenylanilin (6d)**RK254**C₁₈H₁₄BrN

[324.22]

Die Synthese erfolgte gemäß **AV1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) sowie nachfolgender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **6d** mit einer Ausbeute von 82 % (1.34 g, 4.12 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs isoliert.

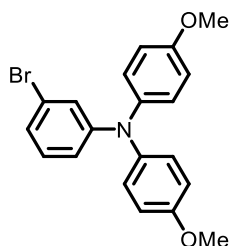
Smp.: 111 °C (Lit.: 106 – 107 °C^[566]).

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.76.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 6.91-6.97 (m, 2 H), 7.00-7.12 (m, 6 H), 7.24-7.35 (m, 4 H), 7.37-7.43 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 115.0 (C_{quart}), 124.4 (CH), 125.4 (CH), 125.7 (CH), 130.4 (CH), 133.0 (CH), 148.2 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 148.8 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 326 (19), 325 ([C₁₈H₁₄⁸¹BrN]⁺, 98), 324 (25), 323 ([C₁₈H₁₄⁷⁹BrN]⁺, 100), 244 ([C₁₈H₁₄N]⁺, 13), 243 (29), 242 (13), 167 ([C₁₂H₉N]⁺, 18), 166 (17).

3-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (6f)**RK281**C₂₀H₁₈BrNO₂

[384.27]

Die Synthese erfolgte gemäß **AV1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) sowie nachfolgender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **6f** mit einer Ausbeute von 83 % (641 mg, 1.67 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs isoliert.

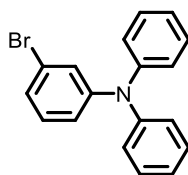
Smp.: 71 °C (Lit.: 78 – 81 °C^[567]).

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.44.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.79 (s, 6 H), 6.75 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 0.9 Hz, 1 H), 6.87-6.89 (m, 1 H), 6.91-6.95 (m, 5 H), 7.06 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H), 7.08-7.11 (m, 4 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.7 (CH₃), 115.8 (CH), 118.3 (CH), 121.9 (CH), 122.9 (CH), 123.2 (C_{quart}), 128.3 (CH), 131.4 (CH), 140.7 (C_{quart}), 151.7 (C_{quart}), 157.8 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 386 (23), 385 ([C₂₀H₁₈⁸¹BrNO₂]⁺, 100), 384 (28), 383 ([C₂₀H₁₈⁷⁹BrNO₂]⁺, 99), 371 (10), 370 ([C₁₉H₁₅⁸¹BrNO₂]⁺, 44), 369 (15), 368 ([C₁₉H₁₅⁷⁹BrNO₂]⁺, 43), 305 ([C₂₀H₁₈NO₂]⁺, 14).

3-Brom-*N,N*-diphenylanilin (6g)**TL4**C₁₈H₁₄BrN

[324.22]

Die Synthese erfolgte gemäß **AV1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) sowie nachfolgender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **6d** mit einer Ausbeute von 57 % (916 mg, 2.83 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs isoliert.

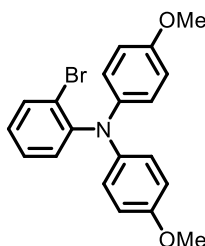
Smp.: 83 °C (Lit.: 91-96 °C^[268]).

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.59.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 6.95-7.02 (m, 1 H), 7.02-7.06 (m, 2 H), 7.07-7.14 (m, 5 H), 7.14-7.20 (m, 1 H), 7.26 (m, 2 H), 7.33 (m, 3 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 122.0 (CH), 124.8 (CH), 125.0 (CH), 125.8 (CH), 130.1 (CH), 130.5 (CH), 131.7 (CH), 148.0 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}), 150.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 372 (10), 371 (48), 326 (17), 325 (86, [C₁₈H₁₄⁸¹BrN]⁺), 324 (26), 323 (100, [C₁₈H₁₄⁷⁹BrN]⁺), 245 (34, [C₁₂H₉⁸¹BrN]⁺), 244 (38, [C₁₈H₁₄N]⁺), 243 (65, [C₁₂H₉⁷⁹BrN]⁺), 242 (26), 241 (20), 167 (40), 166 (35), 141 (23), 140 (14), 139 (16), 115 (22), 77 (36, [C₆H₅]⁺), 76 (10), 51 (31).

2-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (6h)**RK260** $C_{20}H_{18}BrNO_2$

[384.27]

Die Synthese erfolgte gemäß **AV1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) sowie nachfolgender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **6f** mit einer Ausbeute von 58 % (1.11 g, 2.90 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs isoliert.

Smp.: 87 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.45.

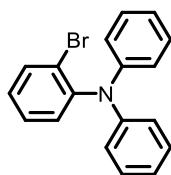
¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.75 (s, 6 H), 6.77-6.92 (m, 8 H), 7.08-7.24 (m, 2 H), 7.38 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.65 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.7 (CH₃), 115.3 (CH), 123.4 (C_{quart}), 124.3 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 129.8 (CH), 131.7 (CH), 135.2 (CH), 142.2 (C_{quart}), 147.4 (C_{quart}), 156.1 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 385 ([C₂₀H₁₈⁸¹BrNO₂]⁺, 85), 383 ([C₂₀H₁₈⁷⁹BrNO₂]⁺, 100), 370 ([C₁₉H₁₅⁸¹BrNO₂]⁺, 80), 368 ([C₁₉H₁₅⁷⁹BrNO₂]⁺, 87), 305 ([C₂₀H₁₈NO₂]⁺, 62), 290 ([C₁₉H₁₆NO₂]⁺, 42), 260 ([C₁₈H₁₄NO]⁺, 30).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1578 (w), 1499 (s), 1468 (s), 1438 (m), 1317 (w), 1281 (w), 1263 (m), 1236 (s), 1173 (m), 1152 (w), 1113 (w), 1090 (w), 1034 (s), 914 (w), 835 (m), 824 (s), 799 (w), 785 (m), 754 (m), 719 (m), 689 (w), 669 (w), 644 (w).

EA für C₂₀H₁₈BrNO₂ [384.3]: ber.: C 62.51, H 4.72, N 3.65; gef.: C 62.56, H 4.69, N 3.65.

2-Brom-*N,N*-diphenylanilin (6i)**RK245**C₁₈H₁₄BrN

[324.22]

Die Synthese erfolgte gemäß **AV1**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) sowie nachfolgender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **6i** mit einer Ausbeute von 85 % (1.38 g, 4.26 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs isoliert.

Smp.: 64 °C (Lit.: 63 °C ^[568]).

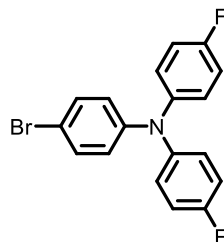
R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 20:1): 0.57.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 6.89-7.01 (m, 6 H), 7.20-7.34 (m, 6 H), 7.38-7.50 (m, 1 H), 7.72 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 122.6 (CH), 122.9 (CH), 124.4 (C_{quart}), 128.7 (CH), 130.0 (CH), 130.1 (CH), 132.7 (CH), 135.3 (CH), 146.3 (C_{quart}), 147.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 325 ([C₁₈H₁₄⁸¹BrN]⁺, 72), 325 ([C₁₈H₁₄⁷⁹BrN]⁺, 73), 245 ([C₁₂H₆⁸¹BrN]⁺, 21), 244 ([C₁₈H₁₄N]⁺, 100), 243 ([C₁₂H₆⁷⁹BrN]⁺, 86), 167 (25), 166 (31), 77 ([C₆H₅]⁺, 23).

4.4 Synthese und spektroskopische Daten von 4-Brom-*N,N*-bis(4-fluorphenyl)anilin **6e**^[332]



RK250

$C_{18}H_{12}BrF_2N$

[360.20]

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden 4-Bromanilin (**1a**) (1.03 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.), 1-Brom-4-fluorbenzol (**4j**) (2.92 g, 13.0 mmol, 2.20 Äq.), Kupfer(II)chlorid (34 mg, 24.0 μ mol, 4.00 mol%), 1,10-Phenanthrolin (42 mg, 24.0 μ mol, 4.00 mol%) und Kaliumhydroxid (2.63 g, 48.0 mmol, 8.00 Äq.) vorgelegt und in trockenem Toluol (38 mL) gelöst. Danach wurde die Suspension 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 100:1) liegt das Produkt **6e** mit einer Ausbeute von 23 % (494 mg, 1.37 mmol) in Form eines gelben Feststoffs vor.

Smp.: 64 °C (Lit.: 56-58 °C^[332]).

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 100:1): 0.73.

1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6): δ 6.85-6.92 (m, 2 H), 7.09-7.15 (m, 4 H), 7.35-7.43 (m, 2 H).

^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6): δ 114.6 (C_{quart}), 117.2 (d, CH, $^2J = 22.8$ Hz), 124.5 (CH), 127.5 (d, CH, $^3J = 8.3$ Hz), 133.0 (CH), 144.5 (d, C_{quart} , $^4J = 2.9$ Hz), 148.4 (C_{quart}), 160.1 (d, C_{quart} , $^1J = 241.8$ Hz).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 361 ($[C_{18}H_{12}^{81}BrF_2N]^+$, 85), 359 ($[C_{18}H_{12}^{79}BrF_2N]^+$, 100), 280 ($[C_{18}H_{12}F_2N]^+$, 14), 279 ($[C_{13}H_9^{81}BrFN]^+$, 35), 278 ($[C_{13}H_{10}^{79}BrFN]^+$, 10), 159 ($[C_{16}H_{11}N]^+$, 10), 75 ($[C_6H_3]^+$, 16).

4.5 Synthese von symmetrisch-*N,N*-*para*-biaryl-substituierten Triarylaminen (*sym-p*-bTAA) **7**

4.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV2) und experimentelle Daten^[237]

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden 4-Bromanilin (**1a**) (86.0 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.), Arylboronsäure **2** (0.550 mmol, 1.10 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (14.0 mg, 25.0 μ mol, 5.00 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (15.0 mg, 50.0 μ mol, 10.0 mol%) und Cäsiumcarbonat (570 mg, 1.75 mmol, 3.50 Äq.) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (3.5 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 1 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden (Hetero)arylbromid **4** (1.25 mmol, 2.50 Äq.) und Natrium-*tert*-butoxid (240 mg, 2.50 mmol, 5.00 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Danach wurde die Suspension 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das vorliegende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt und abschließend umkristallisiert.

Tabelle 4-2: Experimentelle Details zur Synthese von *sym-p*-bTAA **7** gemäß AV2.

Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	Arylbromid 4 [Einwaage]	Ausbeute
1	4-Dimethylamino-phenylboronsäureester (2a) 136 mg	4-Brom- <i>N,N</i> -dimethylanilin (4a) 250 mg	7a 24 mg (11 %)
2	4-Dimethylamino-phenylboronsäureester (2a) 136 mg	4-Bromanisol (4b) 234 mg	7b 72 mg (34 %)
3	4-Dimethylamino-phenylboronsäureester (2a) 136 mg	1-Brom-4- <i>tert</i> -butyl-benzol (4d) 266 mg	7c 53 mg (22 %)
4	4-Dimethylamino-phenylboronsäureester (2a) 136 mg	Brombenzol (4g) 196 mg	7d 43 mg (24 %)
5	4-Dimethylamino-phenylboronsäureester (2a) 136 mg	1-Brom-4-fluorbenzol (4j) 219 mg	7e 85 mg (42 %)

Tabelle 4-2: Fortsetzung experimentelle Details zur Synthese von *sym-p*-bTAA **7** gemäß **AV2**.

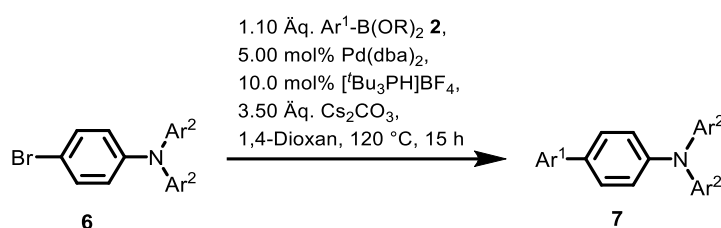
Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	Arylbromid 4 [Einwaage]	Ausbeute
6	Phenylboronsäure (2d) 67 mg	4-Brom- <i>N,N</i> -dimethylanilin (4a) 250 mg	7k 168 mg (83 %)
7	Phenylboronsäure (2d) 67 mg	4-Bromanisol (4b) 234 mg	7l 167 mg (88 %)
8	Phenylboronsäure (2d) 67 mg	1-Brom-4- <i>tert</i> -butyl-benzol (4d) 266 mg	7m 169 mg (77 %)
9	Phenylboronsäure (2d) 67 mg	Brombenzol (4g) 196 mg	7n 157 mg (98 %)
10	Phenylboronsäure (2d) 67 mg	1-Brom-4-fluorbenzol (4j) 219 mg	7o 133 mg (74 %)
11	4-Fluorphenylboronsäure (2e) 77 mg	4-Brom- <i>N,N</i> -dimethylanilin (4a) 250 mg	7p 155 mg (73 %)
12	4-Fluorphenylboronsäure (2e) 77 mg	4-Bromanisol (4b) 234 mg	7q 137 mg (69 %)
13	4-Fluorphenylboronsäure (2e) 77 mg	1-Brom-4- <i>tert</i> -butyl-benzol (4d) 266 mg	7r 177 mg (78 %)
14	4-Fluorphenylboronsäure (2e) 77 mg	Brombenzol (4g) 196 mg	7s 129 mg 76 %
15	4-Fluorphenylboronsäure (2e) 77 mg	1-Brom-4-fluorbenzol (4j) 219 mg	7t 122 mg (65 %)
16	4-(Trifluormethyl)phenylboronsäure (2f) 104 mg	4-Brom- <i>N,N</i> -dimethylanilin (4a) 250 mg	7u 219 mg (92 %)
17	4-(Trifluormethyl)phenylboronsäure (2f) 104 mg	1-Brom-4- <i>tert</i> -butyl-benzol (4d) 266 mg	7w 247 mg (98 %)
18	4-(Trifluormethyl)phenylboronsäure (2f) 104 mg	Brombenzol (4g) 196 mg	7x 173 mg (89 %)
19	4-(Trifluormethyl)phenylboronsäure (2f) 104 mg	1-Brom-4-fluorbenzol (4j) 219 mg	7y 168 mg (79 %)
20	4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 84 mg	4-Brombiphenyl (4f) 291 mg	7ae 202 mg (80 %)
21	4-Methylphenylboronsäure (2c) 75 mg	1-Brom-4-chlorbenzol (4i) 239 mg	7an 163 mg (81 %)
22	4-Vinylphenylboronsäure (2i) 81 mg	1-Brom-4-fluorbenzol (4j) 219 mg	7ao 68 mg (35 %)

4.5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV3) und experimentelle Daten^[237]

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden Arylboronsäure **2** (0.550 mmol, 1.10 Äq.), *sym-p*-Br-TAA (**6**) (0.500 mmol, 1.00 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)-palladium(0) (14.0 mg, 25.0 μ mol, 5.00 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (15.0 mg, 50.0 μ mol, 10.0 mol%) und Cäsiumcarbonat (570 mg, 1.75 mmol, 3.50 Äq.) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (3.5 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das vorliegende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt und abschließend umkristallisiert.

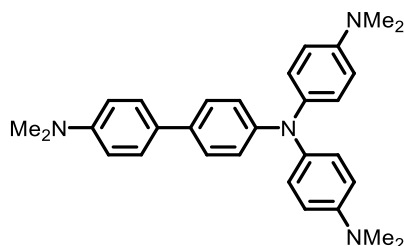
Tabelle 4-3: Experimentelle Details zur Synthese von *sym-p*-bTAA **7** gemäß AV3.

Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	<i>sym-p</i> -Br-TAA 6 [Einwaage]	Ausbeute
1	4-Cyanophenylboronsäureester (2g) 126 mg	<i>sym-p</i> -Br-TAA (6a) 205 mg	7z 169 mg (78 %)
2	4-Cyanophenylboronsäureester (2g) 126 mg	<i>sym-p</i> -Br-TAA (6b) 192 mg	7aa 170 mg (84 %)
3	4-Cyanophenylboronsäureester (2g) 126 mg	<i>sym-p</i> -Br-TAA (6c) 218 mg	7ab 195 mg (85 %)
4	4-Cyanophenylboronsäureester (2g) 126 mg	<i>sym-p</i> -Br-TAA (6d) 162 mg	7ac 154 mg (89 %)
5	4-Cyanophenylboronsäureester (2g) 126 mg	<i>sym-p</i> -Br-TAA (6e) 180 mg	7ad 157 mg (82 %)



4.5.3 Spektroskopische Daten der symmetrisch-*N,N*-*para*-biaryl-substituierten Triarylamine (sym-*p*-bTAA) 6

N,N-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)-*N,N*-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (7a)



RK187

$C_{30}H_{34}N_4$

[450.63]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7a** mit einer Ausbeute von 11 % (24 mg, 53.3 μ mol) in Form eines roten Feststoffs erhalten.

Smp.: 193 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.18.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ 2.83 (s, 12 H), 2.95 (s, 6 H), 6.68-6.88 (m, 8 H), 6.92-7.05 (m, 4 H), 7.33-7.40 (m, 2 H), 7.40-7.48 (m, 2 H).

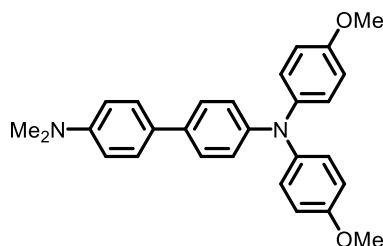
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6): δ 40.7 (CH₃), 41.0 (CH₃), 97.1 (CH), 97.5 (CH), 113.8 (CH), 114.5 (CH), 119.0 (CH), 127.0 (C_{quart}), 127.4 (CH), 133.5 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}), 150.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 451 (32), 450 ([M]⁺, 100), 435 ([C₁₉H₃₁N₄]⁺, 17), 434 ([C₁₉H₃₀N₄]⁺, 10), 224 ([C₁₄H₁₄N₃]⁺, 60), 217 ([C₁₆H₁₁N]⁺, 14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1609 (m), 1497 (s), 1443 (m), 1410 (w), 1379 (w), 1350 (m), 1319 (m), 1304 (m), 1275 (m), 1221 (m), 1163 (m), 1128 (w), 1057 (m), 947 (w), 810 (s).

HR-MS (ESI) (m/z) für [C₃₀H₃₄N₄]⁺: ber. 450.2784; gef.: 450.2778.

HPLC (Acetonitril): 99 % (3.2 min).

***N*⁴,*N*⁴-Bis(4-methoxyphenyl)-*N*⁴,*N*⁴-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (7b)****RK169**C₂₈H₂₈N₂O₂

[424.54]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7b** mit einer Ausbeute von 34 % (72 mg, 0.170 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 132 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.22.

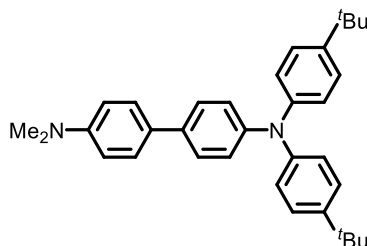
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 2.96 (s, 6 H), 3.79 (s, 6 H), 6.78-6.81 (m, 2 H), 6.88-6.92 (m, 6 H), 7.01-7.06 (m, 4 H), 7.41-7.44 (m, 2 H), 7.44-7.47 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 40.6 (CH₃), 55.7 (CH₃), 113.7 (CH), 115.6 (CH), 122.0 (CH), 127.2 (CH), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 129.4 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 142.0 (C_{quart}), 148.0 (C_{quart}), 150.7 (C_{quart}), 156.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 425 (26), 424 ([M]⁺, 100), 410 ([C₂₇H₂₆N₂O₂]⁺, 11), 409 ([C₂₇H₂₅N₂O₂]⁺, 39), 212 ([C₁₃H₁₁NO₂]⁺, 23), 205 ([C₁₅H₁₁N]⁺, 12), 204 ([C₁₅H₁₀N]⁺, 36).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1609 (m), 1585 (w), 1495 (s), 1454 (m), 1439 (m), 1418 (w), 1403 (w), 1356 (w), 1317 (m), 1269 (m), 1236 (s), 1177 (m), 1165 (m), 1128 (w), 1105 (m), 1059 (s), 1032 (s), 1007 (w), 993 (w), 945 (w), 912 (w), 808 (s), 783 (w), 775 (w), 762 (w), 712 (w), 698 (w), 644 (w), 613 (w).

EA für C₂₈H₂₈N₂O₂ [424.5]: ber.: C 79.22, H 6.65, N 6.60; gef.: C 79.07, H 6.61, N 6.34.

***N,N*-Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-*N,N*-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (7c)****RK201**C₃₄H₄₀N₂

[476.71]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7c** mit einer Ausbeute von 22 % (53 mg, 0.111 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 174 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.64.

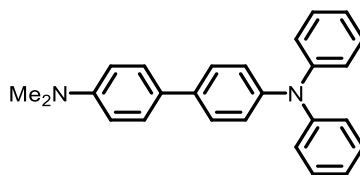
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 1.32 (s, 18 H), 2.97 (s, 6 H), 6.78-6.84 (m, 2 H), 6.98-7.04 (m, 6 H), 7.30-7.37 (m, 4 H), 7.45-7.52 (m, 4 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 31.7 (CH₃), 42.0 (CH₃), 114.1 (CH), 120.5 (CH), 124.6 (CH), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 129.9 (CH), 132.7 (C_{quart}), 135.38 (C_{quart}), 138.1 (C_{quart}), 141.9 (C_{quart}), 150.9 (C_{quart}), 152.8 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 477 (34), 476 ([M]⁺, 100), 462 ([C₃₃H₃₈N₂]⁺, 21), 461 ([C₃₃H₃₇N₂]⁺, 60), 238 (20), 231 ([C₁₇H₁₃N]⁺, 35), 230 ([C₁₇H₁₂N]⁺, 34), 83 ([C₅H₉N]⁺, 15), 69 ([C₄H₇N]⁺, 50), 57 ([C₄H₉]⁺, 26), 56 ([C₄H₈]⁺, 75).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1609 (w), 1497 (s), 1460 (w), 1443 (w), 1362 (w), 1350 (w), 1321 (w), 1294 (w), 1267 (m), 1221 (w), 1182 (w), 1165 (w), 949 (w), 922 (w), 826 (m), 810 (m), 779 (w), 743 (w), 689 (w), 625 (w).

EA für C₃₄H₄₀N₂ [476.7]: ber.: C 85.67, H 8.46, N 5.88; gef.: C 85.71, H 8.67, N 5.63.

***N*⁴,*N*⁴-Dimethyl-*N*⁴,*N*⁴-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (7d)****RK168**C₂₆H₂₄N₂

[364.49]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7d** mit einer Ausbeute von 24 % (43 mg, 0.118 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 168 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.63.

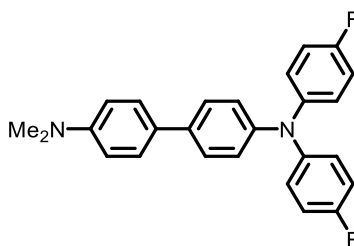
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.97 (s, 6 H), 6.78-6.74 (m, 2 H), 7.02-7.05 (m, 2 H), 7.05-7.09 (m, 6 H), 7.27-7.31 (m, 4 H), 7.48-7.54 (m, 4 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 40.6 (CH₃), 113.7 (CH), 123.6 (CH), 124.8 (CH), 125.4 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 129.0 (C_{quart}), 130.2 (CH), 136.8 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}), 148.8 (C_{quart}), 150.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 365 (27), 364 ([M]⁺, 100), 349 ([C₂₅H₂₁N₂]⁺, 30), 182 ([C₁₃H₁₀N]⁺, 19), 181 ([C₁₃H₁₁N]⁺, 17).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1611 (m), 1589 (m), 1485 (s), 1447 (w), 1402 (w), 1354 (w), 1331 (w), 1317 (w), 1271 (m), 1227 (w), 1215 (w), 1192 (w), 1165 (w), 1125 (w), 1115 (w), 1078 (w), 1063 (w), 1028 (w), 1015 (w), 999 (w), 947 (w), 918 (w), 887 (w), 843 (w), 810 (s), 745 (s), 737 (m), 716 (w), 692 (s), 664 (w), 646 (w), 621 (w).

EA für C₂₆H₂₄N₂ [364.5]: ber.: C 85.68, H 6.64, N 7.69; gef.: C 85.56, H 6.61, N 7.50.

***N*⁴,*N*⁴-Bis(4-fluorphenyl)-*N*⁴,*N*⁴-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (**7e**)****RK193**C₂₆H₂₂F₂N₂

[400.47]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7e** mit einer Ausbeute von 42 % (85 mg, 0.212 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 131 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.60.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 2.97 (s, 6 H), 6.76-6.85 (m, 2 H), 6.98-7.02 (m, 2 H), 7.05-7.12 (m, 8 H), 7.45-7.54 (m, 4 H).

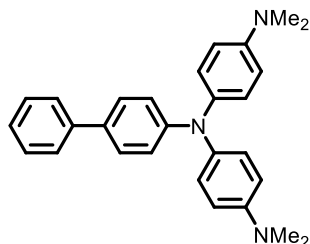
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 40.6 (CH₃), 113.7 (CH), 116.9 (d, CH, ²J = 18.0 Hz), 124.4 (CH), 125.5 (CH), 126.4 (d, CH, ³J = 8.2 Hz), 127.5 (C_{quart}), 127.7 (CH), 132.6 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}), 150.9 (C_{quart}), 159.5 (d, C_{quart}, ¹J = 240.6 Hz).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 401 (25), 400 ([M]⁺, 100), 385 ([C₂₅H₁₉F₂N₂]⁺, 12), 215 ([C₁₃H₇F₂N]⁺, 15), 200 ([C₁₃H₁₁FN]⁺, 53), 56 ([C₃H₆N]⁺, 11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1612 (w), 1495 (s), 1445 (w), 1422 (w), 1352 (w), 1302 (w), 1269 (w), 1217 (m), 1190 (w), 1167 (w), 1150 (w), 1067 (w), 1057 (w), 1011 (w), 991 (w), 947 (w), 916 (w), 824 (m), 802 (m), 777 (w), 708 (w).

HR-MS (ESI) (m/z) für [C₂₆H₂₂F₂N₂+H]⁺: ber. 401.1828; gef.: 401.1824.

HPLC (Acetonitril): 96 % (4.2 min).

***N'*-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-*N'*-(4-(dimethylamino)phenyl)-*N*⁴,*N*⁴-dimethylbenzen-1,4-diamin (7k)****RK167**C₂₈H₂₉N₃

[407.56]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7k** mit einer Ausbeute von 83 % (169 mg, 0.415 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 177 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.40.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 2.93 (s, 12 H), 6.74-6.77 (m, 4 H), 6.85-6.88 (m, 2 H), 7.02-7.05 (m, 4 H), 7.23-7.26 (m, 1 H), 7.37-7.40 (m, 2 H), 7.42-7.45 (m, 2 H), 7.56-7.59 (m, 2 H).

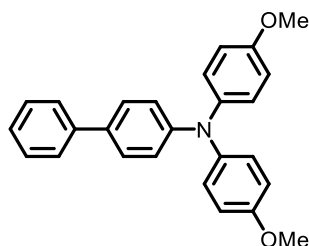
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 41.0 (CH₃), 114.6 (CH), 119.7 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 129.6 (CH), 131.8 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 138.3 (C_{quart}), 142.0 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 408 (29), 407 ([M]⁺, 100), 392 ([C₂₇H₂₆N₃]⁺, 23), 244 ([C₁₈H₁₃N]⁺, 11), 204 ([C₁₅H₁₀N]⁺, 15), 203 ([C₁₅H₉N]⁺, 16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1605 (m), 1597 (m), 1512 (s), 1485 (m), 1441 (m), 1408 (w), 1366 (w), 1317 (m), 1288 (m), 1260 (m), 1231 (m), 1215 (w), 1202 (w), 1180 (w), 1159 (m), 1125 (w), 1119 (w), 1065 (w), 1055 (w), 1043 (w), 1001 (w), 984 (w), 945 (m), 905 (s), 880 (w), 810 (m), 762 (s), 748 (m), 700 (m), 652 (w).

EA für C₂₈H₂₉N₃ [407.6]: ber.: C 82.52, H 7.17, N 10.31; gef.: C 82.74, H 7.14, N 10.21.

***N,N*-Bis(4-methoxyphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amin (7I)**



RK166

$C_{26}H_{23}NO_2$

[381.48]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7I** mit einer Ausbeute von 88 % (167 mg, 0.438 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 129 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.42.

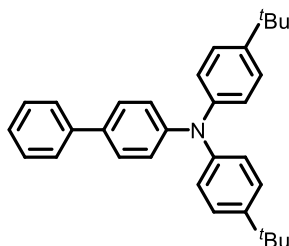
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.79 (s, 6 H), 6.90-6.94 (m, 6 H), 7.06-7.10 (m, 4 H), 7.25-7.27 (m, 1 H), 7.38-7.42 (m, 2 H), 7.48-7.51 (m, 2 H), 7.58-7.61 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.7 (CH₃), 115.7 (CH), 121.1 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 129.6 (CH), 133.5 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 149.3 (C_{quart}), 157.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 382 (26), 381 ([M]⁺, 100), 367 ([C₂₅H₂₁NO₂]⁺, 22), 366 ([C₂₅H₂₀NO₂]⁺, 77), 152 ([C₁₁H₆N]⁺, 15).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1611 (m), 1599 (m), 1501 (s), 1485 (s), 1466 (m), 1452 (m), 1437 (m), 1414 (w), 1317 (s), 1288 (m), 1263 (w), 1233 (s), 1200 (w), 1179 (m), 1161 (m), 1099 (m), 1076 (w), 1032 (s), 1009 (m), 989 (w), 959 (w), 941 (w), 907 (w), 826 (s), 812 (m), 783 (w), 762 (s), 750 (m), 718 (m), 692 (s), 648 (m).

EA für C₂₆H₂₃NO₂ [381.5]: ber.: C 81.86, H 6.08, N 3.67; gef.: C 81.74, H 5.94, N 3.62.

***N,N*-Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amin (7m)****RK198**C₃₂H₃₅N

[433.64]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7m** mit einer Ausbeute von 77 % (168 mg, 0.387 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 199 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.84.

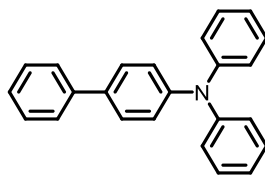
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 1.32 (s, 18 H), 6.99-7.06 (m, 6 H), 7.30 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.35-7.38 (m, 4 H), 7.40-7.46 (m, 2 H), 7.53-7.57 (m, 2 H), 7.59-7.65 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 31.7 (CH₃), 34.9 (C_{quart}), 123.6 (CH), 125.1 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 128.4 (CH), 129.7 (CH), 135.1 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 434 (27), 433 ([M]⁺, 92), 419 ([C₃₁H₃₃N]⁺, 34), 418 ([C₃₁H₃₂N]⁺, 100), 388 ([C₂₉H₂₆N]⁺, 12), 357 ([C₂₆H₃₁N]⁺, 14), 342 ([C₂₅H₂₈N]⁺, 26), 202 ([C₁₅H₈N]⁺, 26), 188 (14), 173 (38), 135 (10), 57 ([C₄H₉]⁺, 14), 56 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1597 (m), 1578 (w), 1508 (s), 1487 (m), 1460 (w), 1449 (w), 1362 (w), 1319 (m), 1296 (w), 1281 (m), 1267 (m), 1238 (w), 1188 (w), 1177 (w), 1155 (w), 957 (w), 924 (w), 910 (w), 829 (s), 791 (w), 762 (s), 737 (m), 723 (m), 696 (m), 665 (w), 642 (w), 633 (w).

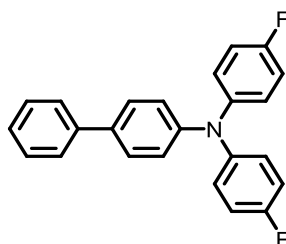
EA für C₃₂H₃₅N [433.6]: ber.: C 88.63, H 8.14, N 3.23; gef.: C 88.53, H 8.09, N 3.13.

***N,N*-Diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4-amin (7n)****RK164**C₂₄H₁₉N

[321.42]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7n** mit einer Ausbeute von 98 % (157 mg, 0.488 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 112 °C.**R_f**(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.71.**¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆):** δ 7.04-7.12 (m, 8 H), 7.29-7.34 (m, 5 H), 7.41-7.45 (m, 2 H), 7.56-7.61 (m, 2 H), 7.62-7.66 (m, 2 H).**¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 124.0 (CH), 124.6 (CH), 125.2 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 128.5 (CH), 129.7 (CH), 130.3 (CH), 135.9 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 148.2 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}).**EI MS (70 eV, *m/z* (%)):** 322 (23), 321 ([M]⁺, 100), 320 ([C₂₄H₁₉N]⁺, 24), 243 ([C₁₈H₁₃N]⁺, 15), 242 ([C₁₈H₁₂N]⁺, 14), 167 ([C₁₂H₉N]⁺, 10), 166 ([C₁₂H₈N]⁺, 13), 152 ([C₁₂H₈]⁺, 15), 77 ([C₆H₅]⁺, 16).**IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1585 (m), 1518 (m), 1481 (s), 1445 (w), 1410 (w), 1387 (w), 1319 (m), 1271 (s), 1207 (w), 1173 (w), 1161 (w), 1136 (w), 1119 (w), 1076 (w), 1026 (w), 999 (w), 964 (w), 949 (w), 920 (w), 887 (w), 841 (m), 822 (w), 814 (w), 795 (w), 762 (m), 746 (s), 721 (m), 689 (s), 642 (m), 615 (m).**EA für C₂₄H₁₉N [321.4]:** ber.: C 89.68, H 5.96, N 4.36; gef.: C 89.74, H 5.92, N 4.32.

***N,N*-Bis(4-fluorphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amin (7o)****RK190**C₂₄H₁₇F₂N

[357.40]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7o** mit einer Ausbeute von 74 % (133 mg, 0.372 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 93 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.72.

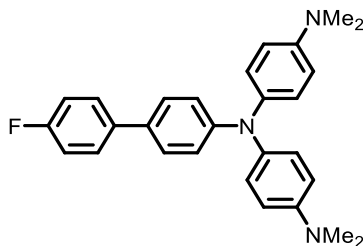
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 7.03-7.07 (m, 2 H), 7.08-7.13 (m, 4 H), 7.13-7.15 (m, 4 H), 7.28-7.35 (m, 1 H), 7.39-7.47 (m, 2 H), 7.55-7.60 (m, 2 H), 7.61-7.66 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 117.0 (d, CH, ²J = 22.8 Hz), 123.5 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (d, CH, ³J = 8.3 Hz), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 129.7 (CH), 135.6 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 144.9 (d, C_{quart}, ⁴J = 2.9 Hz), 148.3 (C_{quart}), 159.9 (d, C_{quart}, ¹J = 241.6 Hz).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 358 (24), 357 ([M]⁺, 100), 281 ([C₁₈H₁₃F₂N]⁺, 11), 72 ([C₄H₅F]⁺, 75), 57 ([C₃H₂F]⁺, 52), 55 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1597 (w), 1499 (s), 1485 (s), 1450 (w), 1406 (w), 1381 (w), 1315 (m), 1281 (m), 1271 (m), 1229 (s), 1215 (s), 1153 (w), 1076 (m), 1053 (m), 1028 (w), 995 (w), 891 (w), 868 (w), 824 (s), 800 (s), 760 (s), 750 (w), 719 (s), 692 (s), 650 (m).

EA für C₂₄H₁₇F₂N [357.4]: ber.: C 80.65, H 4.79, N 3.92; gef.: C 80.49, H 4.74, N 3.60.

***N'*-(4-(Dimethylamin)phenyl)-*N'*-(4'-fluor-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-*N,N'*-dimethylbenzen-1,4-diamin (7p)****RK197** $C_{28}H_{28}FN_3$

[425.55]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7p** mit einer Ausbeute von 73 % (155 mg, 0.364 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 174 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.26.

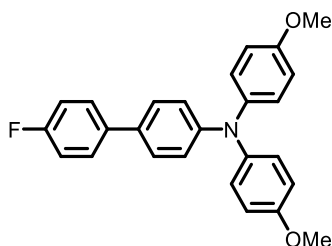
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.92 (s, 12 H), 6.72-6.76 (m, 4 H), 6.83-6.86 (m, 2 H), 7.00-7.04 (m, 4 H), 7.12-7.17 (m, 2 H), 7.38-7.41 (m, 2 H), 7.57-7.61 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 40.9 (CH₃), 114.4 (CH), 116.2 (d, CH, ²*J* = 21.4 Hz), 119.4 (CH), 127.9 (CH), 127.9 (CH), 128.6 (d, CH, ³*J* = 7.9 Hz), 130.9 (C_{quart}), 137.9 (C_{quart}), 138.2 (d, C_{quart}, ⁴*J* = 3.3 Hz), 148.8 (C_{quart}), 150.0 (C_{quart}), 162.6 (d, C_{quart}, ¹*J* = 243.3 Hz).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 426 (28), 425 ([M]⁺, 100), 410 ([C₂₇H₂₅FN₃]⁺, 23), 331 ([C₂₂H₂₅N₃]⁺, 11), 213 ([C₁₄H₁₂N]⁺, 25).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1605 (m), 1512 (m), 1491 (s), 1443 (w), 1331 (m), 1283 (w), 1260 (w), 1221 (m), 1180 (w), 1159 (w), 1125 (w), 1098 (w), 1061 (w), 1013 (w), 945 (w), 910 (w), 841 (w), 812 (s), 741 (m), 700 (w).

EA für C₂₈H₁₈FN₃ [425.6]: ber.: C 79.03, H 6.63, N 9.87; gef.: C 79.09, H 6.70, N 9.68.

4'-Fluor-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amin (7q)**RK191**C₂₆H₂₂FNO₂

[399.47]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7q** mit einer Ausbeute von 69 % (137 mg, 0.343 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 156 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.45.

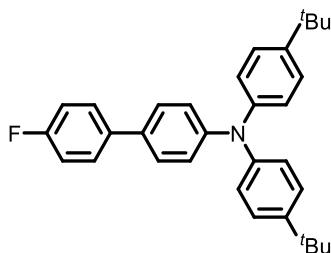
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.79 (s, 6 H), 6.88-6.94 (m, 6 H), 7.05-7.10 (m, 4 H), 7.14-7.19 (m, 2 H), 7.44-7.49 (m, 2 H), 7.60-7.64 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.7 (CH₃), 115.7 (CH), 116.3 (d, CH, ²J = 21.4 Hz), 121.0 (CH), 127.7 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (d, CH, ³J = 8.1 Hz), 132.4 (C_{quart}), 138.0 (d, C_{quart} ⁴J = 2.9 Hz), 141.5 (C_{quart}), 149.3 (C_{quart}), 157.3 (C_{quart}), 162.8 (d, C_{quart}, ¹J = 243.7 Hz).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 400 (23), 399 ([M]⁺, 100), 385 ([C₂₅H₂₀FNO₂]⁺, 20), 384 ([C₂₅H₁₉FNO₂]⁺, 84), 199 ([C₁₃H₁₀FN]⁺, 22).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1601 (m), 1578 (w), 1503 (s), 1487 (s), 1466 (m), 1439 (m), 1416 (w), 1385 (w), 1319 (m), 1294 (m), 1236 (s), 1215 (m), 1180 (m), 1159 (m), 1099 (w), 1074 (w), 1032 (s), 1009 (w), 961 (w), 935 (w), 910 (w), 833 (m), 810 (s), 783 (w), 762 (w), 739 (m), 696 (w), 677 (w), 635 (w), 617 (m).

EA für C₂₆H₂₂FNO₂ [399.5]: ber.: C 78.18, H 5.55, N 3.51; gef.: C 77.97, H 5.35, N 3.48.

***N,N*-Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-4'-fluoro-[1,1'-biphenyl]-4-amin (**7r**)****RK199**C₃₂H₃₄FN

[451.63]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7r** mit einer Ausbeute von 78 % (177 mg, 0.392 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 176 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.85.

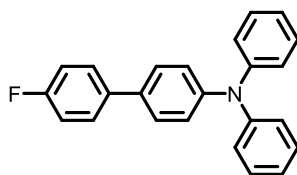
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 1.32 (s, 18 H), 7.01-7.06 (m, 6 H), 7.17-7.22 (m, 2 H), 7.35-7.39 (m, 4 H), 7.50-7.56 (m, 2 H), 7.63-7.68 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 31.7 (CH₃), 34.9 (C_{quart}), 116.3 (d, CH, ²J = 21.4 Hz), 123.6 (CH), 125.1 (CH), 127.1 (CH), 128.3 (CH), 129.0 (d, CH, ³J = 7.9 Hz), 130.3 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}), 152.6 (d, C_{quart}, ¹J = 274.3 Hz).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 451 ([M]⁺, 100), 436 ([C₃₁H₃₁FN]⁺, 33), 357 ([C₂₆H₃₁N]⁺, 54), 343 ([C₂₄H₂₂FN]⁺, 23), 342 ([C₂₄H₂₁FN]⁺, 100), 199 ([C₁₄H₁₇N]⁺, 14), 197 ([C₁₄H₁₅N]⁺, 19), 183 ([C₁₄H₁₂N]⁺, 10), 164 ([C₁₂H₆N]⁺, 15), 136 ([C₁₄H₁₂N]⁺, 24), 57 ([C₄H₉]⁺, 12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1599 (m), 1506 (m), 1493 (s), 1460 (w), 1364 (w), 1321 (m), 1294 (m), 1277 (m), 1225 (m), 1202 (w), 1192 (w), 1157 (w), 1113 (w), 1000 (w), 824 (s), 814 (m), 739 (m), 691 (w).

EA für C₃₂H₃₄FN [451.6]: ber.: C 85.10, H 7.59, N 3.10; gef.: C 84.97, H 7.63, N 2.93.

4'-Fluor-*N,N*-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4-amin (7s)**RK195**C₂₄H₁₈FN

[339.41]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7s** mit einer Ausbeute von 76 % (129 mg, 0.380 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 88 °C (Lit.: 84 – 95 °C^[569]).

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.79.

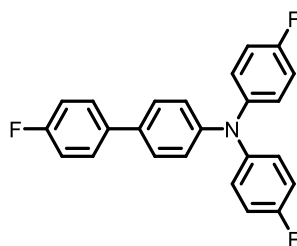
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 7.04-7.11 (m, 8 H), 7.17-7.22 (m, 2 H), 7.28-7.34 (m, 4 H), 7.53-7.58 (m, 2 H), 7.64-7.69 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 116.4 (d, CH, ²J = 21.8 Hz), 124.1 (CH), 124.6 (CH), 125.3 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (d, CH, ³J = 7.8 Hz), 130.3 (CH), 134.8 (C_{quart}), 137.7 (d, C_{quart}, ⁴J = 3.0 Hz), 148.2 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}), 163.1 (d, C_{quart}, ¹J = 244.3 Hz).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 340 (22), 339 ([M]⁺, 100), 338 ([C₂₄H₁₇FN]⁺, 24), 166 ([C₁₂H₈N]⁺, 10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1585 (m), 1489 (s), 1450 (w), 1427 (w), 1398 (w), 1329 (m), 1267 (m), 1234 (m), 1173 (w), 1161 (m), 1119 (w), 1101 (w), 1078 (w), 1028 (w), 1003 (w), 951 (w), 920 (w), 889 (w), 818 (s), 746 (s), 735 (m), 692 (s), 669 (m), 644 (w), 615 (w).

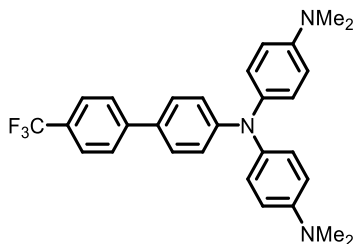
EA für C₂₄H₁₈FN [339.4]: ber.: C 84.93, H 5.35, N 4.13; gef.: C 84.74, H 5.19, N 3.92.

4'-Fluor-*N,N*-bis(4-fluorphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amin (7t)**RK196**C₂₄H₁₆F₃N

[375.39]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7t** mit einer Ausbeute von 65 % (122 mg, 0.325 mmol) in Form von hellgelben Kristallen erhalten.

Smp.: 97 °C.**R_f**(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.80.**¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆):** δ 7.02-7.05 (m, 2 H), 7.09-7.16 (m, 8 H), 7.17-7.22 (m, 2 H), 7.53-7.57 (m, 2 H), 7.63-7.68 (m, 2 H).**¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 116.4 (d, CH, ²J = 21.6 Hz), 117.1 (d, CH, ²J = 22.8 Hz), 123.4 (CH), 127.3 (d, CH, ³J = 8.2 Hz), 128.5 (CH), 129.1 (d, CH, ³J = 7.9 Hz), 134.5 (C_{quart}), 137.7 (d, C_{quart}, ⁴J = 3.3 Hz), 144.8 (d, C_{quart}, ⁴J = 2.8 Hz), 148.4 (C_{quart}), 159.9 (d, C_{quart}, ¹J = 241.5 Hz), 163.1 (d, C_{quart}, ¹J = 244.2 Hz).**EI MS (70 eV, m/z (%)):** 375 ([M]⁺, 7), 191 ([C₁₄H₉N]⁺, 12), 190 ([C₁₄H₈N]⁺, 100), 189 (34), 188 (26), 57 ([C₃H₂F]⁺, 28), 56 ([C₃H₁F]⁺, 40).**IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1600 (m), 1492 (s), 1456 (m), 1435 (w), 1395 (w), 1312 (m), 1277 (m), 1215 (s), 1159 (m), 1132 (w), 1117 (w), 1094 (m), 1059 (w), 1047 (w), 1028 (w), 1005 (w), 918 (w), 818 (s), 800 (m), 785 (w), 764 (w), 733 (m), 706 (m), 652 (w), 617 (s).**EA für C₂₄H₁₆F₃N [375.4]:** ber.: C 76.79, H 4.30, N 3.73; gef.: C 76.82, H 4.52, N 3.66.

***N*'-(4-(Dimethylamino)phenyl)-*N*⁴,*N*⁴-dimethyl-*N*'-(4'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzen-1,4-diamin (7u)****RK162** $C_{29}H_{28}F_3N_3$

[475.56]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7u** mit einer Ausbeute von 92 % (219 mg, 0.461 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 181 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.34.

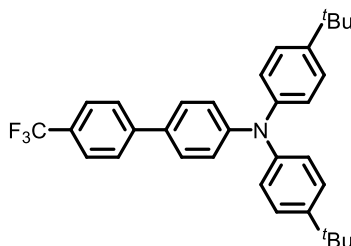
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.96 (s, 12 H), 6.72-6.81 (m, 4 H), 6.83-6.91 (m, 2 H), 6.98-7.12 (m, 4 H), 7.48-7.55 (m, 2 H), 7.68-7.73 (m, 2 H), 7.75-7.82 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 41.0 (CH₃), 114.7 (CH), 119.0 (CH), 122.9 (CH), 125.8 (q, C_{quart}, ¹*J* = 270.9 Hz), 126.5 (q, CH, ³*J* = 4.6 Hz), 127.3 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (C_{quart}), 128.5 (q, C_{quart}, ²*J* = 32.62 Hz), 145.9 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 157.8 (C_{quart}), 165.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 475 ([M]⁺, 100), 460 ([C₂₈H₂₅F₃N₃]⁺, 20), 321 ([C₂₄H₁₉N]⁺, 27), 238 ([C₁₅H₁₆N₃]⁺, 30).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1597 (m), 1512 (m), 1445 (w), 1404 (w), 1325 (s), 1283 (m), 1263 (m), 1211 (m), 1186 (w), 1159 (m), 1136 (w), 1115 (m), 1103 (m), 1069 (m), 1013 (w), 949 (m), 912 (w), 845 (w), 812 (s), 795 (w), 768 (w), 735 (w), 718 (w).

EA für C₂₉H₂₈F₃N₃ [475.6]: ber.: C 73.24, H 5.93, N 8.84; gef.: C 73.24, H 5.94, N 8.82.

***N,N*-Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-4'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amin (**7w**)****RK200**C₃₃H₃₄F₃N

[501.64]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7w** mit einer Ausbeute von 98 % (247 mg, 0.492 mmol) in Form von hellgelben Kristallen erhalten.

Smp.: 194 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.84.

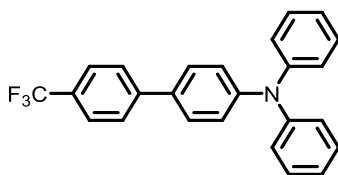
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 1.33 (s, 18 H), 7.04-7.08 (m, 6 H), 7.37-7.41 (m, 4 H), 7.61-7.65 (m, 2 H), 7.74-7.77 (m, 2 H), 7.84-7.87 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 31.7 (CH₃), 34.9 (C_{quart}), 122.8 (CH), 125.5 (CH), 125.6 (q, C_{quart}, ¹J = 271.3 Hz), 126.6 (q, CH, ³J = 3.9 Hz), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 128.5 (q, C_{quart}, ²J = 36.6 Hz), 128.7 (CH), 132.7 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 147.3 (C_{quart}), 149.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 502 (25), 501 ([M]⁺, 83), 487 ([C₃₂H₃₂F₃N]⁺, 32), 486 ([C₃₂H₃₁F₃N]⁺, 100), 456 ([C₃₀H₂₅F₃N]⁺, 10), 357 ([C₂₆H₃₁N]⁺, 16), 342 ([C₂₅H₂₈N]⁺, 31), 251 ([C₁₈H₂₀N]⁺, 18), 235 ([C₁₇H₁₇N]⁺, 30), 222 ([C₁₃H₉F₃]⁺, 17), 207 ([C₁₅H₁₃N]⁺, 55), 197 ([C₁₄H₁₅N]⁺, 20), 198 ([C₁₄H₁₆N]⁺, 20), 69 ([CF₃]⁺, 9), 57 ([C₄H₉]⁺, 31).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1906 (w), 1597 (s), 1533 (w), 1499 (s), 1460 (w), 1447 (w), 1364 (m), 1323 (s), 1298 (m), 1282 (m), 1275 (m), 1238 (w), 1211 (w), 1200 (m), 1167 (s), 1111 (s), 1072 (s), 1015 (m), 1001 (w), 984 (w), 959 (w), 926 (w), 851 (w), 820 (s), 737 (w), 721 (w), 700 (w), 656 (w).

EA für C₃₃H₃₄F₃N [501.6]: ber.: C 79.01, H 6.83, N 2.79; gef.: C 79.02, H 7.00, N 2.62.

***N,N*-Diphenyl-4'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amin (7x)****RK165**C₂₅H₁₈F₃N

[389.42]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7x** mit einer Ausbeute von 89 % (173 mg, 0.444 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 100 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.80.

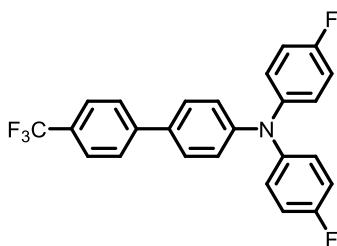
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 7.12 (ddd, ³*J* = 10.6 Hz, 7.7 Hz, ⁴*J* = 5.8 Hz, 8 H), 7.31-7.37 (m, 4 H), 7.65-7.68 (m, 2 H), 7.77 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.87 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 123.9 (CH), 124.4 (CH), 125.6 (d, C_{quart}, ¹*J* = 271.7 Hz), 125.7 (CH), 126.6 (q, CH, ³*J* = 3.7 Hz), 127.7 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (d, C_{quart}, ²*J* = 33.8 Hz), 130.4 (CH), 133.6 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}), 149.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 309 (21), 389 ([M]⁺, 100), 388 ([C₂₅H₁₇F₃N]⁺, 17), 244 ([C₁₈H₁₄N]⁺, 10), 185 ([C₁₀H₈F₃]⁺, 13), 167 ([C₁₂H₉NO]⁺, 16), 166 ([C₁₂H₈N]⁺, 17), 154 ([C₁₂H₁₀]⁺, 23), 153 ([C₁₂H₉]⁺, 13), 152 ([C₁₂H₈]⁺, 15).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1585 (m), 1530 (w), 1487 (s), 1450 (w), 1400 (w), 1331 (m), 1317 (m), 1279 (m), 1267 (m), 1211 (w), 1167 (m), 1119 (s), 1072 (m), 1039 (w), 1013 (w), 1001 (w), 970 (w), 957 (w), 887 (w), 853 (w), 822 (s), 748 (s), 721 (m), 691 (s), 667 (w), 637 (m).

EA für C₂₅H₁₈F₃N [389.4]: ber.: C 77.11, H 4.66, N 3.60; gef.: C 77.26, H 4.86, N 3.50.

***N,N*-Bis(4-fluorphenyl)-4'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amin (7y)****RK192**C₂₅H₁₆F₅N

[425.40]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7y** mit einer Ausbeute von 79 % (168 mg, 0.395 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 133 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.85.

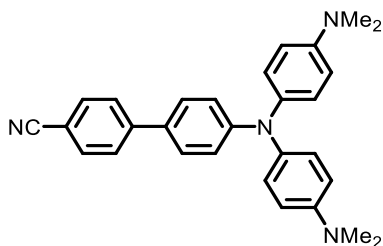
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 7.03-7.09 (m, 2 H), 7.11-7.21 (m, 7 H), 7.59-7.68 (m, 2 H), 7.74-7.79 (m, 2 H), 7.83-7.89 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 117.2 (d, CH, ²J = 22.8 Hz), 122.8 (CH), 125.6 (q, C_{quart}, ¹J = 270.7 Hz), 126.6 (q, CH, ³J = 3.6 Hz), 127.7 (CH), 127.8 (d, CH, ³J = 8.3 Hz), 128.9 (CH), 129.2 (q, C_{quart}, ²J = 29.0 Hz), 133.2 (C_{quart}), 144.6 (d, C_{quart}, ⁴J = 2.9 Hz), 145.1 (C_{quart}), 149.4 (C_{quart}), 160.2 (d, C_{quart}, ¹J = 241.9 Hz).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 426 (24), 425 ([M]⁺, 100), 203 ([C₁₂H₇F₂N]⁺, 11), 155 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1612 (w), 1601 (w), 1528 (w), 1499 (s), 1445 (w), 1431 (w), 1400 (w), 1321 (s), 1279 (m), 1215 (m), 1192 (m), 1161 (m), 1109 (s), 1096 (m), 1067 (s), 1028 (w), 1015 (w), 1003 (w), 941 (w), 918 (w), 856 (m), 820 (s), 799 (m), 723 (m), 708 (m), 667 (w), 642 (w), 606 (m).

EA für C₂₅H₁₆F₅N [425.4]: ber.: C 70.59, H 3.79, N 3.29; gef.: C 70.88, H 3.89, N 3.25.

4'-(Bis(4-(dimethylamin)phenyl)amin)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (7z)**RK239/RK273**C₂₉H₂₈N₃

[432.57]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7z** mit einer Ausbeute von 78 % (169 mg, 0.391 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 180 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.57.

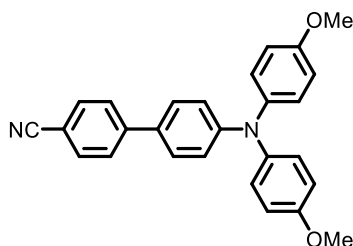
¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 2.93 (s, 12 H), 6.71-6.81 (m, 4 H), 6.80-6.93 (m, 2 H), 6.98-7.16 (m, 4 H), 7.51-7.60 (m, 2 H), 7.68-7.87 (m, 4 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 40.9 (CH₃), 110.0 (C_{quart}), 114.4 (CH), 118.4 (CH), 118.6 (CH), 119.7 (C_{quart}), 127.22 (CH), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 128.9 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 433 (44), 432 ([M]⁺, 100), 417 ([C₂₈H₂₅N₄]⁺, 11), 216 (22).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1693 (w), 1593 (m), 1512 (s), 1489 (s), 1442 (w), 1410 (w), 1395 (w), 1348 (w), 1331 (m), 1307 (m), 1290 (m), 1267 (m), 1211 (w), 1184 (w), 1161 (w), 1125 (w), 1059 (w), 1007 (w), 945 (w), 908 (w), 893 (w), 812 (s), 766 (w), 731 (w), 714 (w), 691 (w), 667 (w), 635 (w), 613 (w).

EA für C₂₉H₂₈N₃ [432.6]: ber.: C 80.52, H 6.52, N 12.95; gef.: C 80.07, H 6.36, N 12.74.

4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (7aa)**RK258** $C_{27}H_{22}N_2O_2$

[406.49]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7aa** mit einer Ausbeute von 84 % (170 mg, 0.418 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 171 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.28.

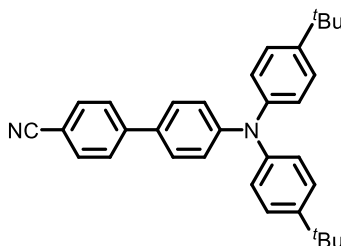
¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.80 (s, 6 H), 6.79-7.03 (m, 6 H), 7.03-7.24 (m, 4 H), 7.44-7.69 (m, 2 H), 7.69-7.96 (m, 4 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.8 (CH₃), 110.5 (C_{quart}), 115.8 (CH), 119.6 (C_{quart}), 120.0 (CH), 127.5 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 130.5 (C_{quart}), 133.5 (CH), 141.0 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 150.6 (C_{quart}), 157.7 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 407 (34), 406 ([M]⁺, 100), 391 ([C₂₆H₁₉N₂O₂]⁺, 46).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2222 (m), 1611 (w), 1593 (m), 1555 (w), 1504 (s), 1489 (s), 1460 (m), 1443 (m), 1423 (w), 1325 (m), 1281 (m), 1238 (s), 1175 (m), 1165 (m), 1146 (w), 1107 (w), 1030 (m), 999 (w), 955 (w), 934 (w), 914 (w), 887 (w), 851 (w), 820 (s), 781 (m), 729 (m), 716 (m), 702 (w), 631 (w), 608 (m).

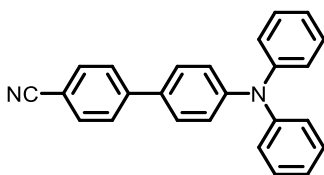
EA für C₂₇H₂₂N₂O₂ [406.5]: ber.: C 79.78, H 5.46, N 6.89; gef.: C 79.71, H 5.33, N 7.02.

4'-(Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)amin)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (7ab)**RK264**C₃₃H₃₄N₂

[458.27]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7ab** mit einer Ausbeute von 85 % (195 mg, 0.425 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

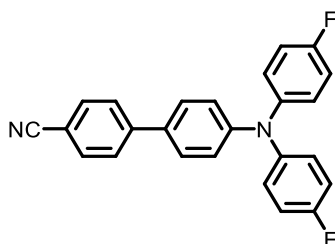
Smp.: 231 °C.**R_f**(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.40.**¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆):** δ 1.33 (s, 18 H), 7.01-7.13 (m, 6 H), 7.35-7.47 (m, 4 H), 7.58-7.69 (m, 2 H), 7.76-7.89 (m, 4 H).**¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 34.9 (C_{quart}), 110.8 (C_{quart}), 119.1 (C_{quart}), 122.5 (CH), 125.7 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 128.7 (CH), 133.5 (CH), 136.4 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 147.5 (C_{quart}).**EI MS (70 eV, m/z (%)):** 459 (79), 458 ([M]⁺, 100), 444 ([C₃₂H₃₃N₂]⁺, 44), 443 ([C₃₂H₃₂N₂]⁺, 75).**IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1597 (s), 1493 (s), 1506 (s), 1491 (s), 1445 (w), 1393 (w), 1360 (w), 1329 (s), 1308 (m), 1292 (m), 1267 (m), 1202 (w), 1188 (m), 1175 (w), 1109 (m), 1016 (m), 849 (m), 824 (s), 812 (s), 758 (m), 702 (w).**HR-MS (ESI) (m/z) für [C₃₃H₃₄N₂]⁺:** ber. 458.2721; gef. 458.2726.**HPLC (Ethylacetat):** 99 % (9.4 min).

4'-(Diphenylamin)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (7ac)**RK257**C₂₅H₁₈N₂

[346.43]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7ac** mit einer Ausbeute von 89 % (154 mg, 0.445 mmol) in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 160 °C.**R_f**(*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.51.**¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆):** δ 7.06-7.15 (m, 8 H), 7.30-7.39 (m, 4 H), 7.63-7.70 (m, 2 H), 7.78-7.88 (m, 4 H).**¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 111.0 (C_{quart}), 119.5 (C_{quart}), 123.6 (CH), 124.6 (CH), 125.8 (CH), 127.8 (CH), 128.8 (CH), 130.4 (CH), 132.9 (C_{quart}), 133.5 (CH), 145.6 (C_{quart}), 148.2 (C_{quart}), 149.5 (C_{quart}).**EI MS (70 eV, m/z (%)):** 347 (28), 346 ([M]⁺, 100), 345 (17).**IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2220 (m), 1587 (s), 1520 (m), 1489 (s), 1452 (w), 1425 (w), 1398 (w), 1325 (m), 1273 (s), 1177 (m), 1155 (w), 1112 (w), 1076 (w), 1026 (w), 1016 (w), 1001 (w), 988 (w), 962 (w), 945 (w), 924 (w), 895 (w), 856 (w), 843 (w), 822 (s), 793 (w), 758 (s), 739 (w), 719 (w), 694 (s), 660 (w), 638 (w), 621 (m).**EA für C₂₅H₁₈N₂ [346.4]:** ber.: C 86.68, H 5.24, N 8.09; gef.: C 86.38, H 5.01, N 8.12.

4'-(Bis(4-fluorphenyl)amin)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (7ad)**RK252**C₂₅H₁₆F₂N₂

[382.41]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7ad** mit einer Ausbeute von 82 % (157 mg, 0.411 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 175 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.54.

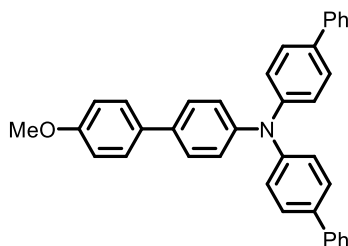
¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 7.01-7.08 (m, 2 H), 7.10-7.22 (m, 8 H), 7.62-7.69 (m, 2 H), 7.77-7.89 (m, 4 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 111.0 (C_{quart}), 117.2 (d, CH, ²J = 22.8 Hz), 119.5 (C_{quart}), 122.4 (CH), 127.80 (CH), 128.0 (d, CH, ³J = 8.4 Hz), 128.9 (CH), 132.6 (C_{quart}), 133.5 (CH), 144.4 (d, C_{quart}, ⁴J = 3.0 Hz), 145.6 (C_{quart}), 149.6 (C_{quart}), 160.2 (d, C_{quart}, ¹J = 242.1 Hz).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 382 ([M]⁺, 100), 381 ([C₂₅H₁₅F₂N₂]⁺, 15), 364 ([C₂₅H₁₆FN₂]⁺, 18).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2222 (m), 1597 (m), 1499 (s), 1491 (s), 1450 (w), 1423 (w), 1400 (w), 1358 (w), 1310 (m), 1277 (m), 1211 (s), 1188 (m), 1152 (m), 1126 (w), 1096 (w), 1003 (w), 957 (w), 939 (w), 918 (w), 856 (w), 829 (s), 814 (s), 797 (m), 737 (w), 719 (m), 698 (m), 665 (w), 633 (w), 606 (m).

EA für C₂₅H₁₆F₂N₂ [382.4]: ber.: C 78.52, H 4.22, N 7.33; gef.: C 78.42, H 4.17, N 7.41.

***N,N*-Di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-amin (7ae)****RK173**C₃₇H₂₉NO

[503.65]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7ae** mit einer Ausbeute von 80 % (202 mg, 0.401 mmol) in Form eines hellgrünen Feststoffs erhalten.

Smp.: 98 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.49.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.84 (s, 3 H), 7.00-7.03 (m, 2 H), 7.18-7.23 (m, 6 H), 7.31-7.35 (m, 2 H), 7.402-7.47 (m, 4 H), 7.59-7.62 (m, 4 H), 7.63-7.66 (m, 4 H), 7.66-7.68 (m, 4 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.6 (CH₃), 115.2 (CH), 125.1 (CH), 125.7 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 129.7 (CH), 133.6 (C_{quart}), 136.3 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 147.1 (C_{quart}), 147.9 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}).

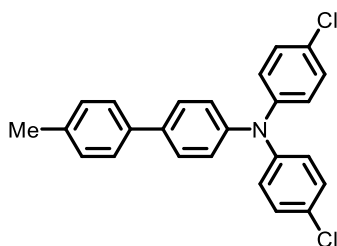
EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 503 ([M]⁺, 4), 307 ([C₂₃H₁₇N]⁺, 29), 306 ([C₂₃H₁₆N]⁺, 100), 153 ([C₁₂H₉]⁺, 20), 152 ([C₁₂H₈]⁺, 13), 57 ([C₃H₅O]⁺, 13), 44 ([C₂H₄O]⁺, 30), 43 ([C₂H₃O]⁺, 13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1597 (m), 1582 (w), 1516 (m), 1481 (s), 1441 (w), 1402 (w), 1321 (m), 1279 (m), 1263 (m), 1248 (s), 1209 (w), 1177 (m), 1157 (w), 1134 (w), 1111 (w), 1076 (w), 1040 (m), 1022 (w), 1007 (w), 961 (w), 822 (s), 762 (s), 745 (m), 729 (m), 719 (m), 694 (s).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₃₇H₃₀NO+H]⁺: ber. 504.2300; gef.: 504.2300.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (8.9 min).

***N,N*-Bis(4-chlorphenyl)-4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-4-amin (7an)**



RK267

$C_{25}H_{19}Cl_2N$

[404.33]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7an** mit einer Ausbeute von 81 % (163 mg, 0.403 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 94 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.60.

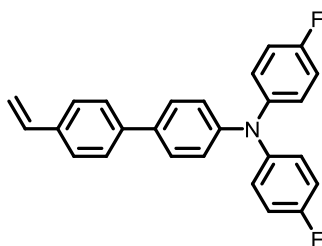
¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.25 (s, 3 H), 6.95-7.00 (m, 3 H), 7.00-7.05 (m, 2 H), 7.12-7.17 (m, 2 H), 7.18-7.25 (m, 4 H), 7.40-7.46 (m, 2 H), 7.47-7.53 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 21.05 (CH₃), 125.6 (CH), 126.2 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (C_{quart}), 130.3 (CH), 130.4 (CH), 137.1 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}), 147.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 406 (15), 405 (53), 404 (31), 403 ([M]⁺, 100), 367 ([C₂₅H₁₈ClN]⁺, 12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1647 (w), 1609 (w), 1591 (w), 1526 (w), 1485 (s), 1398 (w), 1310 (m), 1271 (m), 1217 (w), 1171 (w), 1103 (w), 1092 (m), 1034 (w), 1009 (m), 918 (w), 843 (m), 826 (m), 806 (s), 754 (w), 733 (w), 719 (w), 694 (m), 633 (w).

EA für C₂₅H₁₉Cl₂N [404.3]: ber.: C 74.26, H 4.74, N 3.46; gef.: C 74.62, H 4.89, N 3.29.

***N,N*-Bis(4-fluorphenyl)-4'-vinyl-[1,1'-biphenyl]-4-amin (7ao)****RK180**C₂₆H₁₉F₂N

[383.44]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **7ao** mit einer Ausbeute von 35 % (68 mg, 0.177 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 90 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.72.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 5.25 (dd, ³*J* = 10.9 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1 H), 5.84 (dd, ³*J* = 17.6 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1 H), 6.79 (dd, ³*J* = 17.7 Hz, ³*J* = 10.9 Hz, 1 H), 7.03-7.06 (m, 2 H), 7.10-7.17 (m, 8 H), 7.52-7.55 (m, 2 H), 7.58-7.64 (m, 4 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 114.0 (CH₂), 117.1 (d, CH, ²*J* = 23.0 Hz), 123.4 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (d, CH, ³*J* = 8.2 Hz), 127.6 (CH), 128.4 (CH), 135.0 (C_{quart}), 137.14 (C_{quart}), 137.4 (CH), 140.6 (C_{quart}), 144.9 (d, C_{quart}, ⁴*J* = 2.78 Hz), 148.4 (C_{quart}), 159.9 (d, C_{quart}, ¹*J* = 241.5 Hz).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 384 (27), 383 ([M]⁺, 100), 192 ([C₁₄H₁₂N]⁺, 8).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1597 (m), 1493 (s), 1454 (w), 1400 (w), 1315 (m), 1283 (m), 1215 (s), 1194 (m), 1153 (w), 1098 (m), 988 (w), 907 (m), 824 (s), 800 (m), 750 (w), 721 (m), 702 (m), 691 (w).

EA für C₂₆H₁₉F₂N [383.4]: ber.: C 81.44, H 4.99, N 3.65; gef.: C 81.23, H 5.01, N 3.60.

4.6 Synthese von symmetrisch-*N,N*-para-styryl-substituierten Triarylaminen (*sym-p-sTAA*) **9**

4.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV4) und experimentelle Daten

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (29.0 mg, 50.0 μmol , 5.00 mol%) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (29.0 mg, 0.10 mmol, 10.0 mol%) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (7 mL) gelöst. Danach wurden Vinylboronsäurepinakolester **2h** (154 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (Hetero)arylbromid **4** (1.00 mmol, 1.00 Äq.) und *N,N*-Dicyclohexylmethylamin (488 mg, 2.50 mmol, 2.50 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h lang bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 4-Iodanilin (**1b**) (219 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und Cäsiumcarbonat (1.14 g, 3.50 mmol, 3.50 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Danach wurde die Suspension 15 h lang bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden (Hetero)arylbromid **4** (2.5 mmol, 2.50 Äq.) und Natrium-*tert*-butoxid (481 mg, 5.00 mmol, 5.00 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben und das Reaktionsgemisch erneut 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das vorliegende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt und danach umkristallisiert.

Tabelle 4-4: Experimentelle Details zur Synthese von *sym-p-sTAA* **9** gemäß AV4.

Eintrag	Arylhalogenid 4 [Einwaage]	Arylhalogenid 4 [Einwaage]	Ausbeute
1	4-Brom- <i>N,N</i> -dimethylanilin (4a) 200 mg	Brombenzol (4g) 393 mg	9a 128 mg (33 %)
2	4-Bromanisol (4b) 187 mg	Iodbenzol (4h) 510 mg	9b 86 mg (23 %)
3	Brombenzol (4e) 157 mg	Iodbenzol (4h) 510 mg	9c 267 mg (77 %)

Tabelle 4-4: Fortsetzung experimentelle Details zur Synthese von *sym-p*-sTAA **9** gemäß **AV4**.

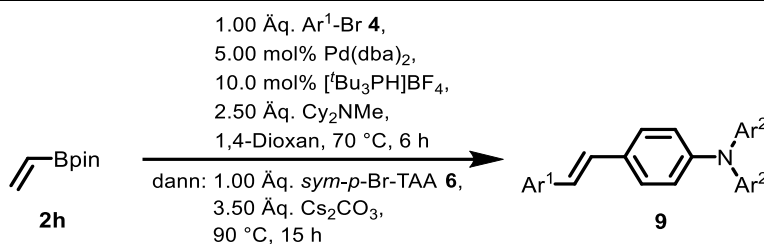
Eintrag	Arylhalogenid 4 [Einwaage]	Arylhalogenid 4 [Einwaage]	Ausbeute
4	1-Brom-4-fluorbenzol (4g) 175 mg	4-Bromanisol (4b) 453 mg	9d 207 mg (49 %)
5	1-Brom-4-fluorbenzol (4g) 175 mg	Iodbenzol (4h) 510 mg	9e 334 mg (91 %)
6	1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol (4n) 225 mg	Brombenzol (4g) 393 mg	9f 78 mg (19 %)

4.6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV5) und experimentelle Daten

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (15.0 mg, 25.0 μmol , 5.00 mol%) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (15.0 mg, 50.0 μmol , 10.0 mol%) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (3.5 mL) gelöst. Danach wurden Vinylboronsäurepinakolester **2h** (77 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), (Hetero)arylbromid **4** (0.50 mmol, 1.00 Äq.) und *N,N*-Dicyclohexylmethylamin (244 mg, 1.25 mmol, 2.50 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h lang bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden *sym-p*-Br-TAA (**6**) (0.50 mmol, 1.00 Äq.) und Cäsiumcarbonat (570 mg, 1.75 mmol, 3.50 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Danach wurde die Suspension 15 h lang bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das vorliegende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt und danach umkristallisiert.

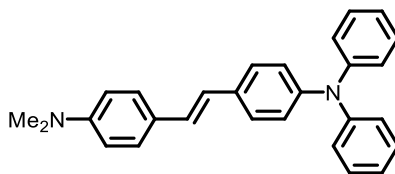
Tabelle 4-5: Experimentelle Details zur Synthese von *sym-p*-sTAA **9** gemäß AV5.

Eintrag	Arylhalogenid 4 [Einwaage]	<i>sym-p</i> -Br-TAA 6 [Einwaage]	Ausbeute
1	4-Brombenzonitril (4t) 91 mg	<i>sym-p</i> -Br-TAA (6b) 192 mg	9g 74 mg (34 %)
2	4-Brombenzonitril (4t) 91 mg	<i>sym-p</i> -Br-TAA (6d) 162 mg	9h 72 mg (39 %)



4.6.3 Spektroskopische Daten der symmetrisch-*N,N*-*para*-styryl-substituierten Triarylamine (*sym-p-sTAA*) 9

(*E*)-4-(4-(Dimethylamin)styryl)-*N,N*-diphenylanilin (9a)

**RK290**C₂₈H₂₆N₂

[390.53]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat 19:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **9a** mit einer Ausbeute von 33 % (128 mg, 0.328 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 180 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.67.

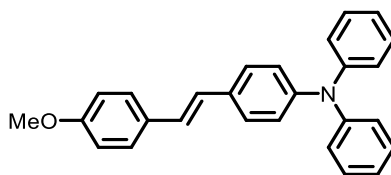
¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 2.96 (s, 6 H), 6.70-6.77 (m, 2 H), 6.96-7.03 (m, 4 H), 7.03-7.11 (m, 6 H), 7.26-7.34 (m, 4 H), 7.38-7.49 (m, 4 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 40.5 (CH₃), 113.3 (CH), 123.8 (CH), 124.3 (CH), 124.8 (CH), 125.0 (CH), 126.8 (C_{quart}), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 130.2 (CH), 134.0 (C_{quart}), 147.3 (C_{quart}), 148.7 (C_{quart}), 151.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 391 (21), 390 ([M]⁺, 100), 375 ([C₂₇H₂₃N₂]⁺, 12), 374 ([C₁₉H₃₀N₄]⁺, 14), 195 ([C₁₄H₁₃N₃]⁺, 48), 194 (15).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1587 (m), 1520 (w), 1489 (s), 1462 (w), 1443 (w), 1418 (w), 1346 (w), 1327 (w), 1315 (w), 1269 (s), 1236 (m), 1219 (m), 1186 (w), 1163 (m), 1125 (w), 1111 (w), 1078 (w), 1061 (w), 1030 (w), 999 (w), 966 (m), 945 (w), 918 (w), 887 (w), 866 (w), 827 (m), 808 (m), 745 (m), 733 (w), 692 (s), 644 (w), 613 (w).

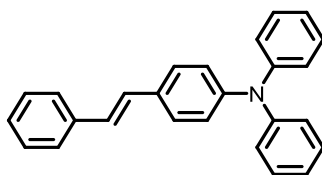
EA für C₂₈H₂₆N₂ [390.5]: ber.: C 86.12, H 6.71, N 7.17; gef.: C 85.81, H 6.51, N 6.86.

(E)-4-(4-Methoxystyryl)-N,N-diphenylanilin (9b)**RK285**C₂₇H₂₃NO

[377.49]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat 24:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **9b** mit einer Ausbeute von 23 % (86 mg, 0.228 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

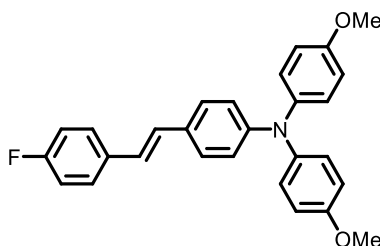
Smp.: 169 °C.**R_f**(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.56.**¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 3.81 (s, 3 H), 6.90-6.97 (m, 2 H), 6.98-7.02 (m, 2 H), 7.03 (t, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.04-7.10 (m, 7 H), 7.26-7.34 (m, 4 H), 7.45-7.54 (m, 4 H).**¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 56.2 (CH₃), 115.0 (CH), 123.9 (CH), 124.5 (CH), 125.1 (CH), 126.7 (CH), 127.7 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 130.3 (CH), 131.3 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 147.8 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}) 160.3 (C_{quart}).**EI MS (70 eV, m/z (%)):** 378 (41), 377 ([M]⁺, 100), 363 (10), 362 ([C₂₆H₂₀NO]⁺, 30), 189 ([C₁₂H₁₁N]⁺, 25), 168 ([C₁₂H₁₀N]⁺, 14), 167 (22).**IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1585 (m), 1510 (m), 1487 (s), 1423 (w), 1333 (w), 1314 (w), 1273 (s), 1246 (m), 1217 (w), 1175 (m), 1150 (w), 1109 (w), 1076 (w), 1030 (m), 962 (m), 897 (w), 872 (w), 827 (s), 806 (w), 748 (s), 729 (m), 692 (s), 621 (m).**EA für C₂₇H₂₃NO [377.5]:** ber.: C 85.91, H 6.14, N 3.71; gef.: C 85.58, H 6.20, N 3.66.

(E)-N,N-Diphenyl-4-styrylanilin (9c)**RK284**C₂₆H₂₁N

[347.46]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat 19:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **9c** mit einer Ausbeute von 77 % (267 mg, 0.768 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 146 °C.**R_f**(*n*-Hexan/Ethylacetat, 20:1): 0.38.**¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 6.97-7.04 (m, 2 H), 7.05-7.12 (m, 6 H), 7.18 (d, ³J = 9.2 Hz, 1 H), 7.26-7.38 (m, 8 H), 7.49-7.54 (m, 2 H), 7.54-7.60 (m, 2 H).**¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 124.6 (CH), 124.7 (CH), 125.8 (CH), 127.7 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 129.4 (CH), 130.0 (CH), 130.8 (CH), 133.2 (C_{quart}), 139.2 (C_{quart}), 148.8 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}).**EI MS (70 eV, m/z (%)):** 348 (33), 347 ([M]⁺, 100).**IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1585 (m), 1506 (m), 1489 (m), 1449 (w), 1419 (w), 1385 (w), 1329 (m), 1315 (m), 1273 (m), 1219 (w), 1192 (w), 1173 (w), 1153 (w), 1113 (w), 1074 (w), 1028 (w), 962 (m), 918 (w), 891 (w), 822 (m), 748 (s), 723 (m), 691 (s), 637 (w), 619 (m).**EA für C₂₆H₂₁N [347.5]:** ber.: C 89.88, H 6.09, N 4.03; gef.: C 89.69, H 6.17, N 4.43.

(E)-4-(4-Fluorstyryl)-N,N-bis(4-methoxyphenyl)anilin (9d)**RK279**C₂₈H₂₄FNO₂

[425.50]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **9d** mit einer Ausbeute von 49 % (207 mg, 0.486 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 120 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.44.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 3.79 (s, 6 H), 6.80-6.86 (m, 2 H), 6.88-6.95 (m, 4 H), 7.01-7.15 (m, 8 H), 7.25-7.49 (m, 2 H), 7.54-7.70 (m, 2 H).

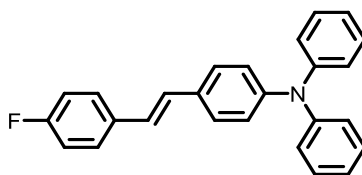
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 55.7 (CH₃), 115.7 (CH), 116.2 (d, CH, ²J = 21.7 Hz), 120.7 (CH), 125.4 (CH), 127.7 (CH), 128.1 (CH), 128.7 (d, CH, ³J = 7.9 Hz), 129.2 (CH), 130.3 (C_{quart}), 135.4 (d, C_{quart}, ⁴J = 3.4 Hz), 141.4 (C_{quart}), 149.5 (C_{quart}), 157.3 (C_{quart}), 162.8 (d, C_{quart}, ¹J = 244.4 Hz).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 426 (48), 425 ([M]⁺, 100), 411 (20), 410 ([C₂₇H₂₁FNO₂]⁺, 54).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1600 (m), 1501 (s), 1464 (m), 1454 (m), 1441 (m), 1425 (w), 1383 (w), 1317 (m), 1290 (m), 1260 (m), 1236 (s), 1211 (m), 1192 (m), 1179 (m), 1161 (m), 1107 (m), 1098 (w), 1034 (m), 1009 (w), 962 (m), 932 (w), 910 (w), 866 (w), 826 (s), 804 (m), 773 (m), 723 (m), 716 (w), 692 (w), 658 (w), 637 (w).

EA für C₂₈H₂₄FNO₂ [425.5]: ber.: C 79.04, H 5.69, N 3.29; gef.: C 78.84, H 5.76, N 3.21.

(E)-4-(4-Fluorstyryl)-N,N-diphenylanilin (9e)



RK283

$C_{26}H_{20}FN$

[365.45]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat 24:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **9e** mit einer Ausbeute von 91 % (334 mg, 0.914 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 139 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.78.

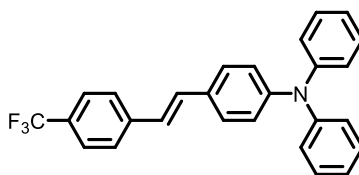
1H -NMR (600 MHz, Aceton- d_6): δ 6.97-7.03 (m, 2 H), 7.03-7.06 (m, 2 H), 7.05 -7.11 (m, 7 H), 7.11-7.17 (m, 4 H), 7.26-7.36 (m, 6 H), 7.47-7.54 (m, 2 H), 7.58-7.65 (m, 2 H).

^{13}C -NMR (150 MHz, Aceton- d_6): δ 116.7 (d, CH, $^2J = 21.9$ Hz), 124.2 (d, CH, $^3J = 9.4$ Hz), 125.3 (CH), 126.7 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 130.3 (CH), 134.3 (d, C_{quart} , $^1J = 254.0$ Hz), 135.2 (d, C_{quart} , $^4J = 3.3$ Hz), 147.8 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 459 (18), 366 (34), 365 ($[M]^+$, 100), 364 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1585 (m), 1506 (m), 1487 (s), 1449 (w), 1422 (w), 1315 (m), 1279 (m), 1234 (m), 1213 (w), 1173 (w), 1157 (w), 1111 (w), 1098 (w), 1074 (w), 1028 (w), 999 (w), 964 (m), 891 (w), 835 (s), 824 (m), 810 (w), 777 (w), 748 (s), 729 (w), 667 (w), 617 (m).

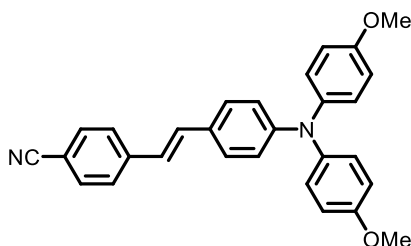
EA für $C_{26}H_{20}FN$ [365.5]: ber.: C 85.45, H 5.52, N 3.83; gef.: C 85.17, H 5.70, N 3.78.

(E)-N,N-Diphenyl-4-(4-(trifluormethyl)styryl)anilin (9f)**RK287**C₂₇H₂₀F₃N

[415.46]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat 24:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **9f** mit einer Ausbeute von 19 % (78 mg, 0.188 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 157 °C.**R_f**(*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.71.**¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 6.98-7.05 (m, 2 H), 7.05-7.15 (m, 6 H), 7.18-7.43 (m, 6 H), 7.52-7.59 (m, 2 H), 7.64-7.71 (m, 2 H), 7.76-7.82 (m, 2 H).**¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆):** δ 123.8 (CH), 124.3 (CH), 125.5 (CH), 125.6 (q, C_{quart}, ¹J = 256.7 Hz), 126.0 (CH), 126.4 (q, CH, ⁴J = 3.6 Hz), 127.5 (CH), 128.3 (q, C_{quart}, ²J = 38.9 Hz), 128.8 (CH), 130.35 (CH), 131.8 (q, CH, ³J = 5.6 Hz), 135.9 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}), 148.9 (C_{quart}).**EI MS (70 eV, m/z (%)):** 416 (43), 415 ([M]⁺, 100), 208 ([C₁₂H₇F₃]⁺, 14), 166 (14), 167 ([C₁₂H₁₁N]⁺, 22).**IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1585 (m), 1485 (m), 1450 (w), 1412 (w), 1321 (m), 1281 (m), 1267 (m), 1223 (w), 1163 (m), 1121 (m), 1107 (m), 1067 (m), 1030 (w), 1013 (w), 966 (m), 947 (w), 918 (w), 870 (w), 839 (w), 829 (w), 750 (s), 718 (w), 694 (s), 664 (w).**EA für C₂₇H₂₀F₃N [415.5]:** ber.: C 78.06, H 4.85, N 3.37; gef.: C 77.77, H 4.81, N 3.22.

(E)-4-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)styryl)benzonitril (9g)**RK289** $C_{29}H_{24}N_2O_2$

[432.52]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV5**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat 19:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **9g** mit einer Ausbeute von 34 % (74 mg, 0.171 mmol) in Form eines orangen Feststoffs erhalten.

Smp.: 79 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.31.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6): δ 3.80 (s, 6 H), 6.81-6.87 (m, 2 H), 6.90-6.96 (m, 4 H), 7.04-7.11 (m, 4 H), 7.13 (d, $^3J = 16.3$ Hz, 1 H), 7.37 (d, $^3J = 16.3$ Hz, 1 H), 7.43-7.48 (m, 2 H), 7.69-7.75 (m, 4 H).

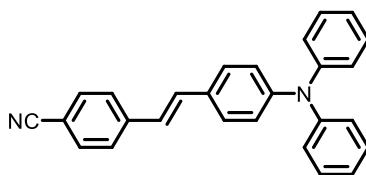
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Aceton- d_6): δ 55.5 (CH₃), 110.2 (C_{quart}), 115.2 (CH?), 115.5 (CH), 119.4 (C_{quart}), 119.8 (CH), 124.3 (CH), 126.3 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (C_{quart}), 132.8 (CH), 133.0 (CH), 140.8 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 150.0 (C_{quart}), 157.3 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 433 (39), 432 ([M]⁺, 100), 418 (17), 417 ([C₂₈H₂₁N₂O₂]⁺, 50).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1589 (m), 1501 (s), 1462 (w), 1441 (w), 1412 (w), 1383 (w), 1317 (w), 1277 (m), 1238 (m), 1169 (m), 1163 (m), 1105 (w), 1032 (m), 1009 (w), 962 (w), 912 (w), 868 (w), 826 (m), 779 (w), 748 (w), 723 (w), 692 (w), 650 (w), 613 (w).

HR-MS (ESI) (m/z) für [C₂₉H₂₄O₂N₂+H]⁺: ber. 433.1908; gef. 433.1911.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (7.4 min).

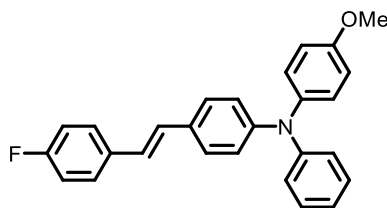
(E)-4-(4-(Diphenylamin)styryl)benzonitril (9h)**RK288**C₂₇H₂₀N₂

[372.47]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV5**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat 19:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **9h** mit einer Ausbeute von 39 % (72 mg, 0.193 mmol) in Form eines orangen Feststoffs erhalten.

Smp.: 156 °C.**R_f**(*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.56.**¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 6.98-7.05 (m, 2 H), 7.06-7.14 (m, 6 H), 7.22 (d, ³J = 16.4 Hz, 1 H), 7.29-7.37 (m, 4 H), 7.43 (d, ³J = 16.4 Hz, 1 H), 7.53-7.59 (m, 2 H), 7.69-7.81 (m, 2 H).**¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 107.4 (C_{quart}), 117.8 (C_{quart}), 123.6 (CH), 124.4 (CH), 125.6 (CH), 125.8 (CH), 127.7 (CH), 129.0 (CH), 130.4 (CH), 132.8 (CH), 133.3 (CH), 143.4 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}).**EI MS (70 eV, m/z (%)):** 373 (22), 372 ([M]⁺, 100), 254 ([C₁₉H₁₂N]⁺, 13), 186 (18), 167 ([C₁₂H₉N]⁺, 16), 77 ([C₆H₅]⁺, 13).**IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1584 (s), 1485 (s), 1449 (w), 1410 (w), 1335 (s), 1315 (m), 1275 (s), 1223 (w), 1190 (w), 1169 (m), 1153 (w), 1113 (w), 1076 (w), 997 (w), 968 (m), 947 (w), 893 (w), 870 (w), 837 (m), 826 (m), 810 (w), 748 (s), 733 (w), 694 (s), 619 (m).**HR-MS (ESI) (m/z) für [C₂₇H₂₀N₂+H]⁺:** ber. 373.1706; gef. 373.1699.**HPLC (Ethylacetat):** 99 % (7.7 min).

4.7 Synthese von (*E*)-4-(4-Fluorstyryl)-*N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-phenylanilin (*unsym-p-sTAA 10a*)



RK291

C₂₇H₂₂FNO

[395.48]

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (29.0 mg, 50.0 μ mol, 5.00 mol%) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (29.0 mg, 0.10 mmol, 10.0 mol%) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (7 mL) gelöst. Danach wurden Vinylboronsäurepinakolester **2h** (154 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), 1-Brom-4-fluorbenzol (**4j**) (175 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und *N,N*-Dicyclohexylmethylamin (488 mg, 2.50 mmol, 2.50 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h lang bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 4-Iodanilin (**1b**) (219 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und Cäsiumcarbonat (1.14 g, 3.50 mmol, 3.50 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Danach wurde die Suspension 15 h lang bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 4-Bromanisol (**4b**) (181 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und Natrium-*tert*-butoxid (192 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben und das Reaktionsgemisch 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden ein Brombenzol (**4g**) (236 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.) und Natrium-*tert*-butoxid (288 mg, 3.00 mmol, 3.00 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben und das Reaktionsgemisch erneut 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat 24:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **10a** mit einer Ausbeute von 32 % (127 mg, 0.321 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 113 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, **10:1**): 0.50.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.80 (s, 3 H), 6.92-6.96 (m, 4 H), 6.98-7.02 (m, 1 H), 7.03-7.05 (m, 2 H), 7.06-7.09 (m, 3 H), 7.10-7.14 (m, 3 H), 7.25-7.30 (m, 2 H), 7.44-7.48 (m, 2 H), 7.58-7.62 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.5 (CH₃), 114.5 (CH), 116.0 (d, CH, ²J = 21.9 Hz), 122.5 (CH), 123.1 (CH), 123.9 (CH), 125.9 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (d, CH, ³J = 7.9 Hz), 128.8 (CH), 129.9 (CH), 130.0 (C_{quart}), 131.4 (C_{quart}), 135.0 (d, C_{quart}, ⁴J = 3.5 Hz), 140.9 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}), 157.4 (C_{quart}), 162.7 (d, C_{quart}, ¹J = 244.8 Hz).

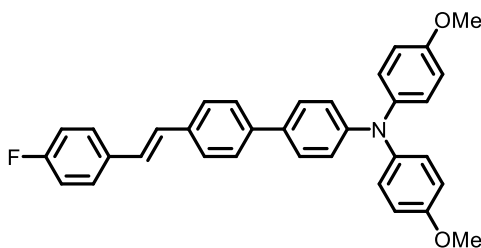
EI MS (70 eV, m/z (%)): 396 (35), 395 ([M]⁺, 100), 381 (14), 308 ([C₂₆H₁₉FNO]⁺, 57), 198 ([C₁₃H₁₂NO]⁺, 19), 196 ([C₁₄H₉N]⁺, 15), 77 ([C₆H₅]⁺, 16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1587 (m), 1503 (s), 1462 (m), 1454 (w), 1441 (w), 1425 (w), 1314 (m), 1271 (m), 1240 (s), 1192 (w), 1177 (w), 1157 (m), 1107 (w), 1096 (w), 1080 (w), 1034 (m), 1011 (w), 999 (w), 964 (m), 935 (w), 912 (w), 893 (w), 866 (w), 826 (s), 791 (m), 775 (m), 748 (m), 718 (w), 694 (s), 685 (m), 665 (w).

EA für C₂₇H₂₂FNO [395.5]: ber.: C 82.00, H 5.61, N 3.54; gef.: C 82.15, H 5.73, N 3.56.

4.8 Synthese von symmetrisch-*N,N*-*para*-styryl-biaryl-substituierten Triarylaminen (*sym-p*-sbTAA) 11

4.8.1 Synthese und spektroskopische Daten von (*E*)-4'-(4-Fluorstyryl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amin (11a)

**RK296** $C_{34}H_{28}FNO_2$

[501.60]

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden 4-Vinylphenylboronsäurepinakolester **2j** (115 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (15.0 mg, 25.0 μ mol, 5.00 mol%) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (15.0 mg, 50.0 μ mol, 10.0 mol%) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (3.5 mL) gelöst. Danach wurden 1-Brom-4-fluorbenzol (**4j**) (88 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) und *N,N*-Dicyclohexylmethylamin (244 mg, 1.25 mmol, 2.50 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h lang bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 4-Iodanilin (**1b**) (110 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) und Cäsiumcarbonat (570 mg, 1.75 mmol, 3.50 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Danach wurde die Suspension 15 h lang bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 4-Bromanisol (**4b**) (226 mg, 1.25 mmol, 2.50 Äq.) und Natrium-*tert*-butoxid (241 mg, 2.50 mmol, 5.00 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben und das Reaktionsgemisch erneut 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat 24:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **11a** mit einer Ausbeute von 16 % (41 mg, 0.082 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 184 °C. **R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1):** 0.50.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.80 (s, 6 H), 6.89-6.95 (m, 6 H), 7.06-7.11 (m, 4 H), 7.12-7.17 (m, 2 H), 7.22 (d, ³J = 16.4 Hz, 1 H), 7.28 (d, ³J = 16.4 Hz, 1 H), 7.51-7.56 (m, 2 H), 7.62-7.68 (m, 6 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.7 (CH₃), 115.7 (CH), 115.8 (CH), 116.3 (d, CH, ²J = 21.7 Hz), 121.0 (CH), 127.0 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 129.1 (d, CH, ³J = 8.0 Hz), 132.8 (C_{quart}), 135.0 (d, C_{quart}, ⁴J = 3.5 Hz), 136.5 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 149.4 (C_{quart}), 157.3 (C_{quart}), 163.1 (d, C_{quart}, ¹J = 245.3 Hz).

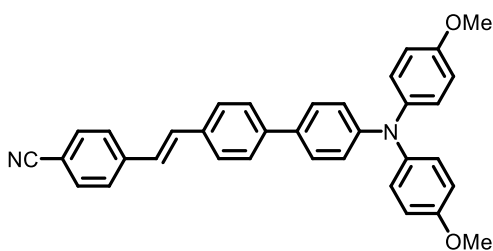
EI MS (70 eV, m/z (%)): 502 (48), 501 ([M]⁺, 100), 487 (26), 486 ([C₃₃H₂₅FNO₂]⁺, 58), 251 ([C₁₆H₁₃NO₂]⁺, 39), 243 (25).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1597 (m), 1504 (s), 1491 (s), 1462 (m), 1439 (w), 1416 (w), 1379 (w), 1319 (m), 1277 (m), 1236 (s), 1219 (m), 1179 (m), 1159 (m), 1096 (w), 1078 (w), 1036 (m), 1011 (w), 970 (m), 949 (w), 912 (w), 872 (w), 826 (s), 812 (m), 779 (m), 750 (w), 735 (w), 719 (w), 646 (w), 629 (w).

HR-MS (ESI) (m/z) für [C₃₄H₂₈FNO₂+H]⁺: ber. 502.2189; gef. 502.2177.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (8.5 min).

4.8.2 Synthese und spektroskopische Daten von (*E*)-4-(2-(4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)benzonnitril (**11b**)



RK297

C₃₅H₂₈N₂O₂

[508.62]

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden 4-Vinylphenylboronsäurepinakolester **2j** (115 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)-palladium(0) (15.0 mg, 25.0 μ mol, 5.00 mol%) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (15.0 mg, 50.0 μ mol, 10.0 mol%) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (3.5 mL) gelöst. Danach wurden 4-Brombenzonnitril (**4o**) (91 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) und *N,N*-Dicyclohexylmethylamin (244 mg, 1.25 mmol, 2.50 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h lang bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden *sym-p*-Br-TAA (**6b**) (192 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) und Cäsiumcarbonat (570 mg, 1.75 mmol, 3.50 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Danach wurde die Suspension 15 h lang bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat 19:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **11b** mit einer Ausbeute von 36 % (91 mg, 0.179 mmol) in Form eines orangen Feststoffs erhalten.

Smp.: 182 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.31.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.80 (s, 6 H), 6.89-6.97 (m, 6 H), 7.07-7.12 (m, 4 H), 7.35 (d, ³J = 16.4 Hz, 1 H), 7.49 (d, ³J = 16.4 Hz, 1 H), 7.53-7.58 (m, 2 H), 7.64-7.68 (m, 2 H), 7.68-7.72 (m, 2 H), 7.74 – 7.77 (m, 2 H), 7.79 – 7.83 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Aceton- d_6): δ 55.7 (CH_3), 111.2 (C_{quart}), 115.7 (CH), 119.5 (C_{quart}), 120.8 (CH), 127.2 (CH), 127.2 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.0 (CH), 128.4 (CH), 132.5 (C_{quart}), 132.9 (CH), 133.4 (CH), 135.8 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 143.2 (C_{quart}), 149.6 (C_{quart}), 157.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 509 (42), 508 ($[\text{M}]^+$, 100), 494 (22), 493 ($[\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 53), 254 (39).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2222 (w), 1714 (w), 1609 (w), 1589 (m), 1503 (s), 1464 (m), 1441 (m), 1412 (w), 1323 (m), 1281 (m), 1238 (s), 1173 (m), 1105 (m), 1032 (m), 1007 (w), 970 (m), 949 (w), 916 (w), 824 (s), 810 (m), 781 (w), 710 (m).

HR-MS (ESI) (m/z) für $[\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2]^+$: ber. 508.2157; gef. 508.2145.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (8.0 min).

4.9 Synthese von symmetrisch-*N,N*-para-biaryl-substituierten Triarylamindimeren (*sym-p*-(bTAA)₂) **12**

4.9.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV6) und experimentelle Daten

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurde *sym-p*-bTAA **7** (0.500 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und in trockenem Dichlormethan (6.3 mL) gelöst. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und Methansulfonsäure (12.0 mmol, 24.0 Äq.) zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 10 min lang bei 0 °C gerührt. Danach wurde *p*-Chloranil (246 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben und 20 min lang bei 0 °C gerührt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Ethylacetat und wässriger Natriumhydrogencarbonat Lsg. versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das vorliegende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt und danach umkristallisiert.

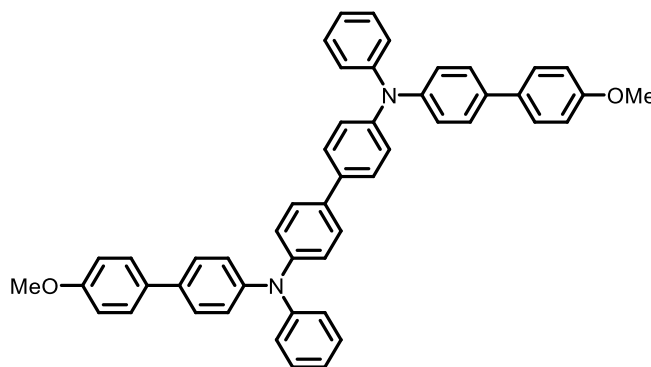
Tabelle 4-6: Experimentelle Details zur Synthese von *sym-p*-(bTAA)₂ **12** gemäß AV6.

Eintrag	<i>sym-p</i> -bTAA [Einwaage]	Ausbeute
1	<i>sym-p</i> -bTAA (7i) 141 mg*	12a 47 mg (34 %)
2	<i>sym-p</i> -bTAA (7n) 161 mg	12b 153 mg (96 %)
3	<i>sym-p</i> -bTAA (7ac) 69 mg*	12c 64 mg (93 %)

* Verminderung der Ansatzgröße aufgrund geringer Mengen an vorhandener Ausgangssubstanz.

4.9.2 Spektroskopische Daten der symmetrisch-*N,N*-*para*-biaryl-substituierten Triarylamindimere (*sym-p*-(bTAA)₂) 12

N,N'-Bis(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-*N,N'*-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (12a)



RK302

C₅₀H₄₀N₂O₂

[700.88]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV6**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **12a** mit einer Ausbeute von 34 % (47 mg, 0.067 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 235 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.24.

¹H-NMR (600 MHz, Benzol-*d*₆): δ 3.34 (s, 6 H), 6.82-6.87 (m, 4 H), 6.89 (tt, ³*J* = 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2 H), 7.09-7.13 (m, 4 H), 7.19-7.24 (m, 12 H), 7.39-7.46 (m, 12 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Benzol-*d*₆): δ 54.9 (CH₃), 114.7 (CH), 123.2 (CH), 124.7 (CH), 124.8 (CH), 125.2 (CH), 128.3 (CH), 129.7 (CH), 133.7 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}), 147.3 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 159.6 (C_{quart}).

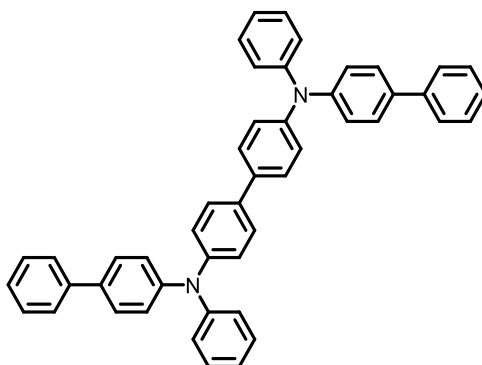
EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 702 (53), 701 ([M]⁺, 100), 700 (21), 350 ([C₂₅H₂₀NO]⁺, 58), 343 (51), 335 ([C₂₄H₁₇NO]⁺, 51).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1591 (m), 1558 (w), 1489 (s), 1383 (w), 1325 (m), 1279 (m), 1250 (m), 1179 (m), 1115 (w), 1074i (w), 1038 (m), 999 (w), 818 (s), 806 (m), 754 (m), 735 (w), 696 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₅₀H₄₀N₂O₂]⁺: ber. 700.3084; gef. 700.3084.

HPLC (Ethylacetat): 98 % (10.2 min).

***N*⁴,*N*^{4'}-Di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-*N*⁴,*N*^{4'}-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (**12b**)**



RK309

C₄₈H₃₆N₂

[640.83]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV6**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **12b** mit einer Ausbeute von 96 % (153 mg, 0.234 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 210 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.55.

¹H-NMR (600 MHz, Benzol-*d*₆): δ 6.92 (m, 2 H), 7.07-7.12 (m, 4 H), 7.12-7.15 (m, 2 H), 7.16-7.20 (m, 12 H), 7.23 (t, ³*J* = 7.7 Hz, 4 H), 7.37-7.44 (m, 8 H), 7.48-7.51 (m, 4 H).

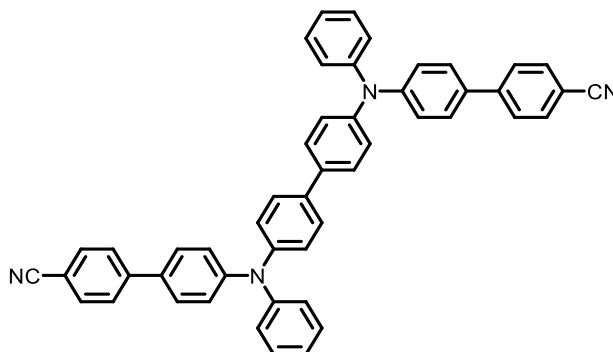
¹³C-NMR (150 MHz, Benzol-*d*₆): δ 123.4 (CH), 124.8 (CH), 124.9 (CH), 124.9 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 128.0 (CH), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 135.6 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 147.2 (C_{quart}), 147.6 (C_{quart}), 148.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 642 (15), 641 (56), 640 ([M]⁺, 100).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1591 (m), 1516 (w), 1481 (s), 1452 (w), 1406 (w), 1383 (w), 1325 (m), 1277 (m), 1263 (m), 1233 (w), 1177 (w), 1155 (w), 1074 (m), 1057 (m), 1028 (m), 1005 (w), 972 (w), 916 (w), 893 (w), 870 (w), 831 (m), 820 (m), 760 (m), 750 (m), 725 (m), 696 (s), 664 (w), 640 (w), 625 (w).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₄₈H₃₆N₂+H]⁺: ber. 641.2951; gef. 641.2946.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (11.0 min).

4',4'''-([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diylbis(phenylazanediy))bis(([1,1'-biphenyl]-4-carbonitril)) (12c)**RK307**C₅₀H₃₄N₄

[690.85]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV6**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **12c** mit einer Ausbeute von 46 % (64 mg, 0.093 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 252 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.13.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 7.15 (tt, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2 H), 7.17-7.21 (m, 12 H), 7.36-7.41 (m, 4 H), 7.63-7.69 (m, 4 H), 7.69-7.73 (m, 4 H), 7.81-7.87 (m, 4 H), 7.87-7.90 (m, 4 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 111.0 (C_{quart}), 119.5 (C_{quart}), 124.0 (CH), 124.8 (CH), 125.7 (CH), 126.1 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 130.5 (CH), 133.3 (C_{quart}), 133.6 (CH), 136.2 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 147.4 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 692 (16), 691 (58), 690 ([M]⁺, 100), 345 ([C₂₅H₁₇N₂]⁺, 14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2220 (m), 1587 (m), 1518 (w), 1489 (s), 1452 (w), 1395 (w), 1381 (w), 1323 (m), 1275 (s), 1177 (m), 1153 (w), 1107 (w), 1076 (m), 1057 (m), 1028 (w), 1016 (w), 1003 (w), 962 (w), 951 (w), 920 (w), 893 (w), 858 (w), 820 (s), 752 (s), 741 (w), 721 (w), 696 (s), 662 (w), 621 (w).

HR-MS (ESI) (m/z) für [C₅₀H₃₄N₄+H]⁺: ber. 691.2856; gef. 691.2845.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (9.4 min).

4.10 Synthese von symmetrisch-*N,N*-meta-biaryl-substituierten Triarylaminen (*sym-m*-bTAA) **13**

4.10.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV7) und experimentelle Daten

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden 3-Iodanilin (**1c**) (110 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.), Arylboronsäure **2** (0.550 mmol, 1.10 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (14.0 mg, 25.0 μ mol, 5.00 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (15.0 mg, 50.0 μ mol, 10.0 mol%) und Cäsiumcarbonat (570 mg, 1.75 mmol, 3.50 Äq.) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (3.5 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 1 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden (Hetero)arylbromid **4** (1.25 mmol, 2.50 Äq.) und Natrium-*tert*-butoxid (240 mg, 2.50 mmol, 5.00 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Danach wurde die Suspension 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das vorliegende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt und abschließend umkristallisiert.

Tabelle 4-7: Experimentelle Details zur Synthese von *sym-m*-bTAA **13** gemäß AV7.

Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	Arylbromid 4 [Einwaage]	Ausbeute
1	4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 84 mg	4-Brom- <i>N,N</i> -dimethylanilin (4a) 250 mg	13c 179 mg (82 %)
2 ^[1]	4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 336 mg	4-Bromanisol (4b) 936 mg	13d 669 mg (81 %)
3	4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 84 mg	1-Brom-4- <i>tert</i> -butyl-benzol (4d) 266 mg	13e 174 mg (75 %)
4 ^[1]	4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 336 mg	Brombenzol (4g) 784 mg	13f 519 mg (74 %)
5	4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 84 mg	1-Brom-4-fluorbenzol (4j) 219 mg	13g 156 mg (81 %)

Tabelle 4-7: Fortsetzung experimentelle Details zur Synthese von *sym-m*-bTAA **13** gemäß **AV7**.

Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	Arylbromid 4 [Einwaage]	Ausbeute
6	Phenylboronsäure (2d) 67 mg	4-Brom- <i>N,N</i> -dimethylanilin (4a) 250 mg	13h 172 mg (85 %)
7	Phenylboronsäure (2d) 67 mg	4-Bromanisol (4b) 234 mg	13i 173 mg (91 %)
8	Phenylboronsäure (2d) 67 mg	1-Brom-4- <i>tert</i> -butyl-benzol (4d) 266 mg	13j 202 mg (93 %)
9	Phenylboronsäure (2d) 67 mg	Brombenzol (4g) 196 mg	13k 144 mg (90 %)
10	Phenylboronsäure (2d) 67 mg	1-Brom-4-fluorbenzol (4j) 219 mg	13l 139 mg (78 %)
11	4-Fluor-phenylboronsäure (2e) 77 mg	4-Bromanisol (4b) 234 mg	13m 114 mg (57 %)
12	4-Fluor-phenylboronsäure (2e) 77 mg	Brombenzol (4g) 196 mg	13n 124 mg (73 %)
13	4-(Trifluormethyl)phenylboronsäure (2f) 104 mg	4-Bromanisol (4b) 234 mg	13o 162 mg (72 %)
14	4-(Trifluormethyl)phenylboronsäure (2f) 104 mg	Brombenzol (4g) 196 mg	13p 111 mg (57 %)
15	4-(Trifluormethyl)phenylboronsäure (2f) 104 mg	4-Bromanisol (4b) 234 mg	13o 162 mg (72 %)
16	4-(Trifluormethyl)phenylboronsäure (2f) 104 mg	Brombenzol (4g) 196 mg	13p 111 mg (57 %)
17	4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 336 mg	4-Brombiphenyl (4f) 291 mg	13s 178 mg (71 %)
18	4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 336 mg	5-Brom-1-phenyl-1 <i>H</i> -indol ^[2] (4u) 340 mg	13t 144 mg (64 %)

^[1] Vierfache Ansatzgröße verwendet, um ein Teil des Produkts anschließend in der Dimerisierungsreaktion einzusetzen.

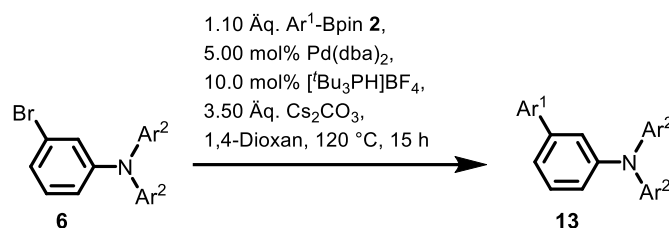
^[2] Synthetisiert im Rahmen vorheriger Arbeiten.^[237]

4.10.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV8) und experimentelle Daten

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden Arylboronsäure **2** (0.550 mmol, 1.10 Äq.), *sym-m*-Br-TAA **6** (0.500 mmol, 1.00 Äq.), Bis(dibenzylidenacetone)-palladium(0) (14.0 mg, 25.0 μ mol, 5.00 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (15.0 mg, 50.0 μ mol, 10.0 mol%) und Cäsiumcarbonat (570 mg, 1.75 mmol, 3.50 Äq.) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (3.5 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das vorliegende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt und abschließend umkristallisiert.

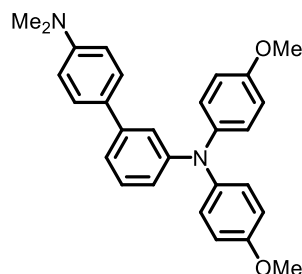
Tabelle 4-8: Experimentelle Details zur Synthese von *sym-m*-bTAA **13** gemäß AV8.

Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	<i>sym-m</i> -Br-TAA 6 [Einwaage]	Ausbeute
1	4-Dimethylamino-phenylboronsäureester (2a) 136 mg	<i>sym-m</i> -Br-TAA (6f) 192 mg	13a 112 mg (53 %)
2	4-Dimethylamino-phenylboronsäureester (2a) 136 mg	<i>sym-m</i> -Br-TAA (6g) 162 mg	13b 101 mg (55 %)
3	4-Cyanophenylboronsäureester (2g) 126 mg	<i>sym-m</i> -Br-TAA (6f) 192 mg	13q 78 mg (38 %)
4	4-Cyanophenylboronsäureester (2g) 126 mg	<i>sym-m</i> -Br-TAA (6g) 162 mg	13r 86 mg (49 %)



4.10.3 Spektroskopische Daten der symmetrisch-*N,N*-*meta*-biaryl-substituierten Triarylamine (*sym-m*-bTAA) 11

*N*³,*N*³-Bis(4-methoxyphenyl)-*N*⁴,*N*⁴-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-3,4'-diamin (13a)



TL27

C₂₈H₂₈N₂O₂

[424.54]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13a** mit einer Ausbeute von 53 % (112 mg, 0.263 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen.

Smp.: 189 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.30.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 2.94 (s, 6 H), 3.79 (s, 6 H), 6.71-6.80 (m, 3 H), 6.87-6.96 (m, 4 H), 7.04-7.13 (m, 5 H), 7.20 (t, ³J = 7.8 Hz, 2 H), 7.31-7.38 (m, 2 H).

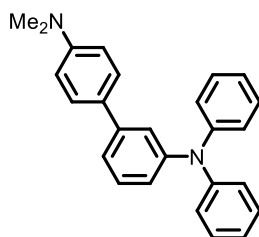
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 40.5 (CH₃), 55.7 (CH₃), 113.5 (CH), 115.6 (CH), 119.0 (CH), 119.1 (CH), 119.1 (CH), 127.4 (CH), 128.0 (CH), 129.6 (CH), 130.2 (C_{quart}), 142.0 (C_{quart}), 142.9 (C_{quart}), 150.3 (C_{quart}), 151.2 (C_{quart}), 157.0 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 425 (48), 424 ([M]⁺, 100), 410 (28), 409 ([C₂₇H₂₅N₂O₂]⁺, 67), 393 ([C₂₇H₂₅N₂O]⁺, 12), 212 ([C₁₃H₁₀NO₂]⁺, 39), 205 (33), 204 (47), 168 ([C₁₂H₁₀N]⁺, 11), 152 ([C₁₂H₈]²⁺, 17).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2961 (w), 1607 (m), 1591 (m), 1574 (m), 1524 (m), 1503 (s), 1485 (s), 1460 (m), 1439 (s), 1420 (m), 1358 (m), 1344 (m), 1298 (m), 1273 (m), 1234 (s), 1196 (m), 1182 (s), 1161 (m), 1121 (m), 1103 (m), 1065 (m), 1051 (m), 1030 (s), 1009 (m), 989 (m), 943 (m), 835 (m), 808 (m), 779 (s), 741 (m), 700 (m).

HR-MS (ESI) (m/z) für [C₂₈H₂₈N₂O₂+H]⁺: ber. 425.2224; gef. 425.2221.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (7.1 min).

***N*^{4'},*N*^{4'}-Dimethyl-*N*³,*N*³-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-3,4'-diamin (13b)****TL13**C₂₆H₂₄N₂

[364.49]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13b** mit einer Ausbeute von 55 % (101 mg, 0.277 mmol) in Form von hellgelben Kristallen gewonnen.

Smp.: 180 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.43.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.95 (s, 6 H), 6.73-6.80 (m, 2 H), 6.91 (ddd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1.3 Hz, 1 H), 7.04 (ddt, ³*J* = 8.5 Hz, 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2 H), 7.07-7.16 (m, 4 H), 7.23-7.34 (m, 7 H), 7.35-7.43 (m, 2 H).

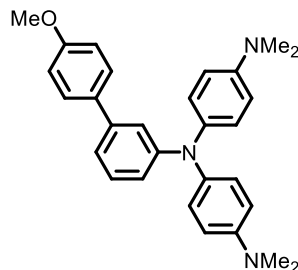
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 40.6 (CH₃), 113.6 (CH), 121.5 (CH), 122.5 (CH), 122.6 (CH), 123.8 (CH), 125.1 (CH), 128.2 (CH), 129.2 (C_{quart}), 130.3 (CH), 130.7 (CH), 143.4 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}), 149.4 (C_{quart}), 151.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 365 (35), 364 ([M]⁺, 100), 363 (17).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3659 (m), 2988 (s), 2972 (s), 2901 (s), 1406 (m), 1383 (m), 1229 (m), 1074 (s), 1057 (s), 1028 (m), 899 (m), 692 (m), 679 (m), 629 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₆H₂₄N₂+H]⁺: ber. 365.2018; gef. 365.2012.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (7.7 min).

***N*'-(4-(Dimethylamin)phenyl)-*N*'-(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-*N*⁴,*N*⁴-dimethylbenzol-1,4-diamin (13c)****TL25**C₂₉H₃₁N₃O

[437.59]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13c** mit einer Ausbeute von 82 % (179 mg, 0.409 mmol) in Form von hellgelben Kristallen gewonnen.

Smp.: 172 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.39.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 2.91 (s, 12 H), 3.79 (s, 3 H), 6.67-6.80 (m, 5 H), 6.92-6.95 (m, 2 H), 6.97 (ddd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 0.9 Hz, 1 H), 7.01-7.04 (m, 4 H), 7.05 (t, ³*J* = 7.9 Hz, 1 H), 7.16 (t, ³*J* = 7.9 Hz, 1 H), 7.36-7.46 (m, 2 H).

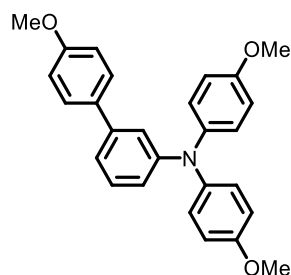
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 40.9 (CH₃), 55.6 (CH₃), 114.4 (CH), 115.0 (CH), 117.6 (CH), 118.0 (CH), 118.1 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 130.0 (CH), 134.7 (C_{quart}), 138.3 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}), 151.0 (C_{quart}), 160.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 439 (17), 438 (78), 437 ([M]⁺, 100), 436 (11), 422 ([C₂₈H₂₈N₃O]⁺, 19).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2886 (w), 1607 (m), 1591 (m), 1568 (m), 1510 (s), 1438 (s), 1462 (m), 1440 (m), 1404 (m), 1335 (m), 1315 (m), 1277 (m), 1250 (m), 1225 (m), 1204 (m), 1180 (m), 1163 (m), 1136 (m), 1109 (m), 1053 (m), 1026 (m), 989 (m), 951 (m), 860 (m), 820 (m), 802 (m), 777 (s), 750 (m), 698 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₉H₃₁N₃O]⁺: ber. 437.2462; gef. 437.2465.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (4.1 min).

4'-Methoxy-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-[1,1'-biphenyl]-3-amin (13d)**TL18** $C_{27}H_{25}NO_3$

[411.50]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13d** mit einer Ausbeute von 81 % (669 mg, 1.625 mmol) in Form von hellgelben Kristallen gewonnen.

Smp.: 118 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.35.

1H -NMR (600 MHz, Aceton- d_6): δ 3.78 (s, 9 H), 6.79 (ddd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, 1.0 Hz, 1 H), 6.89-6.91 (m, 4 H), 6.92-7.01 (m, 2 H), 7.04-7.13 (m, 9 H), 7.22 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.37-7.45 (m, 2 H).

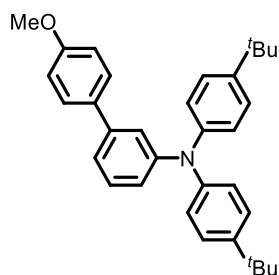
^{13}C -NMR (150 MHz, Aceton- d_6): δ 55.6 (CH₃), 55.7 (CH₃), 115.0 (CH), 115.6 (CH), 119.3 (CH), 119.5 (CH), 119.6 (CH), 127.5 (CH), 128.6 (CH), 130.3 (CH), 134.3 (C_{quart}), 141.8 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 150.4 (C_{quart}), 157.1 (C_{quart}), 160.3 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 412 (33), 411 ([M]⁺, 100), 397 (13), 396 ([C₂₆H₂₂NO₃]⁺, 41).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2957 (w), 1582 (m), 1501 (s), 1481 (m), 1460 (m), 1441 (m), 1327 (m), 1294 (m), 1285 (m), 1242 (s), 1184 (m), 1163 (m), 1105 (m), 1051 (m), 1028 (s), 1009 (m), 827 (s), 810 (m), 779 (s), 748 (m), 698 (m).

HR-MS (ESI) (m/z) für [C₂₇H₂₅NO₃]⁺: ber. 411.1829; gef. 411.1834.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (7.3 min).

***N,N*-Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-3-amin (13e)****TL22**C₃₃H₃₇NO

[463.67]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13e** mit einer Ausbeute von 75 % (174 mg, 0.376 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen.

Smp.: 145 °C.***R_f***(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.70.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 1.30 (s, 18 H), 3.80 (s, 3 H), 6.91 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1.0 Hz, 1 H), 6.94-6.97 (m, 2 H), 7.01-7.03 (m, 4 H), 7.19-7.23 (m, 1 H), 7.24-7.26 (m, 1 H), 7.30 (t, ³*J* = 7.9 Hz, 1 H), 7.32-7.37 (m, 4 H), 7.44-7.46 (m, 2 H).

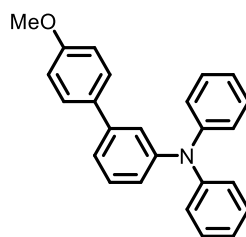
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 31.7 (CH₃), 34.8 (C_{quart}), 55.6 (CH₃), 115.1 (CH), 121.3 (CH), 122.1 (CH), 122.4 (CH), 124.7 (CH), 127.0 (CH), 128.7 (CH), 130.5 (CH), 134.1 (C_{quart}), 142.7 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}), 146.5 (C_{quart}), 149.6 (C_{quart}), 160.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 464 (44), 463 ([M]⁺, 100), 449 (26), 448 ([C₃₂H₃₄NO]⁺, 67).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3665 (w), 2965 (m), 2928 (m), 2901 (m), 2870 (m), 1595 (m), 1584 (m), 1504 (s), 1477 (s), 1462 (m), 1439 (m), 1393 (m), 1364 (m), 1325 (m), 1281 (m), 1263 (s), 1246 (s), 1184 (s), 1105 (m), 1076 (m), 1049 (m), 1030 (s), 1016 (m), 831 (s), 822 (s), 804 (m), 781 (s), 739 (m), 708 (m), 691 (m), 654 (m), 611 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₃₃H₃₇NO]⁺: ber. 463.2870; gef. 463.2854.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (9.6 min).

4'-Methoxy-*N,N*-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-3-amin (13f)**TL6**C₂₅H₂₁NO

[351.45]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13f** mit einer Ausbeute von 74 % (519 mg, 1.48 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen.

Smp.: 96 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.50.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 4.59 (s, 3 H), 7.72-7.78 (m, 3 H), 7.81-7.86 (m, 2 H), 7.87-7.92 (m, 4 H), 8.03-8.15 (m, 7 H), 8.22-8.27 (m, 2 H).

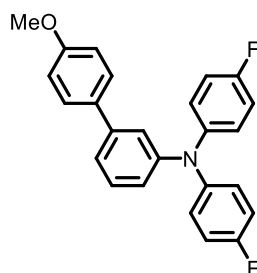
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.6 (CH₃), 115.1 (CH), 121.8 (CH), 122.8 (CH), 123.1 (CH), 123.8 (CH), 125.0 (CH), 128.7 (CH), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 133.8 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 148.8 (C_{quart}), 149.3 (C_{quart}), 160.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 352 (36), 351 ([M]⁺, 100), 350 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3024 (w), 1608 (w), 1583 (m), 1514 (m), 1475 (m), 1280 (m), 1265 (m), 1242 (s), 1178 (m), 1026 (m), 825 (s), 786 (s), 748 (s), 692 (s), 648 (m), 623 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₅H₂₁NO]⁺: ber. 351.1618; gef. 351.1622.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (7.8 min).

***N,N*-Bis(4-fluorphenyl)-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-3-amin (13g)****RK205**C₂₅H₁₉F₂NO

[387.43]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13g** mit einer Ausbeute von 81 % (156 mg, 0.402 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen.

Smp.: 117 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.60.

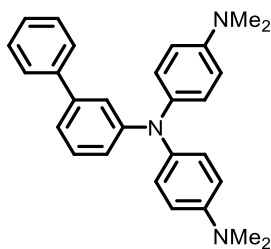
¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 3.81 (s, 3 H), 6.91 (ddd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 6.94-7.00 (m, 2 H), 7.05-7.17 (m, 8 H), 7.19-7.27 (m, 2 H), 7.32 (t, ³J = 7.7 Hz, 1 H), 7.42-7.49 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.6 (CH₃), 115.1 (CH), 117.0 (d, CH, ²J = 22.8 Hz), 121.5 (CH), 121.6 (CH), 121.9 (CH), 127.1 (d, CH, ³J = 8.1 Hz), 128.7 (CH), 130.7 (CH), 133.8 (C_{quart}), 142.9 (C_{quart}), 145.1 (d, C_{quart}, ⁴J = 2.8 Hz), 149.5 (C_{quart}), 159.8 (d, C_{quart}, ¹J = 241.0 Hz), 160.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 388 (23), 387 ([M]⁺, 100), 279 ([C₁₈H₁₁F₄N]⁺, 13), 57 ([C₃H₂F]⁺, 15), 56 ([C₃H₄O]⁺, 17).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1580 (w), 1568 (w), 1501 (s), 1479 (s), 1441 (m), 1418 (w), 1404 (w), 1317 (m), 1277 (m), 1265 (w), 1240 (s), 1211 (s), 1177 (s), 1153 (m), 1113 (w), 1092 (m), 1051 (w), 1024 (m), 1011 (w), 995 (w), 949 (w), 916 (w), 885 (w), 831 (s), 822 (m), 800 (m), 783 (s), 741 (m), 725 (w), 700 (s), 664 (w), 644 (w), 625 (m).

EA für C₂₅H₁₉F₂NO [387.4]: ber.: C 77.50, H 4.94, N 3.62; gef.: C 77.34, H 4.96, N 3.34.

***N,N*-Bis(4-dimethylaminphenyl)-[1,1'-biphenyl]-3-amin (13h)****TL11**C₂₈H₂₉N₃

[407.56]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13h** mit einer Ausbeute von 85 % (172 mg, 0.423 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen.

Smp.: 138 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.49.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 2.91 (s, 14 H), 6.70-6.76 (m, 4 H), 6.76-6.80 (m, 1 H), 6.98-7.02 (m, 1 H), 7.02-7.06 (m, 4 H), 7.07-7.11 (m, 1 H), 7.19 (t, ⁴J = 7.9 Hz, 1 H), 7.26-7.33 (m, 1 H), 7.35-7.41 (m, 2 H), 7.44-7.52 (m, 2 H).

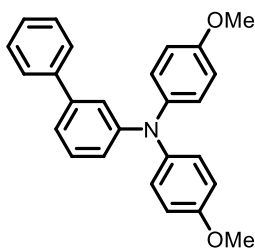
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 40.9 (CH₃), 114.4 (CH), 117.9 (CH), 118.4 (CH), 118.4 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 129.6 (CH), 130.1 (CH), 138.2 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 142.5 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}), 151.0 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 408 (34), 407 (100, [M]⁺), 392 (12, [C₂₇H₂₆N₃]⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2996 (w), 2225 (m), 1581 (m), 1479 (s), 1396 (m), 1325 (m), 1303 (m), 1274 (m), 1251 (m), 1168 (m), 842 (s), 785 (m), 771 (m), 759 (s), 694 (s), 632 (m), 623 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₈H₂₉N₃]⁺: ber. 407.2356; gef. 407.2367.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (4.1 min).

***N,N*-Bis(4-methoxyphenyl)-[1,1'-biphenyl]-3-amin (13i)****TL10**C₂₆H₂₃NO₂

[381.48]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13i** mit einer Ausbeute von 91 % (173 mg, 0.454 mmol) in Form von hellgelben Kristallen gewonnen.

Smp.: 116 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.29.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.78 (s, 6 H), 6.84 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 1.0 Hz, 1 H), 6.89-6.93 (m, 4 H), 7.06-7.10 (m, 4 H), 7.10-7.16 (m, 2 H), 7.25 (t, ³J = 7.8 Hz, 1 H), 7.28-7.33 (m, 1 H), 7.36-7.41 (m, 2 H), 7.46-7.51 (m, 2 H).

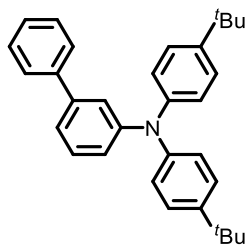
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.7 (CH₃), 115.6 (CH), 119.5 (CH), 119.9 (CH), 120.1 (CH), 127.6 (CH), 127.6 (CH), 128.2 (CH), 129.6 (CH), 130.3 (CH), 141.7 (C_{quart}), 142.0 (C_{quart}), 142.7 (C_{quart}), 150.4 (C_{quart}), 157.1 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 382 (35), 381 ([M]⁺, 100), 367 ([C₂₅H₂₁NO₂]⁺, 14), 366 ([C₂₅H₂₀NO₂]⁺, 44).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2833 (w), 1593 (m), 1501 (s), 1476 (m), 1458 (m), 1439 (m), 1298 (m), 1236 (s), 1180 (m), 1163 (m), 1101 (m), 1034 (s), 833 (m), 808 (m), 756 (s), 723 (m), 698 (m).

HR-MS (ESI) (m/z) für [C₂₆H₂₃NO₂+H]⁺: ber. 382.1802; gef. 382.1794.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (7.5 min).

***N,N*-Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-3-amin (13j)****TL8**C₃₂H₃₅N

[433.64]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13j** mit einer Ausbeute von 93 % (202 mg, 0.466 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen.

Smp.: 134 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.63.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 1.30 (s, 18 H), 6.95 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1.0 Hz, 1 H), 7.00-7.06 (m, 4 H), 7.25 (ddd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1.0 Hz, 1 H), 7.28-7.36 (m, 7 H), 7.37-7.42 (m, 2 H), 7.50-7.54 (m, 2 H).

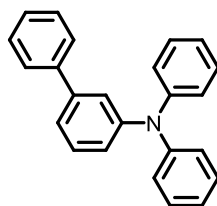
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 31.7 (CH₃), 34.8 (CH₃), 121.6 (CH), 122.3 (CH), 122.9 (CH), 124.8 (CH), 127.0 (CH), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 129.7 (CH), 130.6 (CH), 141.8 (C_{quart}), 143.0 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 146.5 (C_{quart}), 149.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 434 (41), 433 ([M]⁺, 100), 419 (23), 418 ([C₃₁H₃₂N]⁺, 59).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2957 (m), 1593 (m), 1564 (m), 1551 (m), 1508 (s), 1476 (s), 1458 (m), 1425 (m), 1360 (m), 1321 (s), 1304 (s), 1266 (s), 1251 (m), 1198 (m), 1188 (m), 1109 (m), 1020 (m), 881 (m), 827 (s), 798 (m), 758 (s), 733 (s), 710 (s), 690 (s), 655 (m), 627 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₃₂H₃₅N+H]⁺: ber. 434.2842; gef. 434.2843.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (9.9 min).

***N,N*-Diphenyl-[1,1'-biphenyl]-3-amin (13k)****TL5**C₂₄H₁₉N

[321.42]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13k** mit einer Ausbeute von 90 % (144 mg, 0.449 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen.

Smp.: 163 °C (Lit.: 153-155 °C^[570]).

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.68.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 7.01-7.04 (m, 1 H), 7.06 (tt, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2 H), 7.09-7.15 (m, 4 H), 7.29-7.35 (m, 7 H), 7.36-7.44 (m, 3 H), 7.50-7.56 (m, 2 H).

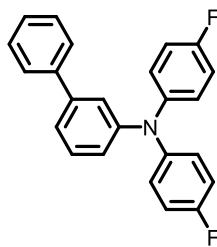
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 122.2 (CH), 123.1 (CH), 123.6 (CH), 123.9 (CH), 125.1 (CH), 127.6 (CH), 128.3 (CH), 129.7 (CH), 130.3 (CH), 130.7 (CH), 141.6 (C_{quart}), 143.1 (C_{quart}), 148.7 (C_{quart}), 149.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 397 (11), 322 (28), 321 ([C₂₄H₁₉N]⁺, 100), 320 (26), 243 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2968 (w), 1583 (m), 1566 (m), 1471 (m), 1419 (m), 1330 (m), 1317 (m), 1271 (m), 748 (s), 694 (s), 636 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₄H₁₉N]⁺: ber. 321.1512; gef. 321.1514.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (8.0 min).

***N,N*-Bis(4-fluorphenyl)-[1,1'-biphenyl]-3-amin (13I)****TL9**C₂₄H₁₇F₂N

[357.40]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13I** mit einer Ausbeute von 78 % (139 mg, 0.389 mmol) in Form von hellgelben Kristallen gewonnen.

Smp.: 73 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.64.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 6.93-6.99 (m, 1 H), 7.04-7.19 (m, 8 H), 7.19-7.45 (m, 6 H), 7.52 (td, ³J = 6.3 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 2 H).

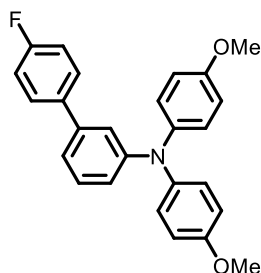
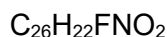
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 117.0 (d, CH, ²J = 23.0 Hz), 121.9 (CH), 122.0 (CH), 122.5 (CH), 127.2 (d, CH, ³J = 8.2 Hz), 127.6 (CH), 128.4 (CH), 129.7 (CH), 130.8 (CH), 141.5 (C_{quart}), 143.2 (C_{quart}), 145.0 (d, C_{quart}, ⁴J = 2.7 Hz), 149.5 (C_{quart}), 159.8 (d, C_{quart}, ¹J = 241.2 Hz).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 358 (51), 357 (100, [M]⁺), 356 (17), 279 (12), 95 (11, [C₆H₄F]⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3026 (w), 1583 (m), 1566 (m), 1471 (m), 1419 (m), 1330 (m), 1317 (m), 1271 (m), 748 (s), 694 (s), 636 (m).

HR-MS (ESI) (m/z) für [C₂₄H₁₇F₂N+H]⁺: ber. 358.1399; gef. 358.1402.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (7.8 min).

4'-Fluor-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-[1,1'-biphenyl]-3-amin (13m)**TL19**

[399.47]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13m** mit einer Ausbeute von 57 % (114 mg, 0.285 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen.

Smp.: 89 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.44.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.78 (s, 6 H), 6.83 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1.0 Hz, 1 H), 6.88-6.92 (m, 4 H), 7.05-7.011 (m, 6 H), 7.13-7.17 (m, 2 H), 7.25 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.49-7.53 (m, 2 H).

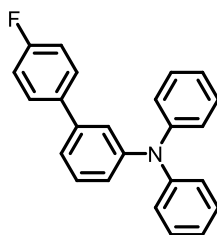
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.70 (CH₃), 115.65 (CH), 116.30 (d, CH, ²*J* = 21.7 Hz), 119.32 (CH), 119.73 (CH), 119.98 (CH), 127.60 (CH), 129.46 (d, CH, ³*J* = 8.1 Hz), 130.40 (CH), 138.38 (d, C_{quart}, ⁴*J* = 3.1 Hz), 141.66 (C_{quart}), 150.47 (C_{quart}), 157.18 (C_{quart}), 163.26 (d, C_{quart}, ¹*J* = 244.4 Hz).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 400 (32), 399 ([M]⁺, 100), 385 (17), 384 ([C₂₅H₁₉FNO₂]⁺, 57).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (w), 1599 (m), 1503 (s), 1477 (m), 1464 (m), 1439 (m), 1323 (m), 1298 (m), 1263 (m), 1236 (s), 1169 (m), 1103 (m), 1030 (s), 824 (s), 793 (m), 781 (m), 698 (m), 615 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₆H₂₂FNO₂+H]⁺: ber. 400.1707; gef. 400.1665.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (7.5 min).

4'-Fluor-*N,N*-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-3-amin (13n)**TL7**C₂₄H₁₈FN

[339.41]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13n** mit einer Ausbeute von 73 % (124 mg, 0.365 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen.

Smp.: 99 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.73.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 7.01 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 7.06 (tt, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2 H), 7.12-7.09 (m, 4 H), 7.22-7.14 (m, 2 H), 7.34-7.28 (m, 6 H), 7.37 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, 7.2 Hz, ⁴*J* = 0.9 Hz, 1 H), 7.60-7.53 (m, 2 H).

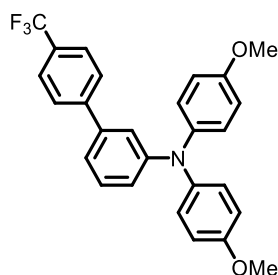
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 116.4 (d, CH, ²*J* = 21.6 Hz), 122.1 (CH), 123.0 (CH), 123.6 (CH), 124.0 (CH), 125.1 (CH), 129.5 (d, CH, ³*J* = 7.9 Hz), 130.3 (CH), 130.8 (CH), 138.0 (d, C_{quart}, ⁴*J* = 3.3 Hz), 142.1 (C_{quart}), 148.7 (C_{quart}), 149.5 (C_{quart}), 163.4 (d, C_{quart}, ¹*J* = 244.9 Hz).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 340 (35), 339 ([M]⁺, 100), 338 (25).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2973 (w), 1587 (m), 1573 (m), 1514 (m), 1481 (s), 1469 (m), 1328 (m), 1303 (m), 1271 (m), 1222 (s), 1157 (m), 833 (m), 819 (m), 788 (m), 756 (s), 748 (m), 696 (s), 684 (m), 646 (m), 623 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₄H₁₈FN]⁺: ber. 339.1418; gef. 339.1419.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (7.9 min).

***N,N*-Bis(4-methoxyphenyl)-4'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-3-amin (13o)****TL20** $C_{27}H_{22}F_3NO_2$

[449.47]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13o** mit einer Ausbeute von 72 % (162 mg, 0.360 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen.

Smp.: 101 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.38.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.79 (s, 6 H), 6.86-6.90 (m, 1 H), 6.90-6.94 (m, 4 H), 7.01-7.14 (m, 4 H), 7.15-7.19 (m, 2 H), 7.30 (t, ³J = 8.1 Hz, 1 H), 7.65-7.78 (m, 4 H).

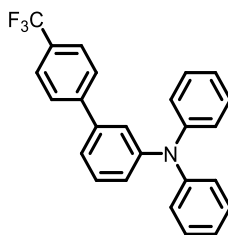
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.7 (CH₃), 115.7 (CH), 119.3 (CH), 119.9 (CH), 120.6 (CH), 125.4 (d, C_{quart}, ¹J = 271.2 Hz), 126.5 (d, CH, ³J = 3.8 Hz), 127.7 (CH), 128.3 (CH), 129.6 (q, C_{quart}, ²J = 32.4 Hz), 130.6 (CH), 141.1 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 150.7 (C_{quart}), 157.3 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 450 (33), 449 ([M]⁺, 100), 435 (18), 434 ([C₂₆H₁₉F₃NO₂]⁺, 56).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2916 (w), 1595 (m), 1568 (m), 1503 (s), 1481 (m), 1470 (m), 1443 (m), 1396 (m), 1323 (s), 1296 (m), 1277 (m), 1234 (s), 1182 (m), 1163 (s), 1107 (s), 1065 (s), 1042 (m), 1026 (s), 1015 (m), 995 (m), 833 (s), 808 (m), 787 (s), 777 (m), 741 (m), 716 (m), 698 (m), 617 (s).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₇H₂₂F₃NO₂]⁺: ber. 449.1597; gef. 449.1597.

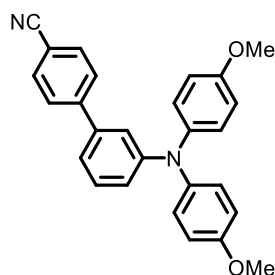
HPLC (Ethylacetat): 99 % (7.9 min).

***N,N*-Diphenyl-4'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-3-amin (13p)****RK231**C₂₅H₁₈F₃N

[389.42]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Pentan wurde das Produkt **13p** mit einer Ausbeute von 57 % (111 mg, 0.285 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen.

Smp.: 136 °C.***R_f***(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.68.**¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆):** δ 7.05-7.09 (m, 3 H), 7.10-7.13 (m, 4 H), 7.30-7.34 (m, 4 H), 7.35-7.38 (m, 2 H), 7.42 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ³*J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.75 (s, 4 H).**¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆):** δ 122.3 (CH), 123.1 (CH), 124.2 (CH), 124.4 (CH), 125.4 (CH), 125.5 (q, C_{quart}, ¹*J* = 270.7 Hz), 126.6 (q, CH, ³*J* = 4.1 Hz), 128.4 (CH), 129.9 (q, C_{quart}, ²*J* = 32.2 Hz), 130.4 (CH), 131.0 (CH), 141.6 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 148.7 (C_{quart}), 149.8 (C_{quart}).**EI MS (70 eV, *m/z* (%)):** 390 (20), 389 ([M]⁺, 100), 388 ([C₂₅H₁₇F₃N]⁺, 17), 184 ([C₁₀H₆F₃]⁺, 12), 56 ([C₃H₄O]⁺, 17).**IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1618 (w), 1585 (m), 1566 (m), 1545 (w), 1520 (w), 1481 (m), 1452 (w), 1323 (s), 1302 (m), 1271 (m), 1248 (w), 1163 (s), 1152 (w), 1121 (s), 1109 (m), 1018 (w), 995 (w), 974 (w), 949 (w), 924 (w), 880 (w), 835 (m), 789 (m), 756 (s), 743 (m), 694 (s), 623 (w), 606 (w).**HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₅H₁₈F₃N+H]⁺:** ber. 390.1464; gef. 390.1469.**HPLC (Ethylacetat):** 99 % (8.6 min).

3'-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (13q)**RK282** $C_{27}H_{22}N_2O_2$

[406.49]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13q** mit einer Ausbeute von 38 % (78 mg, 0.192 mmol) in Form eines gelben Feststoffs gewonnen.

Smp.: 134 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.40.

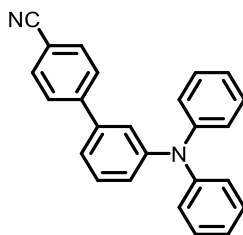
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ 3.79 (s, 6 H), 6.80-6.98 (m, 5 H), 7.04- 7.14 (m, 4 H), 7.14-7.23 (m, 2 H), 7.23-7.39 (m, 1 H), 7.65-7.74 (m, 2 H), 7.75-7.85 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6): δ 55.7 (CH₃), 111.7 (C_{quart}), 115.7 (CH), 119.1 (CH), 119.4 (C_{quart}), 119.8 (CH), 120.8 (CH), 127.8 (CH), 128.5 (CH), 130.7 (CH), 133.5 (CH), 140.8 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 146.5 (C_{quart}), 150.7 (C_{quart}), 157.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 407 (33), 406 ([M]⁺, 100), 392 ([C₂₆H₂₀N₂O₂]⁺, 27), 391 ([C₂₆H₁₉N₂O₂]⁺, 88).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1597 (m), 1582 (w), 1557 (w), 1503 (s), 1477 (m), 1464 (m), 1441 (m), 1402 (w), 1337 (m), 1294 (m), 1271 (m), 1240 (s), 1233 (s), 1182 (m), 1169 (m), 1105 (w), 1032 (s), 993 (m), 914 (w), 876 (w), 831 (s), 812 (m), 779 (s), 737 (m), 696 (m), 648 (w), 610 (m).

EA für C₂₇H₂₂N₂O₂ [406.5]: ber.: C 79.78, H 5.46, N 6.89; gef.: C 80.21, H 5.57, N 7.00.

3'-(Diphenylamin)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (13r)**TL14**C₂₅H₁₈N₂

[346.43]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV8**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13r** mit einer Ausbeute von 49 % (86 mg, 0.247 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen.

Smp.: 144 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.33.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 7.05-7.09 (m, 3 H), 7.10-7.16 (m, 4 H), 7.28-7.35 (m, 4 H), 7.35-7.38 (m, 2 H), 7.42 (t, ³J = 8.1 Hz, 1 H), 7.71-7.77 (m, 2 H), 7.78-7.83 (m, 2 H).

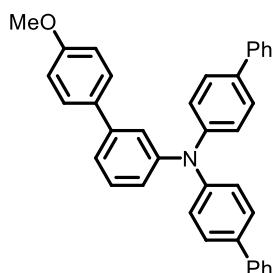
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 111.9 (C_{quart}), 119.3 (C_{quart}), 122.2 (CH), 122.9 (CH), 124.2 (CH), 124.5 (CH), 125.3 (CH), 128.5 (CH), 130.4 (CH), 131.0 (CH), 133.5 (CH), 141.1 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}), 149.7 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 347 (33), 346 ([M]⁺, 100), 345 (24).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3034 (w), 2226 (m), 1582 (m), 1479 (s), 1396 (m), 1325 (m), 1304 (m), 1275 (m), 1252 (m), 843 (s), 785 (m), 772 (m), 760 (s), 694 (s), 633 (m), 623 (m).

HR-MS (ESI) (m/z) für [C₂₅H₁₈N₂+H]⁺: ber. 347.1543; gef. 347.1542.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (7.4 min).

***N,N*-Di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-3-amin (13s)****TL15**C₃₇H₂₉NO

[503.65]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **13s** mit einer Ausbeute von 71 % (178 mg, 0.354 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen.

Smp.: 186 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.43.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.81 (s, 3 H), 6.96-7.02 (m, 2 H), 7.09 (ddd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1.1 Hz, 1 H), 7.21-7.26 (m, 4 H), 7.31-7.36 (m, 3 H), 7.39-7.43 (m, 2 H), 7.43-7.48 (m, 4 H), 7.51-7.54 (m, 2 H), 7.63-7.70 (m, 8 H).

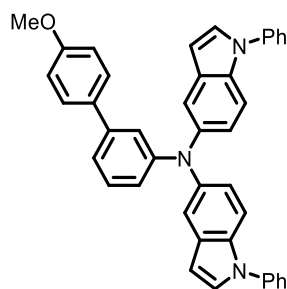
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.60 (CH₃), 115.15 (CH), 122.42 (CH), 123.43 (CH), 123.72 (CH), 125.12 (CH), 127.31 (CH), 127.82 (CH), 128.66 (CH), 128.75 (CH), 129.74 (CH), 130.87 (CH), 133.77 (C_{quart}), 136.28 (C_{quart}), 141.23 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 147.99 (C_{quart}), 158.6 (C_{quart}), 160.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 504 (43), 503 ([M]⁺, 100), 502 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3028 (w), 1591 (m), 1568 (m), 1516 (m), 1483 (s), 1472 (m), 1449 (m), 1327 (m), 1258 (m), 1240 (s), 1182 (m), 1109 (m), 1032 (m), 1007 (m), 849 (m), 831 (s), 806 (m), 781 (m), 766 (s), 737 (s), 725 (m), 696 (s), 669 (m), 638 (m), 606 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₃₇H₂₉NO+H]⁺: ber. 504.2322; gef. 504.2318.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (9.1 min).

***N*-(4'-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-1-phenyl-*N*-(1-phenyl-1*H*-indol-5-yl)-1*H*-indol-5-amin (13t)****TL16**C₄₁H₃₁N₃O

[581.72]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **12a** mit einer Ausbeute von 64 % (144 mg, 0.321 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen.

Smp.: 84 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.51.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.78 (s, 3 H), 6.63 (dd, ³J = 3.2 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2 H), 6.86-6.89 (m, 1 H), 6.91-6.94 (m, 2 H), 6.97-7.00 (m, 1 H), 7.07 (ddd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1.0 Hz, 1 H), 7.14 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2 H), 7.21-7.23 (m, 2 H), 7.39-7.44 (m, 5 H), 7.46-7.47 (m, 1 H), 7.53 (d, ³J = 3.3 Hz, 2 H), 7.55-7.58 (m, 3 H), 7.58-7.62 (m, 6 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.5 (CH₃), 104.5 (CH), 112.1 (CH), 115.0 (CH), 118.9 (CH), 119.0 (CH), 119.1 (CH), 119.5 (CH), 122.6 (CH), 124.8 (CH), 127.3 (CH), 128.6 (CH), 129.6 (CH), 130.1 (CH), 130.7 (CH), 131.6 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 142.7 (C_{quart}), 151.1 (C_{quart}), 151.4 (C_{quart}), 159.6 (C_{quart}), 160.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 583 (12), 582 (49), 581 ([M]⁺, 100), 475 (10), 391 (30), 390 ([C₂₇H₂₂N₂O]⁺, 96).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1595 (m), 1566 (w), 1514 (m), 1497 (s), 1468 (s), 1456 (s), 1457 (m), 1402 (w), 1373 (w), 1319 (w), 1306 (m), 1269 (m), 1244 (m), 1221 (m), 1211 (m), 1177 (m), 1138 (w), 1113 (w), 1069 (w), 1028 (w), 966 (w), 953 (w), 907 (w), 872 (w), 831 (m), 802 (w), 775 (w), 754 (m), 721 (m), 694 (s), 667 (m), 625 (m), 610 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₄₁H₃₁N₃O]⁺: ber. 581.2462; gef. 581.2458.

HPLC (Ethylacetat): 98 % (8.9 min).

4.11 Synthese von unsymmetrisch-*N,N*-meta-biaryl-substituierten Triarylaminen (*unsym-m*-bTAA) 14

4.11.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV9) und experimentelle Daten

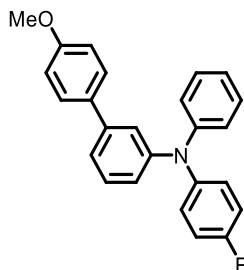
In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden 3-Iodanilin (**1c**) (110 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.), Arylboronsäure **2** (0.550 mmol, 1.10 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (14.0 mg, 25.0 μ mol, 5.00 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluorborat (14.0 mg, 50.0 μ mol, 10.0 mol%) und Cäsiumcarbonat (570 mg, 1.75 mmol, 3.50 Äq.) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (3.5 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 1 h lang bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden (Hetero)arylbromid **4** (0.500 mmol, 1.00 Äq.) und Natrium-*tert*-butoxid (96.0 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Danach wurde die Suspension 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ein weiteres (Hetero)arylbromid **4** (0.750 mmol, 1.50 Äq.) und erneut Natrium-*tert*-butoxid (144 mg, 1.50 mmol, 3.00 Äq.) im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das vorliegende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet und abschließend umkristallisiert.

Tabelle 4-9: Experimentelle Details zur Synthese von *unsym-m*-bTAA **14** gemäß AV9.

Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	(Hetero)arylbromid 4 [Einwaage]	(Hetero)arylbromid 4 [Einwaage]	Ausbeute
1	4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 84 mg	1-Brom-4-fluorbenzol (4j) 88 mg	Brombenzol (4g) 118 mg	14a 126 mg (68 %)
2	4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 84 mg	1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol (4n) 113 mg	Brombenzol (4g) 118 mg	14b 138 mg (66 %)
3	Phenylboronsäure (2c) 134 mg	4-Bromanisol (4b) 94 mg	1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol (4n) 169 mg	14c 102 mg (49 %)
4	4-(Trifluormethyl)phenylboronsäure (2f) 104 mg	4-Bromanisol (4b) 94 mg	Brombenzol (4g) 118 mg	14d 128 mg (61 %)

4.11.2 Spektroskopische Daten der symmetrisch-*N,N*-*meta*-biaryl-substituierten Triarylamine (*sym-m*-bTAA) 14

N-(4-Fluorphenyl)-4'-methoxy-*N*-phenyl-[1,1'-biphenyl]-3-amin (14a)



RK207

C₂₅H₂₀FNO

[369.44]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV9**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **14a** mit einer Ausbeute von 68 % (126 mg, 0.341 mmol) in Form von farblosen Kristallen gewonnen.

Smp.: 106 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.55.

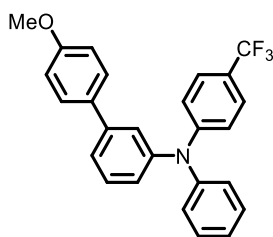
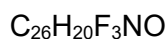
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.81 (s, 3 H), 6.87-7.00 (m, 3 H), 7.01-7.17 (m, 7 H), 7.20-7.37 (m, 5 H), 7.40-7.51 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.6 (CH₃), 115.1 (CH), 117.0 (d, CH, ²J = 22.6 Hz), 121.7 (CH), 122.3 (CH), 122.5 (CH), 123.7 (CH), 124.5 (CH), 127.7 (d, CH, ³J = 8.3 Hz), 128.7 (CH), 130.3 (CH), 130.7 (CH), 133.8 (C_{quart}), 142.5 (C_{quart}), 145.0 (d, C_{quart}, ⁴J = 2.8 Hz), 148.8 (C_{quart}), 149.4 (C_{quart}), 159.8 (d, C_{quart}, ¹J = 243.8 Hz), 160.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 370 (23), 369 ([M]⁺, 100), 351 ([C₂₅H₂₁NO]⁺, 14), 261 ([C₁₈H₁₂FN]⁺, 9).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1605 (m), 1589 (m), 1570 (m), 1516 (m), 1491 (s), 1477 (s), 1456 (m), 1443 (m), 1400 (w), 1323 (m), 1314 (m), 1285 (m), 1242 (s), 1209 (s), 1180 (s), 1146 (w), 1109 (w), 1089 (m), 1047 (w), 1022 (m), 1009 (w), 991 (w), 980 (w), 930 (w), 880 (w), 845 (m), 827 (s), 816 (s), 791 (m), 741 (s), 739 (m), 718 (m), 694 (s), 644 (w), 629 (m), 606 (s).

EA für C₂₅H₂₀FNO [369.4]: ber.: C 81.28, H 5.46, N 3.79; gef.: C 81.48, H 5.59, N 3.66.

4'-Methoxy-*N*-phenyl-*N*-(4-(trifluormethyl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-3-amin (14b)**TL21**

[419.45]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV9**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **14b** mit einer Ausbeute von 66 % (138 mg, 0.329 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen.

Smp.: 83 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.57.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.81 (s, 3 H), 6.96-7.01 (m, 2 H), 7.05-7.14 (m, 3 H), 7.19 (tt, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.21-7.25 (m, 2 H), 7.37-7.45 (m, 5 H), 7.50-7.53 (m, 2 H), 7.53-7.56 (m, 2 H).

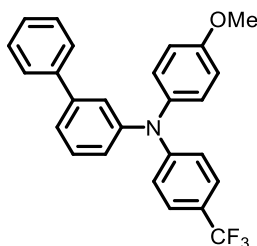
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.6 (CH₃), 115.2 (CH), 121.2 (CH), 122.6 (d, C_{quart}, ³J = 32.4 Hz), 123.6 (CH), 124.6 (CH), 124.9 (CH), 125.6 (CH), 125.7 (d, C_{quart}, ¹J = 238.0 Hz), 126.8 (CH), 127.2 (q, CH, ³J = 3.8 Hz), 128.8 (CH), 130.7 (CH), 131.1 (CH), 133.4 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 147.6 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}), 152.2 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 420 (46), 419 ([M]⁺, 100), 418 (12), 311 ([C₁₉H₁₄F₃N]⁺, 16), 139 (14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2943 (w), 1614 (m), 1589 (m), 1514 (m), 1477 (m), 1314 (s), 1285 (s), 1244 (s), 1179 (m), 1157 (m), 1111 (s), 1067 (s), 1051 (m), 1030 (m), 1009 (m), 826 (s), 808 (m), 772 (m), 739 (m), 693 (s), 689 (m), 640 (m), 625 (m).

HR-MS (ESI) (m/z) für [C₂₆H₂₀F₃NO+H]⁺: ber. 420.1570; gef. 420.1554.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (8.0 min).

***N*-(4-Methoxyphenyl)-*N*-(4-(trifluormethyl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-3-amin (**14c**)****TL23**C₂₆H₂₀F₃NO

[419.45]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV9**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **14c** mit einer Ausbeute von 49 % (102 mg, 0.243 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen.

Smp.: 99 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.53.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.82 (s, 3 H), 6.98-7.02 (m, 2 H), 7.02-7.05 (m, 2 H), 7.10-7.17 (m, 1 H), 7.19-7.24 (m, 2 H), 7.25-7.40 (m, 1 H), 7.40-7.48 (m, 5 H), 7.48-7.54 (m, 2 H), 7.56-7.60 (m, 2 H).

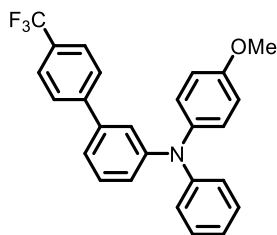
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.8 (CH₃), 116.1 (CH), 119.8 (CH), 121.6 (q, C_{quart}, ²J = 31.8 Hz), 123.7 (CH), 124.4 (CH), 124.9 (CH), 125.4 (d, C_{quart}, ¹J = 209.4 Hz), 127.1 (q, CH, ³J = 3.9 Hz), 127.7 (CH), 128.5 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 131.1 (CH), 140.0 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 143.5 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 152.6 (C_{quart}), 158.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 420 (47), 419 ([M]⁺, 100), 405 (29), 404 ([C₂₅H₁₇F₃NO]⁺, 80), 152 (27), 77 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1612 (w), 1593 (m), 1566 (w), 1504 (s), 1476 (m), 1468 (w), 1443 (w), 1429 (w), 1315 (s), 1300 (m), 1283 (m), 1267 (m), 1240 (s), 1184 (m), 1157 (m), 1105 (s), 1065 (m), 1032 (m), 1013 (m), 997 (w), 970 (w), 947 (w), 932 (w), 916 (w), 883 (w), 835 (m), 799 (m), 758 (s), 733 (w), 719 (w), 698 (s), 689 (m), 664 (w), 652 (w), 625 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₆H₂₀F₃NO]⁺: ber. 419.1492; gef. 419.1495.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (8.1 min).

***N*-(4-Methoxyphenyl)-*N*-phenyl-4'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-3-amin (14d)****TL24**C₂₆H₂₀F₃NO

[419.45]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV9**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **14d** mit einer Ausbeute von 61 % (128 mg, 0.306 mmol) in Form von hellgelben Kristallen gewonnen.

Smp.: 99 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.60.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.82 (s, 3 H), 6.98-7.02 (m, 2 H), 7.02-7.06 (m, 2 H), 7.11-7.17 (m, 1 H), 7.22 (td, ³*J* = 5.9 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2 H), 7.35 (td, ³*J* = 6.4 Hz, ⁴*J* = 3.1 Hz, 1 H), 7.39-7.48 (m, 5 H), 7.49-7.54 (m, 2 H), 7.55-7.64 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.8 (CH₃), 116.1 (CH), 119.8 (CH), 121.7 (q, CH, ²*J* = 31.6 Hz), 123.7 (CH), 124.4 (CH), 124.9 (CH), 127.1 (q, CH, ³*J* = 3.9 Hz), 127.7 (CH), 128.5 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 131.1 (CH), 140.0 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 143.5 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 152.6 (C_{quart}), 158.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 420 (53), 419 (100 [M]⁺), 405 (34), 404 (86, [C₂₅H₁₇F₃NO]⁺), 153 (13), 152 (39, [C₁₂H₈]⁺), 151 (13), 145 (10, [C₇H₄F₃]⁺), 127 (10), 77 (11, [C₆H₅]⁺).

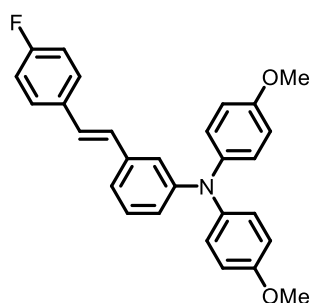
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3009 (w), 1593 (m), 1566 (m), 1506 (s), 1476 (m), 1466 (m), 1315 (s), 1300 (m), 1283 (m), 1267 (m), 1240 (s), 1184 (m), 1157 (m), 1106 (s), 1065 (s), 1031 (m), 1013 (m), 883 (m), 833 (s), 798 (m), 758 (s), 697 (s), 657 (m), 625 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₆H₂₀F₃NO]⁺: ber. 419.1492; gef. 419.1490.

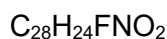
HPLC (Ethylacetat): 99 % (8.1 min).

4.12 Synthese von symmetrisch-*N,N*-*meta*-styryl-substituierten Triarylaminen (sym-*m*-sTAA) 15

4.12.1 Synthese und spektroskopische Daten von (*E*)-3-(4-Fluorstyryl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (15a)



RK293



[425.50]

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) (29.0 mg, 50.0 μmol , 5.00 mol%) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (29.0 mg, 0.10 mmol, 10.0 mol%) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (7 mL) gelöst. Danach wurden Vinylboronsäurepinakolester **2h** (154 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), 1-Brom-4-fluorbenzol (**4j**) (175 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und *N,N*-Dicyclohexylmethylamin (488 mg, 2.50 mmol, 2.50 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h lang bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 3-Iodanilin (**1c**) (219 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und Cäsiumcarbonat (1.14 g, 3.50 mmol, 3.50 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Danach wurde die Suspension 15 h lang bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 4-Bromanisol **4b** (453 mg, 2.5 mmol, 2.50 Äq.) und Natrium-*tert*-butoxid (481 mg, 5.00 mmol, 5.00 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben und das Reaktionsgemisch erneut 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat 19:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **15a** mit einer Ausbeute von 47 % (199 mg, 0.468 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 150 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.33.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ 3.79 (s, 6 H), 6.76 (ddd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1.4 Hz, 1 H), 6.88-6.93 (m, 4 H), 7.02-7.11 (m, 8 H), 7.12-7.17 (m, 2 H), 7.206 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.56-7.64 (m, 2 H).

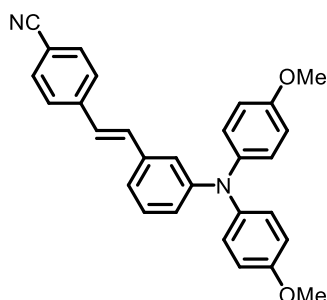
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6): δ 55.70 (CH_3), 115.6 (CH), 116.23 (d, CH, $^2J = 21.8$ Hz), 119.3 (CH), 119.9 (CH), 120.9 (CH), 127.4 (CH), 128.1 (CH), 129.2 (d, CH, $^3J = 8.0$ Hz), 129.6 (CH), 130.2 (CH), 134.8 (d, C_{quart} , $^4J = 3.3$ Hz), 139.1 (C_{quart}), 141.8 (C_{quart}), 150.3 (C_{quart}), 157.1 (C_{quart}), 162.41 (d, C_{quart} , $^1J = 181.8$ Hz).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 426 (36), 425 ($[\text{M}]^+$, 100), 411 ($[\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{FNO}_2]^+$, 21), 410 ($[\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{FNO}_2]^+$, 64).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1591 (m), 1572 (m), 1503 (s), 1460 (m), 1439 (m), 1410 (w), 1395 (w), 1335 (w), 1319 (w), 1287 (m), 1273 (m), 1227 (s), 1200 (w), 1177 (m), 1155 (m), 1105 (m), 1096 (w), 1076 (w), 1030 (s), 993 (w), 974 (m), 962 (w), 885 (w), 853 (m), 822 (s), 781 (s), 772 (m), 725 (w), 714 (m), 687 (m), 673 (w), 644 (w), 696 (m).

EA für $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{FNO}_2$ [425.5]: ber.: C 79.04, H 5.69, N 3.29; gef.: C 78.90, H 5.59, N 3.13.

4.12.2 Synthese und spektroskopische Daten von (*E*)-4-(3-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)styryl)benzonitril (**15b**)

**RK295** $C_{29}H_{24}N_2O_2$

[432.52]

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (15.0 mg, 25.0 μ mol, 5.00 mol%) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (15.0 mg, 50.0 μ mol, 10.0 mol%) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (3.5 mL) gelöst. Danach wurden Vinylboronsäurepinakolester **2h** (77 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), 4-Brombenzonitril (**4o**) (91 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) und *N,N*-Dicyclohexylmethylamin (244 mg, 1.25 mmol, 2.50 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h lang bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden *sym-m*-Br-TAA (**6f**) (192 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) und Cäsiumcarbonat (1.14 g, 3.50 mmol, 3.50 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Danach wurde die Suspension 15 h lang bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat 19:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **15b** mit einer Ausbeute von 46 % (100 mg, 0.231 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 173 °C. **R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1):** 0.36. **$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6):** δ 3.79 (s, 6 H), 6.81-6.83 (m, 1 H), 6.90-6.92 (m, 4 H), 7.04-7.07 (m, 4 H), 7.12 (dd, $^4J = 2.4$ Hz, 1.5 Hz, 1 H), 7.17 (d, $^3J = 16.5$ Hz, 1 H), 7.19-7.23 (m, 2 H), 7.34 (d, $^3J = 16.4$ Hz, 1 H), 7.70-7.74 (m, 2 H), 7.74-7.80 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Aceton- d_6): δ 55.7 (CH_3), 111.2 (C_{quart}), 115.6 (CH), 115.7 (CH), 119.5 (C_{quart}), 119.5 (CH), 120.2 (CH), 121.4 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 130.3 (CH), 133.3 (CH), 133.5 (CH), 138.5 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 143.0 (C_{quart}), 150.4 (C_{quart}), 157.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 433 (44), 432 ($[\text{M}]^+$, 100), 418 (24), 417 ($[\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 63).

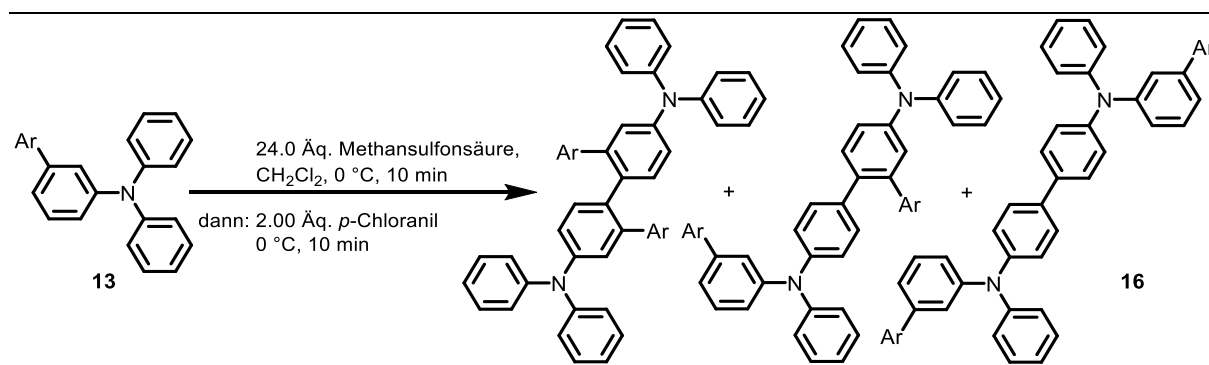
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1599 (w), 1504 (s), 1483 (w), 1470 (w), 1443 (w), 1400 (w), 1379 (w), 1315 (w), 1292 (w), 1267 (w), 1240 (s), 1182 (w), 1171 (w), 1140 (w), 1109 (w), 1086 (w), 1074 (w), 1045 (w), 1022 (w), 997 (w), 980 (w), 953 (w), 928 (w), 860 (w), 843 (w), 820 (s), 775 (w), 721 (w), 710 (w), 687 (w), 656 (w).

EA für $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ [432.5]: ber.: C 80.53, H 5.59, N 6.48; gef.: C 80.21, H 5.61, N 6.28.

4.13 Synthese von symmetrisch-*N,N*-meta-biaryl-substituierten Triarylamindimeren (*sym-m*-(bTAA)₂) **16**

4.13.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV10) und experimentelle Daten

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurde *sym-m*-bTAA **13** (0.500 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und in trockenem Dichlormethan (6.3 mL) gelöst. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und Methansulfonsäure (12.0 mmol, 24.0 Äq.) zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 10 min lang bei 0 °C gerührt. Danach wurde *p*-Chloranil (246 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben und 10 min lang bei 0 °C gerührt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Ethylacetat und wässriger Natriumhydrogencarbonat Lsg. versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das vorliegende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt und danach umkristallisiert.

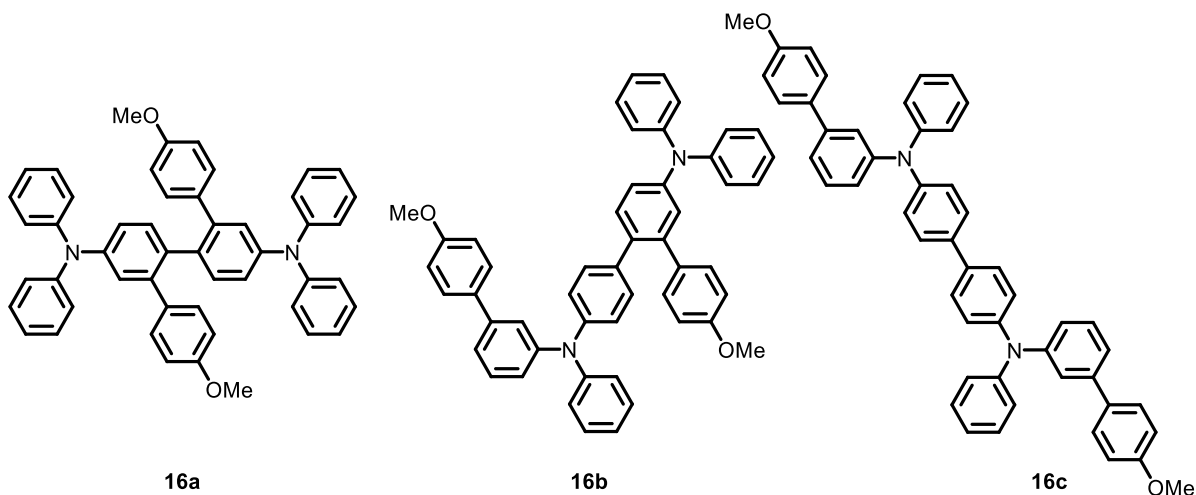
Tabelle 4-10: Experimentelle Details zur Synthese von *sym-m*-(bTAA)₂ **16**.


Eintrag	<i>sym-m</i> -bTAA 13 [Einwaage]	Ausbeute
1	<i>sym-m</i> -bTAA (13f) 176 mg	16a/16b/16c 128 mg (73 %)
2	<i>sym-m</i> -bTAA (13g) 77 mg*	16d 67 mg (87 %)
3	<i>sym-m</i> -bTAA (13k) 161 mg	16e/16f/16g 210 mg (99 %)
4	<i>sym-m</i> -bTAA (13r) 69 mg*	16h 20 mg (29 %)

* Verminderung der Ansatzgröße aufgrund geringer Mengen an vorhandener Ausgangssubstanz.

4.13.2 Spektroskopische Daten der symmetrisch-*N,N*-*meta*-biaryl-substituierten Triarylaminindimere (*sym-m*-(bTAA)₂) 16

4,4'''-Dimethoxy-*N*^{4''},*N*^{4''},*N*^{6'},*N*^{6'}-tetraphenyl-[1,1':2'',1''':2'',1'''-quaterphenyl]-4'',5'-diamin (16a) / 4''-Methoxy-*N*^{4'}-(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-*N*^{4'},*N*^{4'},*N*^{4'}-triphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4'-diamin (16b) / *N*^{4'},*N*^{4'}-Bis(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-*N*^{4'},*N*^{4'}-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (16c)



TL28

C₅₀H₄₀N₂O₂

[700.88]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV10**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurden die Produkte **16a/16b/16c** mit einer Gesamtausbeute von 73 % (128 mg, 0.183 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 223 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.54.

¹H-NMR (600 MHz, Benzol-d₆): δ 3.23 (s, 1.5 H), 3.29 (s, 0.6 H), 3.31 (s, 6 H), 3.33 (s, 1.50 H), 6.41-6.45 (m, 0.2 H), 6.42-6.53 (m, 4 H), 6.51-6.58 (m, 0.4 H), 6.58-6.62 (m, 1 H), 6.66-6.73 (m, 4 H), 6.79-6.87 (m, 7 H), 6.94-6.98 (m, 1 H), 7.03 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 3.5 H), 7.04-7.08 (m, 11 H), 7.07-7.15 (m, 4 H), 7.16-7.20 (m, 11.5 H), 7.24 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 2 H), 7.30 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H), 7.32 (d, ³J = 8.3 Hz, 0.5 H), 7.33-7.40 (m, 1.5 H), 7.45 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 0.5 H), 7.53 (t, ⁴J = 2.0 Hz, 0.5 H), 7.62-7.64 (m, 0.1 H).

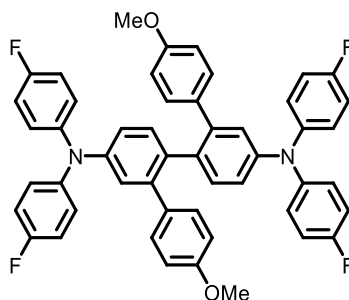
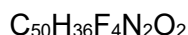
¹³C-NMR (150 MHz, Benzol-d₆): δ 54.9 (CH₃), 54.9 (CH₃), 55.0 (CH₃), 55.0 (CH₃), 113.5 (CH), 114.0 (CH), 114.8 (CH), 121.8 (CH), 123.2 (CH), 123.3 (CH), 123.3 (CH), 123.6 (CH), 124.0 (CH), 124.7 (CH), 124.9 (CH), 125.0 (CH), 126.3 (CH), 126.8 (CH), 128.6 (CH), 129.7 (CH),

129.8 (CH), 129.8 (CH), 130.2 (CH), 130.9 (CH), 131.4 (CH), 131.4 (CH), 132.1 (CH), 133.0 (CH), 134.0 (C_{quart}), 134.0 (C_{quart}), 134.4 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 141.9 (C_{quart}), 142.7 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}), 147.8 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}), 159.0 (C_{quart}), 159.3 (C_{quart}), 160.0 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 702 (24), 701 (73), 700 ([M]⁺, 100), 351 ([C₂₅H₂₀NO]⁺, 13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3034 (w), 1587 (m), 1514 (m), 1476 (s), 1332 (m), 1314 (m), 1283 (m), 1244 (s), 1177 (m), 1109 (m), 1030 (m), 829 (s), 806 (m), 750 (s), 694 (s), 654 (m), 627 (m).

EA für C₅₀H₄₀N₂O₂ [700.9]: ber.: C 85.68, H 5.75, N 4.00; gef.: C 85.63, H 5.95, N 3.79.

***N*^{4''},*N*^{4'''},*N*^{5''},*N*^{5'''}-Tetrakis(4-fluorphenyl)-4,4'''-dimethoxy-[1,1':2',1''':2'',1''':2''']-quaterphenyl]-4'',5'-diamin (16d)****RK315**

[772.84]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV10**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **16d** mit einer Ausbeute von 87 % (67 mg, 0.087 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 245 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.38.

¹H-NMR (600 MHz, Benzol-d₆): δ 3.28 (s, 6 H), 6.52-6.55 (m, 4 H), 6.66-6.72 (m, 8 H), 6.75-6.79 (m, 4 H), 6.82-6.86 (m, 8 H), 6.87 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H), 7.10 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H), 7.32 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H).

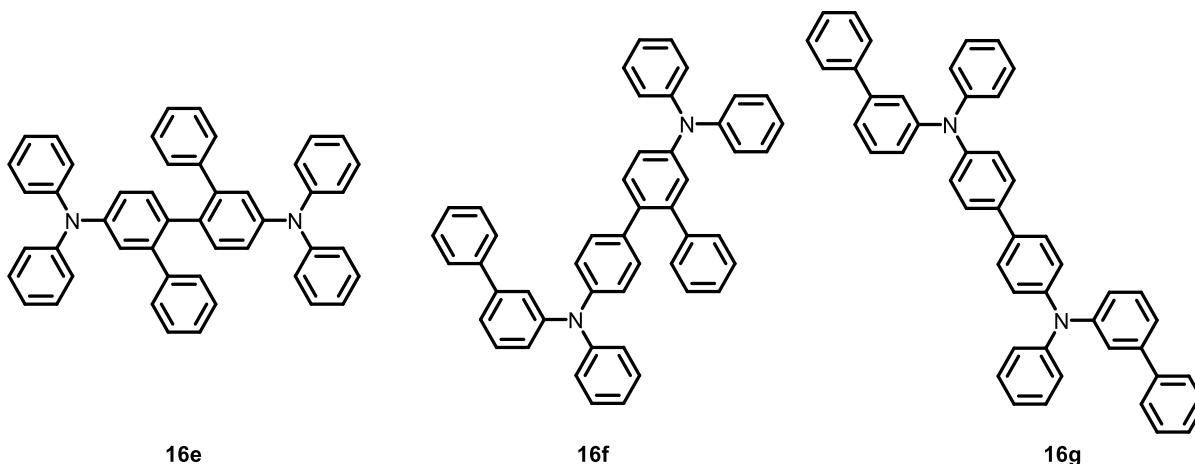
¹³C-NMR (150 MHz, Benzol-d₆): δ 54.8 (CH₃), 113.4 (CH), 116.4 (d, CH, ²*J* = 22.6 Hz), 121.7 (CH), 124.8 (CH), 126.2 (d, CH, ³*J* = 7.8 Hz), 130.7 (CH), 132.9 (CH), 133.8 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}), 144.2 (d, C_{quart}, ⁴*J* = 2.9 Hz), 147.5 (C_{quart}), 159.0 (C_{quart}), 159.3 (d, C_{quart}, ¹*J* = 243.2 Hz).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 775 (15), 774 (53), 773 ([M]⁺, 100), 772 (12), 386 ([C₂₅H₁₈F₂NO]⁺, 45), 204 ([C₁₂H₈F₂N]⁺, 43), 203 ([C₁₂H₇F₂N]⁺, 43).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1595 (w), 1551 (w), 1503 (s), 1472 (m), 1439 (w), 1427 (w), 1393 (w), 1319 (m), 1287 (m), 1215 (s), 1179 (m), 1153 (m), 1128 (w), 1096 (w), 1055 (w), 1030 (m), 1011 (w), 1001 (w), 951 (w), 928 (w), 893 (w), 878 (w), 829 (s), 800 (m), 758 (w), 741 (w), 706 (m), 689 (w), 650 (w), 627 (m).

EA für C₅₀H₃₆F₄N₂O₂ [772.8]: ber.: C 77.71, H 4.70, N 3.62; gef.: C 77.57, H 4.58, N 3.50.

***N*^{4''},*N*^{4'''},*N*⁵,*N*^{5'}-tetraphenyl-[1,1':2',1''':2'',1'''-quaterphenyl]-4'',5'-diamin (16e) / *N*⁴-([1,1'-biphenyl]-3-yl)-*N*⁴,*N*^{4'},*N*^{4''}-triphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4'-diamin (16f) / *N*⁴,*N*^{4'}-Di([1,1'-biphenyl]-3-yl)-*N*⁴,*N*^{4'}-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (16g)**



RK311

$C_{48}H_{36}N_2$

[640.83]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV10**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurden die Produkte **16e/16f/16g** mit einer Gesamtausbeute von 99 % (159 mg, 0.248 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 121 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.50.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 7.05-7.11 (m, 4 H), 7.14-7.18 (m, 8 H), 7.30-7.37 (m, 8 H), 7.38 (t, ³*J* = 2.0 Hz, 2 H), 7.38-7.44 (m, 6 H), 7.54-7.57 (m, 4 H), 7.61-7.64 (m, 4 H).

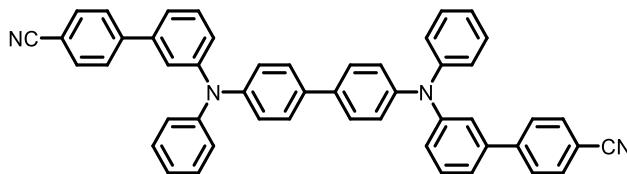
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 122.4 (CH), 123.3 (CH), 123.8 (CH), 124.2 (CH), 125.0 (CH), 125.4 (CH), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 129.7 (CH), 130.4 (CH), 130.8 (CH), 135.6 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 143.2 (C_{quart}), 147.7 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}), 149.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 642 (18), 641 (64), 640 ([M]⁺, 100).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1591 (m), 1568 (w), 1487 (m), 1474 (m), 1456 (w), 1422 (w), 1329 (w), 1308 (w), 1269 (m), 1254 (m), 1175 (w), 1113 (w), 1026 (w), 995 (w), 941 (w), 912 (w), 887 (w), 827 (m), 789 (w), 750 (s), 692 (s), 667 (w), 638 (w), 615 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₄₈H₃₆N₂+H]⁺: ber. 641.2912; gef. 641.2935.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (10.6 min).

**3',3'''-([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diylbis(phenylazanediy))bis([1,1'-biphenyl]-4-carbonitril)
(16h)****RK310**C₅₀H₃₄N₄

[690.85]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV10**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **16h** mit einer Ausbeute von 29 % (20 mg, 0.029 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 262 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.16.

¹H-NMR (600 MHz, Benzol-d₆): δ 6.86-6.91 (m, 4 H), 6.92-6.97 (m, 8 H), 7.04-7.09 (m, 10 H), 7.11-7.15 (m, 8 H), 7.26-7.44 (m, 6 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Benzol-d₆): δ 111.6 (C_{quart}), 118.8 (C_{quart}), 121.9 (CH), 123.1 (CH), 123.7 (CH), 124.5 (CH), 124.8 (CH), 124.9 (CH), 127.5 (CH), 128.3 (CH), 129.9 (CH), 130.3 (CH), 132.5 (CH), 135.7 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 147.2 (C_{quart}), 148.0 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}).

MALDI-TOF MS (70 eV, *m/z* (%)): 690.29 ([M]⁺, 100).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2226 (m), 1647 (w), 1593 (s), 1580 (m), 1553 (w), 1491 (s), 1476 (s), 1439 (w), 1425 (w), 1402 (w), 1395 (w), 1335 (m), 1306 (m), 1277 (m), 1269 (m), 1250 (m), 1169 (w), 1157 (w), 1138 (w), 1112 (w), 1076 (w), 1028 (w), 1016 (w), 995 (w), 970 (w), 941 (w), 891 (w), 839 (s), 831 (s), 793 (s), 760 (s), 737 (w), 719 (w), 696 (s), 667 (w), 654 (w).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₅₀H₃₄N₄+H]⁺: ber. 691.2856; gef. 691.2855.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (9.4 min).

4.14 Synthese von symmetrisch-*N,N*-ortho-biaryl-substituierten Triarylaminen (*sym-o*-bTAA) 17

4.14.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV11) und experimentelle Daten

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden 2-Iodanilin (**1e**) (110 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.), Arylboronsäure **2** (0.550 mmol, 1.10 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (14.0 mg, 25.0 μ mol, 5.00 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (15.0 mg, 50.0 μ mol, 10.0 mol%) und Cäsiumcarbonat (570 mg, 1.75 mmol, 3.50 Äq.) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (3.5 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 5 min lang mit Stickstoff entgast und anschließend 1 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden (Hetero)arylbromid **4** (2.00 mmol, 4.00 Äq.) und Natrium-*tert*-butoxid (240 mg, 2.50 mmol, 5.00 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde erneut 5 min lang mit Stickstoff entgast. Danach wurde die Suspension 30 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das vorliegende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt und abschließend umkristallisiert.

Tabelle 4-11: Experimentelle Details zur Synthese von *sym-o*-bTAA **17** gemäß AV11.

Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	(Hetero)arylbromid 4 [Einwaage]	Ausbeute
1	4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 84 mg	4-Bromanisol (4b) 362 mg	17a 130 mg (63 %)
2	4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 84 mg	1-Brom-4- <i>tert</i> -butyl-benzol (4d) 426 mg	17b 157 mg (68 %)
3	4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 84 mg	Brombenzol (4g) 314 mg	17c 170 mg (97 %)
4	4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 84 mg	1-Brom-4-fluorbenzol (4j) 350 mg	17d 186 mg (96 %)

Tabelle 4-11: Fortsetzung experimentelle Details zur Synthese von *sym-o*-bTAA **17** gemäß **AV11**.

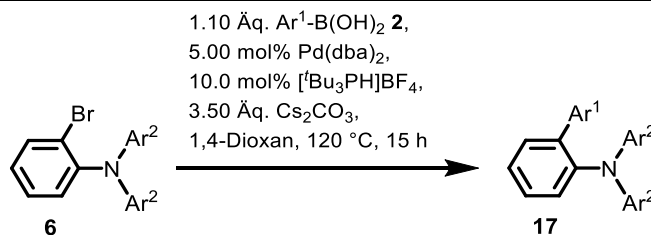
Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	(Hetero)arylbromid 4 [Einwaage]	Ausbeute
5	Phenylboronsäure (2d) 67 mg	1-Brom-4- <i>tert</i> -butyl-benzol (4d) 426 mg	17f 193 mg (89 %)
6	Phenylboronsäure (2d) 67 mg	Brombenzol (4g) 314 mg	17g 157 mg (98 %)
7	Phenylboronsäure (2d) 67 mg	1-Brom-4-fluorbenzol (4j) 350 mg	17h 42 mg (24 %)
8	4-Fluor-phenylboronsäure (2e) 77 mg	4-Bromanisol (4b) 362 mg	17i 57 mg (29 %)
9	4-Fluor-phenylboronsäure (2e) 77 mg	Brombenzol (4g) 314 mg	17j 100 mg (59 %)
10	4-(Trifluormethyl)phenyl-boronsäure (2f) 104 mg	Brombenzol (4g) 314 mg	17l 192 mg (66 %)
11	4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 84 mg	4-Brombiphenyl (4f) 466 mg	17o 195 mg (78 %)

4.14.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV12) und experimentelle Daten

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden Arylboronsäure **2** (0.550 mmol, 1.10 Äq.), *sym-o*-Br-TAA **6** (0.500 mmol, 1.00 Äq.), Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) (14.0 mg, 25.0 μ mol, 5.00 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (15.0 mg, 50.0 μ mol, 10.0 mol%) und Cäsiumcarbonat (570 mg, 1.75 mmol, 3.50 Äq.) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (3.5 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das vorliegende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt und abschließend umkristallisiert.

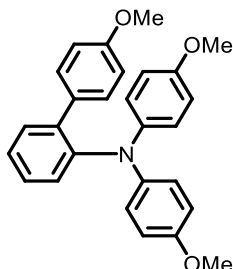
Tabelle 4-12: Experimentelle Details zur Synthese von *sym-o*-bTAA **17** gemäß AV12.

Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	<i>sym-o</i> -Br-TAA 6 [Einwaage]	Ausbeute
1	Phenylboronsäure (2d) 67 mg	<i>sym-o</i> -Br-TAA (6h) 192 mg	17e 92 mg (48 %)
2	4-(Trifluormethyl)phenyl-boronsäure (2f) 104 mg	<i>sym-o</i> -Br-TAA (6h) 192 mg	17k 220 mg (98 %)
3	4-Cyanophenyl-boronsäureester (2g) 126 mg	<i>sym-o</i> -Br-TAA (6h) 192 mg	17m 121 mg (60 %)
4	4-Cyanophenyl-boronsäureester (2g) 126 mg	<i>sym-o</i> -Br-TAA (6i) 162 mg	17n 77 mg (44 %)



4.14.3 Spektroskopische Daten der symmetrisch-*N,N*-ortho-biaryl-substituierten Triarylamine (*sym-o*-bTAA) 17

4'-Methoxy-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-[1,1'-biphenyl]-2-amin (17a)



HS3

$C_{27}H_{25}NO_3$

[411.50]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV11**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **17a** mit einer Ausbeute von 63 % (130 mg, 0.316 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 140 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.48.

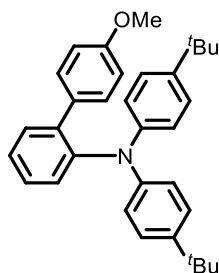
1H -NMR (600 MHz, Aceton- d_6): δ 3.70 (s, 6 H), 3.72 (s, 3 H), 6.67-6.70 (m, 4 H), 6.70-6.72 (m, 4 H), 6.72-6.74 (m, 2 H), 7.17-7.20 (m, 3 H), 7.23 (td, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.30 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H), 7.32 (ddd, $^3J = 7.9$ Hz, 7.2 Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H).

^{13}C -NMR (150 MHz, Aceton- d_6): δ 55.4 (CH₃), 55.6 (CH₃), 114.1 (CH), 115.0 (CH), 124.0 (CH), 126.0 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 130.4 (CH), 132.5 (CH), 133.3 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 142.7 (C_{quart}), 146.6 (C_{quart}), 155.4 (C_{quart}), 159.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 412 (25), 411 ([M]⁺, 100), 396 ([C₂₆H₂₂NO₃]⁺, 42), 139 (16), 122 ([C₄H₄]⁺, 52).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1501 (s), 1481 (s), 1458 (m), 1437 (m), 1290 (m), 1269 (m), 1234 (s), 1179 (m), 1032 (s), 824 (s), 762 (m).

EA für C₂₇H₂₅NO₃ [411.5]: ber.: C 78.81, H 6.12, N 3.40; gef.: C 79.03, H 6.08, N 3.37.

***N,N*-Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-amin (17b)****RK228**C₃₃H₃₇NO

[463.67]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV11**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **17b** mit einer Ausbeute von 68 % (157 mg, 0.339 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 141 °C.***R_f***(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.60.

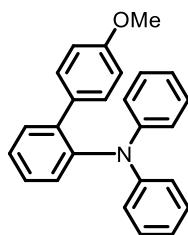
¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 1.24 (s, 18 H), 3.70 (s, 3 H), 6.65-6.69 (m, 2 H), 6.70-6.76 (m, 4 H), 7.04-7.09 (m, 2 H), 7.10-7.15 (m, 4 H), 7.23 (ddd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 0.6 Hz, 1 H), 7.25-7.33 (m, 2 H), 7.33-7.39 (m, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 31.7 (CH₃), 34.6 (CH₃), 114.0 (CH), 122.3 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 129.2 (CH), 130.2 (CH), 130.5 (CH), 132.5 (CH), 133.2 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 159.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 465 (25), 464 ([M]⁺, 100), 463 (66), 450 (14), 449 ([C₃₂H₃₅NO]⁺, 60), 448 ([C₃₂H₃₄NO]⁺, 73).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2990 (m), 2963 (s), 2901 (m), 1605 (w), 1582 (w), 1551 (w), 1508 (m), 1481 (m), 1441 (w), 1406 (w), 1383 (w), 1364 (w), 1317 (w), 1292 (m), 1263 (m), 1250 (s), 1236 (m), 1192 (w), 1180 (w), 1155 (w), 1074 (s), 1051 (s), 1028 (s), 1015 (m), 1001 (w), 951 (w), 922 (w), 872 (w), 826 (m), 818 (m), 804 (w), 764 (w), 721 (w), 702 (w), 681 (w), 604 (w).

EA für C₃₃H₃₇NO [463.7]: ber.: C 85.48, H 8.04, N 3.20; gef.: C 85.37, H 8.28, N 2.94.

4'-Methoxy-*N,N*-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-2-amin (17c)**RK154**C₂₅H₂₁NO

[351.45]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV11**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **17c** mit einer Ausbeute von 97 % (170 mg, 0.485 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 161 °C.**R_f**(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.68.

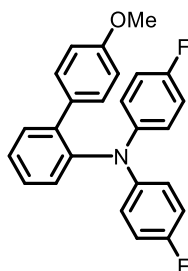
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.70 (s, 3 H), 6.70-6.73 (m, 2 H), 6.80-6.84 (m, 6 H), 7.08-7.12 (m, 4 H), 7.14-7.18 (m, 2 H), 7.24 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.31-7.34 (m, 1 H), 7.36 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 7.39 (ddd, ³J = 7.8 Hz, 7.0 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.4 (CH₃), 114.2 (CH), 122.2 (CH), 122.6 (CH), 127.0 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 130.4 (CH), 130.6 (CH), 132.6 (CH), 132.9 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}), 159.8 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 352 (25), 351 ([M]⁺, 100), 243 ([C₁₈H₁₃N]⁺, 17), 139 ([C₁₁H₇]⁺, 12), 77 ([C₆H₅]⁺, 13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1611 (w), 1585 (m), 1516 (m), 1481 (s), 1439 (m), 1408 (w), 1329 (w), 1288 (m), 1275 (m), 1244 (s), 1172 (m), 1150 (w), 1107 (w), 1080 (w), 1047 (w), 1034 (m), 1016 (w), 997 (w), 955 (w), 918 (w), 889 (w), 874 (w), 829 (m), 802 (m), 750 (s), 723 (w), 704 (m), 692 (s), 683 (w), 667 (w), 638 (w), 615 (w).

EA für C₂₅H₂₁NO [351.5]: ber.: C 85.44, H 6.02, N 3.99; gef.: C 85.36, H 6.10, N 3.86.

***N,N*-Bis(4-fluorphenyl)-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-amin (17d)****RK151**C₂₅H₁₉F₂NO

[387.43]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV11**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **17d** mit einer Ausbeute von 96 % (186 mg, 0.480 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 151 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.66.

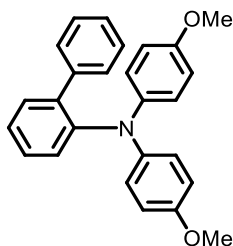
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.72 (s, 3 H), 6.73-6.76 (m, 2 H), 6.78-6.82 (m, 4 H), 6.86-6.91 (m, 4 H), 7.13-7.17 (m, 2 H), 7.23 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H), 7.31 (ddd, ³J = 7.7 Hz, 7.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H), 7.34 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 7.38 (ddd, ³J = 7.9 Hz, 7.0 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.5 (CH₃), 114.3 (CH), 116.2 (d, CH, ²J = 22.9 Hz), 124.2 (d, CH, ³J = 8.1 Hz), 126.9 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 130.4 (CH), 132.7 (CH), 132.9 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 145.1 (d, C_{quart}, ⁴J = 2.6 Hz), 145.7 (C_{quart}), 158.8 (d, C_{quart}, ¹J = 297.6 Hz), 159.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 388 (23), 387 ([M]⁺, 100), 279 ([C₁₈H₁₁F₂]⁺, 12), 248 (12), 203 ([C₁₂H₇F₂N]⁺, 12), 139 (20), 96 ([C₆H₇O]⁺, 14), 95 ([C₆H₇O]⁺, 21), 75 (19).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1604 (w), 1494 (s), 1477 (m), 1454 (w), 1443 (m), 1408 (w), 1312 (m), 1288 (w), 1275 (m), 1275 (m), 1248 (m), 1227 (m), 1207 (m), 1177 (s), 1155 (m), 1099 (w), 1096 (w), 1045 (w), 1034 (m), 1015 (w), 1001 (w), 949 (w), 922 (w), 870 (w), 826 (s), 799 (s), 754 (s), 719 (m), 698 (w), 683 (w), 656 (w).

EA für C₂₅H₁₉F₂NO [387.4]: ber.: C 77.50, H 4.94, N 3.62; gef.: C 77.74, H 4.91, N 3.51.

***N,N*-Bis(4-methoxyphenyl)-[1,1'-biphenyl]-2-amin (17e)****RK268** $C_{26}H_{23}NO_2$

[381.48]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV12**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **17e** mit einer Ausbeute von 44 % (83 mg, 0.218 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 104 °C.***R_f***(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.67.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.69 (s, 6 H), 6.63-6.72 (m, 8 H), 7.09-7.13 (m, 1 H), 7.15 (tt, ³*J* = 6.6 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 2 H), 7.19 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.22-7.27 (m, 3 H), 7.30 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 7.36 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H).

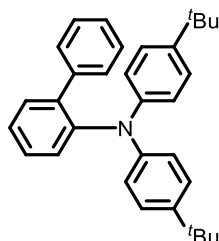
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 5.6 (CH₃), 115.0 (CH), 124.2 (CH), 125.9 (CH), 127.4 (CH), 128.6 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 132.6 (CH), 140.5 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 142.7 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}), 155.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 381 ([M]⁺, 100), 366 ([C₂₅H₂₀NO₂]⁺, 55), 305 ([C₂₀H₁₉NO₂]⁺, 70), 290 ([C₁₉H₁₆NO₂]⁺, 64).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1603 (w), 1582 (w), 1501 (s), 1477 (m), 1441 (m), 1435 (m), 1408 (w), 1323 (w), 1314 (w), 1314 (w), 1292 (m), 1267 (w), 1236 (s), 1165 (m), 1105 (m), 1074 (w), 1034 (s), 1009 (m), 980 (w), 957 (w), 943 (w), 912 (w), 874 (w), 824 (s), 799 (m), 779 (m), 743 (s), 719 (m), 700 (s), 665 (w), 637 (w), 613 (w).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₆H₂₃NO₂+H]⁺: ber. 382.1802; gef.: 382.1799.

HPLC (Acetonitril): 98 % (7.2 min).

***N,N*-Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-2-amin (17f)****RK216**C₃₂H₃₅N

[433.64]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV11**. Für den zweiten Reaktionsschritt wurde jedoch eine Reaktionstemperatur von 140 °C gewählt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **17f** mit einer Ausbeute von 89 % (193 mg, 0.445 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 159 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 20:1): 0.75.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 1.24 (s, 18 H), 6.68-6.74 (m, 4 H), 7.06-7.16 (m, 9 H), 7.26 (ddd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 0.5 Hz, 1 H), 7.28-7.34 (m, 2 H), 7.40 (ddd, ³J = 8.0 Hz, 6.9 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H).

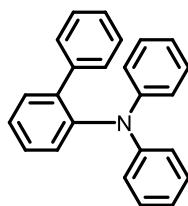
¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 31.8 (CH₃), 34.7 (C_{quart}), 122.6 (CH), 126.4 (CH), 126.4 (CH), 127.4 (CH), 128.5 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 130.1 (CH), 132.6 (CH), 141.1 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}), 146.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 434 (22), 433 ([M]⁺, 77), 418 ([C₃₁H₃₂N]⁺, 100), 174 (18).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1593 (w), 1582 (w), 1566 (w), 1508 (s), 1477 (m), 1458 (w), 1450 (w), 1435 (w), 1422 (w), 1391 (m), 1364 (m), 1319 (m), 1290 (m), 1265 (m), 1236 (w), 1202 (w), 1192 (w), 1179 (w), 1155 (w), 1113 (w), 1072 (w), 1047 (w), 1009(w), 997 (w), 962 (w), 951 (w), 924 (w), 910 (w), 899 (w), 885 (w), 870 (w), 829 (m), 820 (m), 743 (s), 725 (w), 696 (s), 669 (w), 654 (w), 635 (w).

HR-MS (ESI) (m/z) für [C₃₂H₃₅N+H]⁺: ber. 434.2842; gef.: 434.2847.

HPLC (Acetonitril): 99 % (9.2 min).

***N,N*-Diphenyl-[1,1'-biphenyl]-2-amin (17g)****RK185**C₂₄H₁₉N

[321.42]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV11**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **17g** mit einer Ausbeute von 98 % (157 mg, 0.490 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 185 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.84.

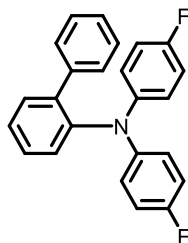
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 6.77-6.83 (m, 5 H), 6.83-6.92 (m, 1 H), 7.05-7.16 (m, 7 H), 7.20-7.23 (m, 2 H), 7.27 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H), 7.35 (ddd, ³J = 7.6 Hz, 6.9 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H), 7.37 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.43 (ddd, ³J = 7.9 Hz, 6.9 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 122.3 (CH), 122.7 (CH), 127.0 (CH), 127.6 (CH), 128.6 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 129.8 (CH), 130.5 (CH), 132.7 (CH), 140.7 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 322 (24), 321 ([M]⁺, 100), 245 ([C₁₈H₁₅N]⁺, 17), 244 ([C₁₈H₁₄N]⁺, 23), 243 ([C₁₈H₁₃N]⁺, 13), 170 ([C₁₈H₁₃N]⁺, 22), 167 ([C₁₂H₉N]⁺, 10), 166 ([C₁₂H₈N]⁺, 18), 154 ([C₁₂H₁₀N]⁺, 84), 153 ([C₁₂H₉N]⁺, 33), 152 ([C₁₂H₈N]⁺, 34), 94 ([C₁₈H₁₃N]⁺, 21), 77 ([C₆H₅]⁺, 20), 57 ([C₁₈H₁₃N]⁺, 44), 56 ([C₁₈H₁₃N]⁺, 76).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1587 (m), 1493 (m), 1477 (m), 1435 (m), 1418 (w), 1327 (w), 1312 (w), 1290 (m), 1273 (m), 1240 (w), 1177 (w), 1161 (w), 1153 (w), 1111 (w), 1074 (w), 1045 (w), 1028 (w), 1011 (w), 959 (w), 922 (w), 891 (w), 745 (s), 737 (s), 692 (s), 613 (m).

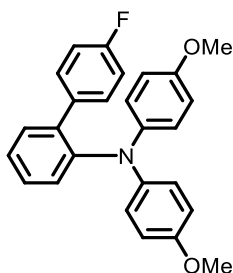
EA für C₂₄H₁₉N [321.4]: ber.: C 89.68, H 5.96, N 4.36; gef.: C 89.51, H 5.99, N 4.20.

***N,N*-Bis(4-fluorphenyl)-[1,1'-biphenyl]-2-amin (17h)****RK217**C₂₄H₁₇F₂N

[357.40]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV11**. Für den zweiten Reaktionsschritt wurde jedoch eine Reaktionstemperatur von 140 °C gewählt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **17h** mit einer Ausbeute von 24 % (42 mg, 0.118 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 89 °C.**R_f**(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.76.**¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆):** δ 6.42-6.63 (m, 1 H), 6.75-6.94 (m, 7 H), 7.08-7.27 (m, 6 H), 7.29-7.48 (m, 3 H).**¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆):** δ 116.2 (d, CH, ²J = 23.0 Hz), 124.4 (d, CH, ³J = 7.3 Hz), 126.9 (CH), 127.7 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 132.8 (CH), 136.8 (CH), 140.3 (d, C_{quart}, ⁴J = 2.3 Hz), 140.8 (C_{quart}), 142.8 (d, C_{quart}, ¹J = 291.4 Hz), 145.1 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}).**EI MS (70 eV, m/z (%)):** 357 ([M]⁺, 100), 339 ([C₂₄H₁₈FN]⁺, 7), 208 ([C₁₄H₇FN]⁺, 8), 75 ([C₆H₃]⁺, 7).**IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1599 (w), 1584 (w), 1495 (s), 1477 (m), 1450 (w), 1435 (w), 1410 (w), 1392 (w), 1312 (m), 1288 (w), 1273 (w), 1215 (s), 1180 (w), 1153 (w), 1139 (w), 1113 (w), 1099 (w), 1074 (w), 1049 (w), 1009 (w), 984 (w), 874 (w), 827 (s), 1028 (w), 797 (m), 775 (m), 760 (m), 741 (m), 700 (m), 665 (w), 615 (w).**HR-MS (ESI) (m/z) für [C₂₄H₁₇F₂N+H]⁺:** ber. 358.1402; gef.: 358.1395.**HPLC (Acetonitril):** 99 % (7.6 min).

4'-Fluor-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-[1,1'-biphenyl]-2-amin (17i)**RK229/RK269**C₂₆H₂₂FNO₂

[399.47]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV11**. Für den zweiten Reaktionsschritt wurde jedoch eine Reaktionstemperatur von 140 °C gewählt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **17i** mit einer Ausbeute von 29 % (57 mg, 0.143 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 99 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.48.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 3.70 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 6 H), 6.67-6.76 (m, 6 H), 6.88-7.01 (m, 3 H), 7.01-7.11 (m, 1 H), 7.15-7.20 (m, 1 H), 7.22-7.32 (m, 4 H), 7.36 (ddd, ³*J* = 7.9 Hz, 7.0 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1 H).

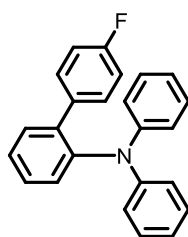
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 55.3 (CH₃), 115.1 (CH), 124.3 (CH), 125.8 (CH), 129.4 (d, CH, ²*J* = 25.0 Hz), 129.7 (CH), 131.2 (CH), 131.5 (d, CH, ³*J* = 8.9 Hz), 132.5 (CH), 133.7 (d, C_{quart}, ⁴*J* = 2.3 Hz), 139.3 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}), 155.4 (d, C_{quart}, ¹*J* = 270.5 Hz), 155.6 (C_{quart}), 180.3 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 400 (32), 399 ([M]⁺, 100), 384 ([C₂₅H₁₉FNO₂]⁺, 33).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1605 (m), 1570 (w), 1501 (m), 1481 (m), 1467 (m), 1437 (m), 1402 (w), 1371 (w), 1329 (w), 1273 (m), 1240 (m), 1177 (m), 1157 (m), 1138 (m), 1121 (w), 1109 (w), 1094 (w), 1078 (w), 1040 (s), 1011 (m), 997 (m), 951 (w), 937 (w), 910 (w), 822 (s), 804 (m), 781 (m), 754 (m), 712 (w), 690 (w), 646 (w), 615 (w).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₆H₂₂FNO₂+H]⁺: ber. 400.1707; gef.: 400.1704.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (5.9 min).

4'-Fluor-*N,N*-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-2-amin (17j)**RK230**C₂₄H₁₈FN

[339.41]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV11**. Für den zweiten Reaktionsschritt wurde jedoch eine Reaktionstemperatur von 140 °C gewählt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **17j** mit einer Ausbeute von 59 % (100 mg, 0.295 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 137 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 20:1): 0.75.

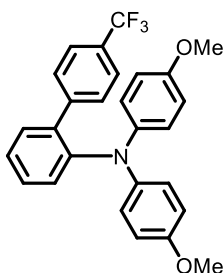
¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 6.79-6.85 (m, 5 H), 6.85-6.95 (m, 3 H), 7.06-7.15 (m, 5 H), 7.19-7.28 (m, 3 H), 7.30-7.39 (m, 2H), 7.43 (ddd, *J* = 7.8, 6.2, 2.8 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 115.4 (d, CH, ²*J* = 21.5 Hz), 122.4 (CH), 122.8 (CH), 126.9 (CH), 129.7 (CH), 130.0 (CH), 130.3 (CH), 131.2 (d, CH, ³*J* = 8.2 Hz), 132.6 (CH), 136.9 (d, C_{quart}, ⁴*J* = 3.3 Hz), 140.2 (C_{quart}), 145.8 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}), 162.8 (d, C_{quart}, ¹*J* = 243.5 Hz).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 340 (31), 339 ([M]⁺, 100), 338 (20).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1601 (w), 1584 (m), 1566 (w), 1537 (w), 1510 (m), 1477 (s), 1441 (w), 1400 (w), 1389 (w), 1308 (m), 1296 (m), 1271 (m), 1207 (m), 1159 (m), 1107 (w), 1094 (w), 1030 (w), 986 (w), 949 (w), 937 (w), 920 (w), 883 (w), 872 (w), 833 (s), 816 (m), 748 (s), 729 (m), 718 (w), 692 (s), 619 (m), 605 (w).

EA für C₂₄H₁₈FN [339.4]: ber.: C 84.93, H 5.35, N 4.13; gef.: C 85.00, H 5.52, N 3.96.

***N,N*-Bis(4-methoxyphenyl)-4'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-amin (17k)****RK184/RK270**C₂₇H₂₂F₃NO₂

[449.47]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV12**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **17k** mit einer Ausbeute von 98 % (220 mg, 0.490 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 137 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.38.

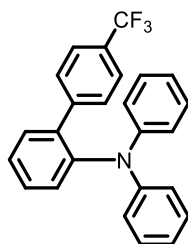
¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 3.82 (s, 6 H), 6.63-6.77 (m, 2 H), 6.93-7.07 (m, 6 H), 7.17-7.30 (m, 1 H), 7.36-7.45 (m, 1 H), 7.49-7.58 (m, 6 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 55.6 (CH₃), 115.1 (CH), 120.9 (q, C_{quart}, ¹J = 294.4 Hz), 121.4 (CH), 124.6 (CH), 128.3 (CH), 130.4 (CH), 130.6 (CH), 133.3 (q, C_{quart}, ²J = 31.8 Hz), 133.8 (CH), 134.0 (CH), 147.1 (C_{quart}), 147.4 (C_{quart}), 156.5 (C_{quart}), 159.0 (C_{quart}), 159.8 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 450 (36), 449 ([M]⁺, 100), 434 ([C₂₆H₁₉F₃NO₂]⁺, 47).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1604 (m), 1570 (w), 1558 (w), 1481 (m), 1465 (w), 1437 (m), 1400 (w), 1325 (m), 1273 (m), 1238 (m), 1177 (m), 1152 (m), 1121 (m), 1107 (m), 1040 (s), 1013 (m), 997 (m), 951 (w), 908 (w), 841 (w), 822 (s), 804 (m), 781 (m), 762 (w), 737 (w), 712 (w), 692 (w), 665 (w), 646 (w), 608 (w).

EA für C₂₇H₂₂F₃NO₂ [449.5]: ber.: C 72.15, H 4.93, N 3.12 gef.: C 72.66, H 5.06, N 3.11.

***N,N*-Diphenyl-4'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-amin (17I)****HS29**C₂₅H₁₈F₃N

[389.42]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV11**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **17I** mit einer Ausbeute von 66 % (129 mg, 0.332 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 101 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 30:1): 0.81.

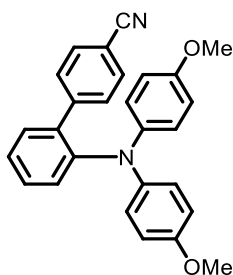
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 6.80-6.86 (m, 6 H), 7.06-7.12 (m, 4 H), 7.30 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H), 7.39 (ddd, ³J = 7.5 Hz, 7.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.39-7.42 (m, 3 H), 7.45-7.50 (m, 3 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 122.6 (CH), 123.0 (CH), 125.4 (q, C_{quart.}, ¹J = 271.1 Hz), 125.5 (q, CH., ³J = 3.9 Hz), 126.9 (CH), 129.1 (q, C_{quart.}, ²J = 32.2 Hz), 129.7 (CH), 130.1 (CH), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 132.5 (CH), 139.5 (C_{quart.}), 144.8 (C_{quart.}), 146.0 (C_{quart.}), 148.4 (C_{quart.}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 390 (24), 389 ([M]⁺, 100), 388 (12), 185 (13), 167 ([C₁₂H₁₀N]⁺, 18), 166 (15), 77 ([C₆H₅]⁺, 12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1614 (m), 1578 (m), 1558 (w), 1481 (s), 1443 (m), 1427 (w), 1400 (w), 1321 (s), 1288 (s), 1275 (s), 1238 (m), 1167 (m), 1151 (m), 1109 (s), 1086 (w), 1067 (s), 1030 (m), 1007 (m), 999 (w), 982 (w), 966 (w), 955 (w), 932 (w), 920 (w), 893 (w), 874 (m), 841 (s), 820 (w), 799 (w), 746 (s), 735 (m), 692 (s), 638 (m), 606 (m).

EA für C₂₅H₁₈F₃N [389.4]: ber.: C 77.11, H 4.66, N 3.60 gef.: C 76.91, H 4.62, N 3.52.

2'-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (17m)**RK261** $C_{27}H_{22}N_2O_2$

[406.49]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV12**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **17m** mit einer Ausbeute von 60 % (121 mg, 0.298 mmol) in Form von gelben Kristallen erhalten.

Smp.: 84 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.28.

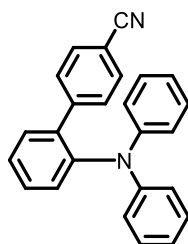
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ 3.70 (s, 6 H), 6.43-6.90 (m, 8 H), 7.19 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 0.5 Hz, 1 H), 7.26 (ddd, $^3J = 7.7$ Hz, 7.1 Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.32 (ddd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 0.5 Hz, 1 H), 7.40 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, 7.1 Hz, $^4J = 0.6$ Hz, 1 H), 7.41-7.47 (m, 2 H), 7.52-7.60 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6): δ 55.7 (CH₃), 111.0 (C_{quart}), 115.2 (CH), 119.5 (C_{quart}), 124.6 (CH), 125.7 (CH), 128.8 (CH), 130.4 (CH), 130.6 (CH), 132.3 (CH), 132.5 (CH), 138.0 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}), 155.8 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 407 (37), 406 ([M]⁺, 100), 392 ([C₂₆H₂₀N₂O₂]⁺, 14), 391 ([C₂₆H₁₉N₂O₂]⁺, 45).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2222 (m), 1607 (w), 1503 (s), 1477 (m), 1462 (w), 1442 (m), 1402 (w), 1314 (w), 1277 (w), 1261 (m), 1240 (s), 1180 (m), 1171 (w), 1157 (w), 1107 (m), 1034 (s), 1007 (w), 949 (w), 912 (w), 866 (w), 826 (s), 806 (w), 783 (m), 760 (s), 723 (m), 712 (w), 696 (w).

EA für C₂₇H₂₂N₂O₂ [406.5]: ber.: C 79.78, H 5.46, N 6.89; gef.: C 79.71, H 5.29, N 6.99.

2'-(Diphenylamin)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (17n)**RK246**C₂₅H₁₈N₂

[346.43]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV12**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **17n** mit einer Ausbeute von 44 % (77 mg, 0.222 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 178 °C.**R_f**(*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.42.

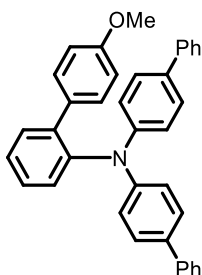
¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ 6.78-6.90 (m, 6 H), 7.07-7.16 (m, 4 H), 7.29 (ddd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 0.6 Hz, 1H), 7.33-7.44 (m, 4 H), 7.49 (ddd, ³J = 7.9 Hz, 6.4 Hz, ⁴J = 2.6 Hz, 1 H), 7.53-7.58 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ 111.2 (C_{quart}), 119.4 (C_{quart}), 122.7 (CH), 123.1 (CH), 126.9 (CH), 129.8 (CH), 130.1 (CH), 130.4 (CH), 130.9 (CH), 132.4 (CH), 132.5 (CH), 139.0 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 347 (33), 346 ([M]⁺, 100), 345 (19).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2226 (m), 1946 (w), 1794 (w), 1584 (m), 1485 (s), 1441 (m), 1400 (w), 1379 (w), 1327 (w), 1294 (m), 1271 (m), 1234 (w), 1200 (w), 1157 (w), 1107 (w), 1076 (w), 1030 (w), 1009 (w), 957 (w), 876 (w), 841 (m), 748 (s), 692 (s), 671 (w), 619 (s), 606 (w), 729 (m).

EA für C₂₅H₁₈N₂ [346.4]: ber.: C 86.68, H 5.24, N 8.09; gef.: C 86.37, H 5.10, N 7.95.

***N,N*-Di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-amin (**17o**)****HS14**C₃₇H₂₉NO

[503.64]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV11**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Umkristallisation aus Toluol wurde das Produkt **17o** mit einer Ausbeute von 78 % (195 mg, 0.388 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 203 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.56.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.69 (s, 3 H), 6.72-6.75 (m, 2 H), 6.95-6.98 (m, 4 H), 7.19-7.22 (m, 2 H), 7.28-7.31 (m, 2 H), 7.36-7.39 (m, 2 H), 7.39-7.45 (m, 6 H), 7.45-7.48 (m, 4 H), 7.58-7.60 (m, 4 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.5 (CH₃), 114.3 (CH), 122.9 (CH), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 128.1 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 130.5 (CH), 130.7 (CH), 132.8 (CH), 134.8 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}), 147.7 (C_{quart}), 159.9 (C_{quart}), 183.8 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 503 ([M]⁺, 14), 307 (27), 306 (100), 153 ([C₁₂H₉]⁺, 17), 152 (11), 92 ([C₆H₄O]⁺, 10), 91(21).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1597 (m), 1580 (w), 1564 (w), 1516 (s), 1481 (s), 1445 (m), 1410 (w), 1387 (w), 1362 (w), 1319 (s), 1292 (m), 1279 (m), 1263 (m), 1244 (s), 1204 (w), 1179 (m), 1157 (w), 1146 (w), 1105 (m), 1074 (w), 1032 (m), 1018 (m), 993 (w), 959 (w), 955 (w), 912 (w), 897 (w), 870 (w), 829 (s), 802 (m), 758 (s), 719 (m), 696 (s), 667 (w), 637 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₃₇H₂₉NO+H]⁺: ber. 504.22; gef. 504.23.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (8.6 min).

4.15 Synthese von unsymmetrisch-*N,N*-*ortho*-biaryl-substituierten Triarylaminen (*unsym-o-bTAA*) **18**

4.15.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV13) und experimentelle Daten

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden 2-Iodanilin (**1e**) (110 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.), Arylboronsäure **2** (0.550 mmol, 1.10 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (14.0 mg, 25.0 μ mol, 5.00 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (14.0 mg, 50.0 μ mol, 10.0 mol%) und Cäsiumcarbonat (570 mg, 1.75 mmol, 3.50 Äq.) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (3.5 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 5 min lang mit Stickstoff entgast und anschließend 1 h lang bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden (Hetero)arylbromid **4** (0.500 mmol, 1.00 Äq.) und Natrium-*tert*-butoxid (96.0 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Danach wurde die Suspension erneut 5 min lang mit Stickstoff entgast und dann 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ein weiteres (Hetero)arylbromid **4** (1.50 mmol, 3.00 Äq.) und erneut Natrium-*tert*-butoxid (144 mg, 1.50 mmol, 3.00 Äq.) im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 5 min lang mit Stickstoff entgast und dann 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das vorliegende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet und abschließend umkristallisiert.

Tabelle 4-13: Experimentelle Details zur Synthese von *unsym-o-bTAA* **18** gemäß AV13.

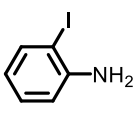
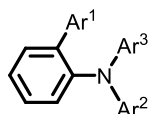
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center; margin-right: 20px;">  <p>1a</p> </div> <div style="text-align: center; margin-right: 20px;"> $\xrightarrow{\text{1.10 Äq. Ar}^1\text{-B(OH)}_2 \mathbf{2},$ $5.00 \text{ mol\% Pd(dba)}_2,$ $10.0 \text{ mol\% [}^t\text{Bu}_3\text{PH]BF}_4,$ $3.50 \text{ Äq. Cs}_2\text{CO}_3,$ $1,4\text{-Dioxan, } 120 \text{ }^\circ\text{C, } 1 \text{ h}$ </div> <div style="text-align: center; margin-right: 20px;"> $\xrightarrow{\text{dann: } 1.00 \text{ Äq. Ar}^2\text{-Br } \mathbf{4},$ $2.00 \text{ Äq. NaO}^t\text{Bu,}$ $120 \text{ }^\circ\text{C, } 15 \text{ h}$ </div> <div style="text-align: center; margin-right: 20px;"> $\xrightarrow{\text{dann: } 3.00 \text{ Äq. Ar}^3\text{-Br } \mathbf{4},}$ $3.00 \text{ Äq. NaO}^t\text{Bu,}$ $120 \text{ }^\circ\text{C, } 15 \text{ h}$ </div> <div style="text-align: center;">  <p>18</p> </div> </div>				
Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	(Hetero)arylbromid 4 [Einwaage]	(Hetero)arylbromid 4 [Einwaage]	Ausbeute
1	4-Methoxyphenylboronsäure (2b) 84 mg	1-Brom-4-fluorbenzol (4j) 88 mg	Brombenzol (4g) 236 mg	18a 179 mg (97 %)

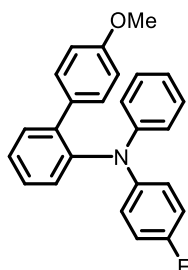
Tabelle 4-13: Fortsetzung experimentelle Details zur Synthese von *unsym-o*-bTAA **18** gemäß **AV13**.

Eintrag	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	(Hetero)arylbromid 4 [Einwaage]	(Hetero)arylbromid 4 [Einwaage]	Ausbeute
2	4-Methoxy-phenylboronsäure (2b) 84 mg	Brombenzol (4g) 79 mg	1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol (4n) 338 mg	18b 169 mg (81 %)
3	Phenylboronsäure (2d) 67 mg	4-Bromanisol (4b) 94 mg	1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol (4n) 338 mg	18c 105 mg (50 %)
4	4-(Trifluormethyl)phenylboronsäure (2f) 105 mg	4-Bromanisol (4b) 94 mg	Brombenzol (4g) 236 mg	18d 71 mg (34 %)
5	4-Methoxy-phenylboronsäure (2b) 84 mg	Brombenzol (4g) 79 mg	2-Iodtoluol (4s) 327 mg	18e 100 mg (55 %)
6	4-Methoxy-phenylboronsäure (2b) 84 mg	Brombenzol (4g) 79 mg	5-Brom-1-phenyl-1 <i>H</i> -indol ^[a] (4u) 407 mg	18f 91 mg (39 %)

^[a] Synthetisiert im Rahmen vorheriger Arbeiten.^[237]

4.15.2 Spektroskopische Daten der unsymmetrisch-*N,N*-ortho-biaryl-substituierten Triarylamine (*unsym-o-bTAA*) 18

N-(4-Fluorphenyl)-4'-methoxy-*N*-phenyl-[1,1'-biphenyl]-2-amin (18a)



RK152

$C_{25}H_{20}FNO$

[369.44]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **18a** mit einer Ausbeute von 97 % (179 mg, 0.485 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 150 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.59.

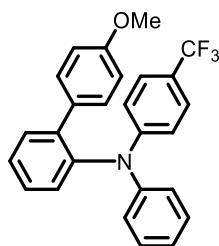
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.72 (s, 3 H), 6.72-6.75 (m, 2 H), 6.76-6.80 (m, 2 H), 6.81-6.87 (m, 5 H), 7.11-7.14 (m, 2 H), 7.14-7.17 (m, 2 H), 7.25 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.31 (ddd, ³*J* = 7.8 Hz, 7.0 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1 H), 7.35 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.39 (ddd, ³*J* = 7.8 Hz, 7.0 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-*d*₆): δ 55.5 (CH₃), 114.2 (CH), 116.2 (d, CH, ²*J* = 22.6 Hz), 121.9 (CH), 121.6 (CH), 125.2 (d, CH, ³*J* = 8.1 Hz), 127.0 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 130.2 (CH), 130.4 (CH), 132.7 (CH), 132.9 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 144.5 (d, C_{quart}, ⁴*J* = 2.6 Hz), 145.6 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}), 158.8 (d, C_{quart}, ¹*J* = 239.5 Hz), 159.8 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 370 (24), 369 ([M]⁺, 100), 261 ([C₁₈H₁₂FN]⁺, 12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1611 (w), 1585 (w), 1516 (w), 1501 (m), 1491 (m), 1480 (m), 1456 (w), 1441 (w), 1408 (w), 1393 (w), 1310 (m), 1290 (w), 1273 (m), 1244 (m), 1209 (w), 1179 (m), 1152 (m), 1096 (w), 1080 (w), 1045 (w), 1032 (m), 1016 (w), 995 (w), 978 (w), 918 (w), 883 (w), 870 (w), 833 (m), 812 (m), 800 (m), 750 (s), 721 (m), 694 (m), 615 (m).

EA für C₂₅H₁₉F₂NO [387.4]: ber.: C 81.28, H 5.46, N 3.79; gef.: C 81.36, H 5.50, N 3.72.

4'-Methoxy-N-phenyl-N-(4-(trifluormethyl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-2-amin (18b)**HS23**C₂₆H₂₀F₃NO

[419.45]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **18b** mit einer Ausbeute von 81 % (169 mg, 0.403 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 89 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 20:1): 0.42.

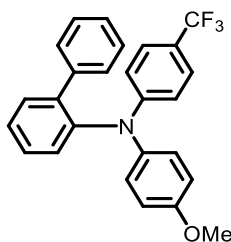
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.71 (s, 3 H), 6.69-6.76 (m, 2 H), 6.88-6.91 (m, 4 H), 6.97 (tt, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 7.11-7.14 (m, 2 H), 7.14-7.19 (m, 2 H), 7.33 (dt, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H), 7.38-7.40 (m, 2 H), 7.40 (dd, ³J = 3.6 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2 H), 7.44 (ddd, ³J = 7.8 Hz, 5.1 Hz, ⁴J = 4.0 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.5 (CH₃), 114.3 (CH), 119.9 (CH), 121.7 (q, C_{quart.}, ²J = 32.4 Hz), 124.3 (CH), 124.8 (CH), 125.8 (q, C_{quart.}, ¹J = 269.7 Hz), 126.8 (q, CH, ³J = 3.9 Hz), 127.9 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 130.7 (CH), 132.5 (C_{quart.}), 132.8 (CH), 141.5 (C_{quart.}), 144.5 (C_{quart.}), 146.9 (C_{quart.}) 152.1 (C_{quart.}), 160.0 (C_{quart.}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 420 (26), 419 ([M]⁺, 100), 311 ([C₁₉H₁₃F₃N]⁺, 12), 139 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1612 (m), 1589 (m), 1516 (m), 1481 (m), 1464 (w), 1452 (w), 1443 (w), 1410 (w), 1381 (w), 1319 (s), 1302 (m), 1269 (m), 1246 (s), 1180 (m), 1150 (m), 1111 (s), 1103 (s), 1065 (s), 1049 (m), 1034 (m), 1018 (m), 1003 (m), 984 (w), 949 (w), 939 (w), 901 (w), 872 (w), 831 (s), 804 (m), 764 (s), 754 (m), 723 (m), 696 (s), 685 (m), 665 (w), 637 (w), 625 (w).

EA für C₂₆H₂₀F₃NO [419.4]: ber.: C 74.45, H 4.81, N 3.34 gef.: C 74.23, H 4.69, N 3.29.

***N*-(4-Methoxyphenyl)-*N*-(4-(trifluormethyl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-2-amin (**18c**)****HS24**C₂₆H₂₀F₃NO

[419.45]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **18c** mit einer Ausbeute von 50 % (105 mg, 0.251 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 71 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.53.

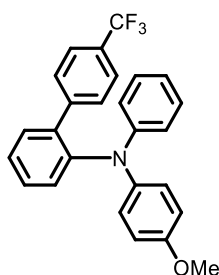
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.72 (s, 3 H), 6.72-6.75 (m, 2 H), 6.72-6.75 (m, 2 H), 6.79-6.81 (m, 2 H), 7.19-7.22 (m, 5 H), 7.38 (m, 3 H), 7.40 (dd, ³J = 2.0 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H), 7.41 (d, ³J = 2.0 Hz, 1 H), 7.47 (ddd, ³J = 7.7 Hz, 5.5 Hz, ⁴J = 3.7 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.7 (CH₃), 115.3 (CH), 118.1 (CH), 120.6 (q, C_{quart}, ²J = 32.5 Hz), 125.9 (q, C_{quart}, ¹J = 267.8 Hz), 126.8 (q, CH, ³J = 3.9 Hz), 127.7 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 130.1 (CH), 130.4 (CH), 132.8 (CH), 139.3 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 152.9 (C_{quart}), 157.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 420 (28), 419 ([M]⁺, 100), 405 (12), 404 ([C₂₅H₁₇F₃NO]⁺, 42), 311 ([C₁₉H₁₃F₃N]⁺, 12), 244 (17), 216 (18), 215 (13), 152 ([C₁₂H₁₉]⁺, 26).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1614 (m), 1603 (w), 1578 (w), 1504 (m), 1479 (m), 1452 (w), 1437 (w), 1427 (w), 1317 (s), 1290 (m), 1269 (m), 1244 (m), 1182 (m), 1150 (m), 1109 (s), 1065 (s), 1036 (m), 1009 (m), 1001 (w), 986 (w), 947 (w), 912 (w), 868 (w), 829 (s), 820 (m), 799 (w), 773 (m), 745 (m), 700 (s), 689 (m), 669 (w).

EA für C₂₆H₂₀F₃NO [419.4]: ber.: C 74.45, H 4.81, N 3.34 gef.: C 74.19, H 4.85, N 3.30.

***N*-(4-Methoxyphenyl)-*N*-phenyl-4'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-amin (18d)****HS18**C₂₆H₂₀F₃NO

[419.45]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **18d** mit einer Ausbeute von 34 % (71 mg, 0.169 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 131 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.64.

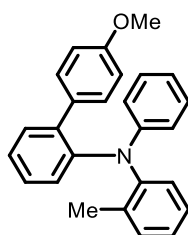
¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.70 (s, 3 H), 6.68-6.70 (m, 2 H), 6.72-6.74 (m, 2 H), 6.75-6.79 (m, 3 H), 7.06-7.10 (m, 2 H), 7.28 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.33 (td, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.38 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.42 (m, 2 H), 7.45 (td, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.50 (m, 2 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.7 (CH₃), 115.1 (CH), 121.3 (CH), 121.5 (CH), 125.4 (q, C_{quart.}, ¹*J* = 271.8 Hz), 125.5 (q, CH, ³*J* = 3.9 Hz), 126.1 (CH), 126.5 (CH), 129.2 (q, C_{quart.}, ²*J* = 32.0 Hz), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 130.1 (CH), 130.5 (CH), 132.4 (CH), 139.2 (C_{quart.}), 141.2 (C_{quart.}), 145.1 (C_{quart.}), 146.4 (C_{quart.}), 149.3 (C_{quart.}), 156.5 (C_{quart.}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 420 (27), 419 ([M]⁺, 100), 405 (18), 404 ([C₂₅H₁₇F₃NO]⁺, 69), 201 (14), 200 (11), 152 ([C₁₂H₁₉]⁺, 17), 77 ([C₆H₅]⁺, 11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1614 (w), 1593 (m), 1582 (w), 1562 (w), 1506 (m), 1483 (m), 1443 (m), 1402 (m), 1319 (s), 1302 (m), 1240 (m), 1188 (m), 1163 (m), 1152 (m), 1123 (s), 1107 (m), 1067 (s), 1034 (m), 1020 (m), 1007 (m), 995 (w), 978 (w), 959 (w), 947 (w), 918 (w), 912 (w), 874 (m), 841 (m), 826 (m), 797 (m), 773 (m), 750 (s), 731 (m), 718 (m), 694 (m), 669 (w), 638 (w), 606 (m).

EA für C₂₆H₂₀F₃NO [419.4]: ber.: C 74.45, H 4.81, N 3.34 gef.: C 74.24, H 4.78, N 3.22.

4'-Methoxy-N-phenyl-N-(o-tolyl)-[1,1'-biphenyl]-2-amin (18e)**HS30** $C_{26}H_{23}NO$

[365.48]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **18e** mit einer Ausbeute von 55 % (100 mg, 0.274 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 95 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Ethylacetat, 20:1): 0.63.

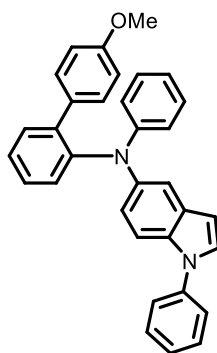
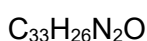
1H -NMR (600 MHz, Aceton- d_6): δ 1.65 (s, 3 H), 3.71 (s, 3 H), 6.62-6.73 (m, 4 H), 6.75 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H), 6.81 (ddd, $^3J = 7.3$ Hz, 6.2 Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1 H), 6.91 (td, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H), 6.94-6.97 (m, 1 H), 7.00-7.03 (m, 1 H), 7.03-7.06 (m, 2 H), 7.11-7.15 (m, 3 H), 7.20-7.22 (m, 1 H), 7.22 (d, $^4J = 0.9$ Hz, 1 H), 7.32(ddd, $^3J = 8.0$ Hz, 5.1 Hz, $^4J = 3.9$ Hz, 1 H).

^{13}C -NMR (150 MHz, Aceton- d_6): δ 19.5 (CH₃), 55.5 (CH₃), 114.0 (CH), 121.5 (CH), 122.6 (CH), 125.1 (CH), 125.6 (CH), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.7 (CH), 130.5 (CH), 132.1 (CH), 132.8 (CH), 133.7 (C_{quart.}), 135.0 (C_{quart.}), 140.1 (C_{quart.}), 146.5 (C_{quart.}), 147.4 (C_{quart.}), 149.7 (C_{quart.}), 159.5 (C_{quart.}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 366 (28), 365 ([M]⁺, 100), 182 ([C₁₃H₁₂N]⁺, 17), 180 (23), 167 ([C₁₃H₁₂N]⁺, 10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1611 (w), 1589 (m), 1578 (w), 1516 (m), 1479 (s), 1454 (m), 1435 (w), 1308 (m), 1269 (m), 1238 (s), 1175 (m), 1159 (w), 1117 (w), 1105 (w), 1047 (w), 1038 (m), 1020 (w), 1003 (w), 829 (m), 752 (s), 719 (s), 698 (s).

EA für C₂₆H₂₃NO [365.5]: ber.: C 85.45, H 6.34, N 3.83 gef.: C 85.28, H 6.15, N 3.75.

***N*-(4'-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)-*N*-1-diphenyl-1*H*-indol-5-amin (18f)****HS35**

[466.58]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **18f** mit einer Ausbeute von 39 % (91 mg, 0.195 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 88 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.47.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.69 (s, 3 H), 6.51 (dd, ³*J* = 3.2 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1 H), 6.70-6.74 (m, 3 H), 6.75-6.77 (m, 2 H), 6.80 (dd, ³*J* = 8.8 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.04-7.07 (m, 2 H), 7.12 (d, ³*J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.22 (m, 2 H), 7.29 (d, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 7.30 (d, ⁴*J* = 0.9 Hz, 1 H), 7.3-7.36 (m, 2 H), 7.36-7.38 (m, 2 H), 7.46 (d, ³*J* = 3.3 Hz, 1 H), 7.54-7.57 (m, 4 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.4 (CH₃), 104.4 (CH), 111.5 (CH), 114.1 (CH), 117.3 (CH), 120.5 (CH), 120.6 (CH), 121.3 (CH), 124.6 (CH), 126.5 (CH), 127.2 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 130.6 (CH), 131.1 (C_{quart.}), 132.5 (CH), 133.1 (C_{quart.}), 133.2 (C_{quart.}), 140.7 (C_{quart.}), 140.9 (C_{quart.}), 141.8 (C_{quart.}), 146.4 (C_{quart.}), 150.1 (C_{quart.}), 159.7 (C_{quart.}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 467 (32), 466 ([M]⁺, 100).

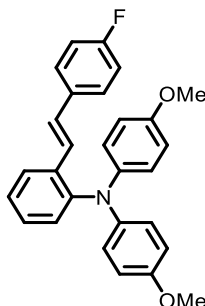
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1593 (m), 1566 (w), 1498 (m), 1468 (m), 1456 (m), 1443 (m), 1410 (w), 1375 (w), 1298 (m), 1269 (m), 1240 (s), 1207 (w), 1175 (m), 1155 (m), 1105 (m), 1065 (m), 1034 (m), 1015 (w), 1001 (w), 970 (w), 953 (w), 914 (w), 881 (w), 872 (w), 833 (m), 799 (w), 785 (w), 756 (s), 719 (m), 696 (s), 671 (w), 650 (w), 625 (w).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₃₃H₂₆N₂O]⁺: ber. 466.2040; gef. 466.2041.

HPLC (Ethylacetat): 97 % (8.2 min).

4.16 Synthese von symmetrisch-*N,N*-*ortho*-styryl-substituierten Triarylaminen (*sym-o-sTAA*) 19

4.16.1 Synthese und spektroskopische Daten von (*E*)-2-(4-Fluorstyryl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (19a)



RK292/RK301

$C_{28}H_{24}FNO_2$

[425.50]

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (15.0 mg, 25.0 μ mol, 5.00 mol%) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (15.0 mg, 50.0 μ mol, 10.0 mol%) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (3.5 mL) gelöst. Danach wurden Vinylboronsäurepinakolester **2h** (77 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), 1-Brom-4-fluorbenzol (**4j**) (88 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) und *N,N*-Dicyclohexylmethylamin (244 mg, 1.25 mmol, 2.50 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h lang bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 2-Iodanilin (**1c**) (110 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) und Cäsiumcarbonat (570 mg, 1.75 mmol, 3.50 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Danach wurde die Suspension 15 h lang bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 4-Bromanisol (**4b**) (724 mg, 2.00 mmol, 4.00 Äq.) und Natrium-*tert*-butoxid (241 mg, 2.50 mmol, 5.00 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben und das Reaktionsgemisch erneut 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat 24:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das

Produkt **19a** mit einer Ausbeute von 31 % (66 mg, 0.155 mmol) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Smp.: 102 °C.

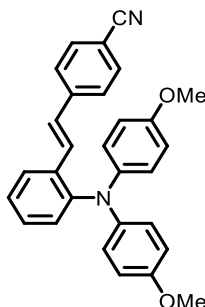
R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.42.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.72 (s, 6 H), 6.79-6.84 (m, 4 H), 6.84-6.91 (m, 4 H), 6.93-6.98 (m, 1 H), 7.01-7.11 (m, 4 H), 7.12-7.17 (m, 1 H), 7.20-7.25 (m, 2 H), 7.26-7.31 (m, 2 H), 7.33-7.40 (m, 2 H), 7.46-7.51 (m, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆): δ 55.7 (CH₃), 115.3 (CH), 115.4 (CH), 116.2 (CH), 124.3 (CH), 124.9 (CH), 126.2 (CH), 127.5 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (C_{quart}), 129.7 (C_{quart}), 129.9 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}), 155.8 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 426 (12), 425 ([M]⁺, 40), 320 (24), 319 ([C₂₁H₁₇FNO]⁺, 100), 318 (22), 244 (45), 109 ([C₇H₆F]⁺, 35), 57 ([C₃H₅O]⁺, 22).

4.16.2 Synthese und spektroskopische Daten von (*E*)-4-(2-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)styryl)benzotrifluorid (19b)



RK294

$C_{29}H_{24}N_2O_2$

[432.52]

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) (15.0 mg, 25.0 μ mol, 5.00 mol%) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (15.0 mg, 50.0 μ mol, 10.0 mol%) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (3.5 mL) gelöst. Danach wurden Vinylboronsäurepinakolester **2h** (77 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.), 4-Brombenzotrifluorid (**4o**) (91 mg, 1.00 mmol, 0.50 Äq.) und *N,N*-Dicyclohexylmethylamin (244 mg, 1.25 mmol, 2.50 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h lang bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden *sym-o*-Br-TAA (**6h**) (192 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) und Cäsiumcarbonat (570 mg, 1.75 mmol, 3.50 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Danach wurde die Suspension 15 h lang bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat 19:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **19b** mit einer Ausbeute von 57 % (123 mg, 0.284 mmol) in Form eines orangen Feststoffs erhalten.

Smp.: 93 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.31.

1H -NMR (600 MHz, Aceton- d_6): δ 3.72 (s, 6 H), 6.81-6.85 (m, 4 H), 6.89-6.93 (m, 4 H), 7.09 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^3J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.15 (d, $^3J = 16.5$ Hz, 1 H), 7.24-7.29 (m, 1 H), 7.33 (ddd, $^3J = 7.9$ Hz, 7.3 Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H), 7.45-7.50 (m, 2 H), 7.52 (d, $^3J = 16.5$ Hz, 1 H), 7.62-7.67 (m, 2 H), 7.81 (dd, $^3J = 7.9$, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H).

^{13}C -NMR (150 MHz, Aceton- d_6): δ 55.7 (CH_3), 111.2 (C_{quart}), 115.4 (CH), 119.4 (C_{quart}), 124.7 (CH), 125.0 (CH), 126.1 (CH), 127.8 (CH), 129.6 (CH), 130.1 (CH), 130.3 (CH), 130.5 (CH), 132.7 (C_{quart}), 133.2 (CH), 134.4 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 147.5 (C_{quart}), 156.0 (C_{quart}).

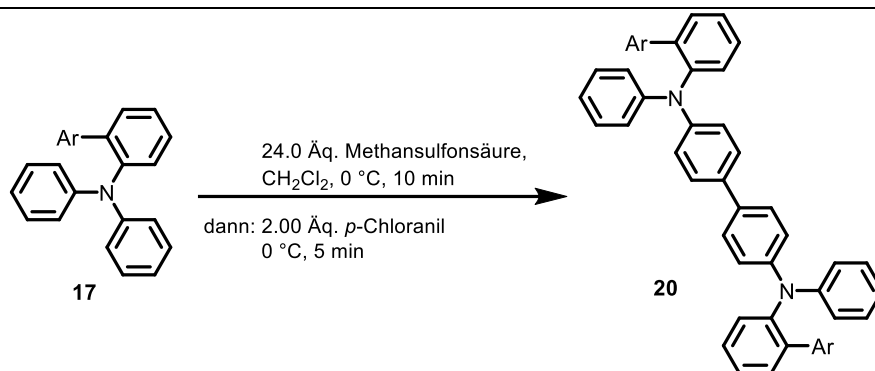
EI MS (70 eV, m/z (%)): 434 (25), 433 ($[\text{M}]^+$, 100), 432 (99), 418 (23), 417 ($[\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 38), 316 ($[\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}_2]^+$, 11), 273 (16), 210 ($[\text{C}_{13}\text{H}_8\text{NO}_2]^+$, 20), 165 (11).

4.17 Synthese von symmetrisch-*N,N*-ortho-biaryl-substituierten Triarylamindimeren (*sym-o*-(bTAA)₂) **20**

4.17.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV14) und experimentelle Daten

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurde *sym-o*-bTAA **17** (0.500 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und in trockenem Dichlormethan (6.3 mL) gelöst. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und Methansulfonsäure (12.0 mmol, 24 Äq.) zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 10 min lang bei 0 °C gerührt. Danach wurde *p*-Chloranil (246 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben und 5 min lang bei 0 °C gerührt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Ethylacetat und wässriger Natriumhydrogencarbonat Lsg. versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das vorliegende Rohprodukt **20** wurde säulenchromatographisch gereinigt und danach umkristallisiert.

Tabelle 4-14: Experimentelle Details zur Synthese von *sym-o*-(bTAA)₂ **20** gemäß AV14.



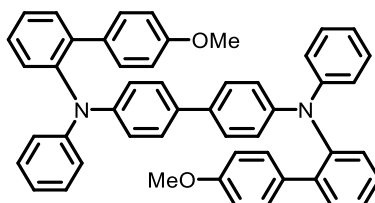
Eintrag	<i>sym-o</i> -bTAA [Einwaage]	Ausbeute
1	<i>sym-o</i> -bTAA (17c) 281 mg ^[a]	20a 301 mg (99 %)
2	<i>sym-o</i> -bTAA (17g) 64 mg ^[b]	20b 68 mg (99 %)
3	<i>sym-o</i> -bTAA (17n) 69 mg ^[b]	20c 40 mg (58 %)

^[a] Größere Ansatzgröße, da Testsubstanz.

^[b] Verminderung der Ansatzgröße aufgrund geringer Mengen an vorhandener Ausgangssubstanz.

4.17.2 Spektroskopische Daten der symmetrisch-*N,N*-ortho-biaryl-substituierten Triarylamindimere (*sym-o*-(bTAA)₂) **20**

N,N'-Bis(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)-*N,N'*-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (**20a**)



RK300

$C_{50}H_{40}N_2O_2$

[700.88]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV14**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat 24:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **20a** mit einer Ausbeute von 99 % (278 mg, 0.396 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 244 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, **10:1**): 0.26.

¹H-NMR (300 MHz, Benzol-*d*₆): δ 3.21 (s, 6 H), 6.53-6.60 (m, 4 H), 6.71 (tt, ⁴*J* = 4.5 Hz, 3.5 Hz, 2 H), 6.91-7.02 (m, 12 H), 7.05-7.12 (m, 4 H), 7.20-7.27 (m, 10 H), 7.29-7.38 (m, 2 H).

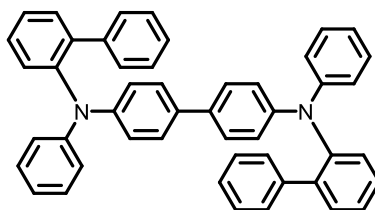
¹³C-NMR (75 MHz, Benzol-*d*₆): δ 54.7 (CH₃), 113.8 (CH), 121.7 (CH), 122.5 (CH), 122.7 (CH), 126.3 (CH), 127.2 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 130.1 (CH), 130.2 (CH), 132.3 (CH), 132.6 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 145.3 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}), 148.0 (C_{quart}), 159.3 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 702 (20), 701 (62), 700 ([M]⁺, 100), 351 (11), 350 ([C₂₅H₂₀NO]⁺, 31).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1608 (w), 1591 (m), 1564 (w), 1514 (w), 1483 (s), 1464 (w), 1441 (w), 1400 (w), 1329 (m), 1304 (m), 1288 (w), 1269 (m), 1240 (s), 1179 (m), 1150 (w), 1080 (w), 1047 (w), 1036 (w), 1018 (w), 1003 (w), 868 (w), 829 (s), 800 (w), 754 (s), 721 (m), 698 (m), 638 (w), 615 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₅₀H₄₀N₂O₂+H]⁺: ber. 701.3152; gef. 701.3163.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (9.6 min).

N^4,N^4 -Di([1,1'-biphenyl]-2-yl)- N^4,N^4 -diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (20b)**RK305**C₄₈H₃₆N₂

[640.83]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV14**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **20b** mit einer Ausbeute von 99 % (159 mg, 0.248 mmol) in Form eines hellgrün Feststoffs erhalten.

Smp.: 233 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.57.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Chloroform-*d*): δ 6.81 (tt, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2 H), 6.83-6.86 (m, 4 H), 6.86-6.90 (m, 4 H), 7.03-7.07 (m, 4 H), 7.08-7.13 (m, 6 H), 7.15-7.19 (m, 4 H), 7.21-7.24 (m, 4 H), 7.29 (ddd, $^3J = 7.7$ Hz, 6.4 Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 2 H), 7.33-7.40 (m, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Chloroform-*d*): δ 121.5 (CH), 122.2 (CH), 122.3 (CH), 126.0 (CH), 126.8 (CH), 126.8 (CH), 127.9 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.7 (CH), 132.0 (CH), 133.7 (C_{quart}), 139.9 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}), 146.5 (C_{quart}), 147.5 (C_{quart}).

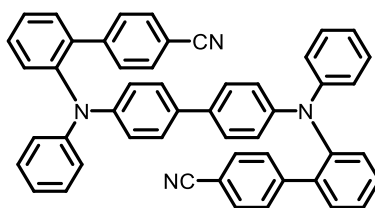
MALDI-TOF MS (70 eV, m/z (%)): 640.29, 641.29 ([M]⁺, 100), 642.29, 642.29.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1742 (w), 1591 (m), 1566 (w), 1489 (s), 1477 (s), 1450 (w), 1433 (w), 1412 (w), 1319 (m), 1288 (m), 1271 (m), 1252 (w), 1240 (w), 1179 (w), 1153 (w), 1109 (w), 1076 (w), 1045 (w), 1028 (w), 1009 (w), 908 (w), 885 (w), 874 (w), 818 (w), 775 (w), 741 (s), 694 (s), 671 (w), 619 (m).

HR-MS (ESI) (m/z) für [C₄₈H₃₆N₂]⁺: ber. 640.2862; gef. 640.2873.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (10.1 min).

2',2'''-([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diylbis(phenylazanediy))bis((1,1'-biphenyl)-4-carbonitril) (20c)



RK304

$C_{50}H_{34}N_4$

[690.85]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV14**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **20c** mit einer Ausbeute von 58 % (40 mg, 0.058 mmol) in Form eines farblos Feststoffs erhalten.

Smp.: 269 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.20.

1H -NMR (600 MHz, Benzol- d_6): 6.69 (tt, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H), 6.71-6.75 (m, 4 H), 6.76-6.80 (m, 4 H), 6.81-6.85 (m, 4 H), 6.87-6.89 (m, 4 H), 6.89-6.93 (m, 4 H), 6.95-7.00 (m, 4 H), 7.05 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, 5.3 Hz, $^4J = 3.7$ Hz, 2 H), 7.14 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H), 7.17-7.20 (m, 4 H).

^{13}C -NMR (150 MHz, Benzol- d_6): δ 111.2 (C_{quart}), 118.9 (C_{quart}), 122.3 (CH), 122.7 (CH), 122.9 (CH), 126.0 (CH), 127.3 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 129.2 (CH), 129.5 (CH), 129.7 (CH), 130.0 (CH), 131.7 (CH), 131.8 (CH), 134.5 (C_{quart}), 138.7 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}), 147.5 (C_{quart}).

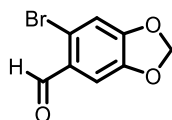
MALDI-TOF MS (70 eV, m/z (%)): 690 ($[M]^+$, 100), 451.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2226 (m), 1919 (w), 1593 (m), 1574 (w), 1489 (s), 1479 (s), 1443 (w), 1396 (w), 1323 (m), 1310 (m), 1288 (m), 1267 (m), 1238 (w), 1179 (w), 1153 (w), 1109 (w), 1082 (w), 1030 (w), 1005 (w), 959 (w), 918 (w), 839 (m), 827 (m), 750 (s), 721 (m), 696 (m), 671 (w), 615 (w).

HR-MS (ESI) (m/z) für $[C_{50}H_{34}N_4]^+$: ber. 690.2778; gef. 690.2759.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (9.0 min).

4.18 Synthese und spektroskopische Daten von 6-Brombenzo[d][1,3]dioxol-5-carbaldehyd (**4u**)^[571]



RK139

$C_8H_5BrO_3$

[229.03]

In einem 100 mL Dreihalskolben mit magnetischem Rührstäbchen wurde Piperonal (**23**) (1.95 g, 13.0 mmol, 1.00 Äq.) vorgelegt und bei 0 °C in trockenem Methanol (10 mL) gelöst. Anschließend wurde elementares Brom (3.20 g, 20.0 mmol, 1.50 Äq.) in trockenem Methanol (10 mL) gelöst und langsam zugetropft. Nach 16 h langem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit einer ges. Natriumsulfitlösung, Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Daraufhin wurden die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan liegt das Produkt **4u** mit einer Ausbeute von 83 % (2.49 g, 10.9 mmol) in Form von farblosen Kristallen vor.

Smp.: 130 °C (Lit.: 132 – 134 °C^[572])

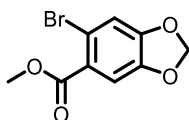
R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.47

¹H-NMR (600 MHz, Chloroform-*d*₁): δ 6.08 (s, 2 H), 7.06 (s, 1 H), 7.36 (s, 1 H), 10.18 (s, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Chloroform-*d*₁): δ 102.9 (CH₂), 108.3 (CH), 113.4 (CH), 121.8 (C_{quart}), 128.2 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 153.5 (C_{quart}), 190.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 230 ([C₈H₅⁸¹BrO₃]⁺, 86), 229 (C₈H₅⁷⁹BrO₃]⁺, 100), 228 ([C₈H₃⁸¹BrO₃]⁺, 21), 227 ([C₈H₃⁷⁹BrO₃]⁺, 15), 201 ([C₇H₄⁸¹BrO₂]⁺, 27), 199 ([C₇H₄⁷⁹BrO₂]⁺, 30), 145 ([C₄H⁸¹BrO]⁺, 7), 143 ([C₄H⁷⁹BrO]⁺, 11), 63 ([C₅H₃]⁺, 18), 62 ([C₅H₂]⁺, 23).

4.19 Synthese und spektroskopische Daten von Methyl-6-bromobenzo[d][1,3]dioxol-5-carboxylat (**4v**)^[573]



RK148

C₉H₇BrO₄

[259.06]

In einem 250 mL Zweihalskolben mit magnetischem Rührstäbchen wurde Kaliumhydroxid (813 mg, 14.5 mmol, 8.00 Äq.) vorgelegt und bei 0 °C in Methanol (50 mL) gelöst. Anschließend wurde 6-Brombenzo[d][1,3]dioxol-5-carbaldehyd (**4u**) (415 mg, 1.81 mmol, 1.00 Äq.) in Methanol (80 mL) gelöst und zugetropft. Danach erfolgte die Zugabe von elementarem Iod (1.84 g, 7.24 mmol, 4.00 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 2 h lang bei 0 °C und dann 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung durch Zugabe von Natriumthiosulfat entfärbt. Der Großteil des Lösungsmittels wurde daraufhin unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit einer ges. Natriumthiosulfatlösung, Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Daraufhin wurden die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan liegt das Produkt **4v** mit einer Ausbeute von 94 % (440 mg, 1.70 mmol) in Form von farblosen Kristallen vor.

Smp.: 88 °C (Lit.: 83 – 85 °C^[573]).

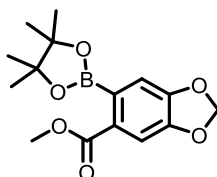
R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 15:1): 0.46.

¹H-NMR (600 MHz, Chloroform-d₁): δ 3.89 (s, 3 H), 6.04 (s, 1H), 7.09 (s, 1 H), 7.32 (s, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Chloroform-d₁): δ 52.5 (CH₃), 102.6 (CH₂), 111.2 (CH), 114.5 (CH), 115.1 (C_{quart}), 124.7 (C_{quart}), 147.3 (C_{quart}), 151.1 (C_{quart}), 165.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 260 ([C₉H₇⁸¹BrO₄]⁺, 69), 258 ([C₉H₇⁷⁹BrO₄]⁺, 74), 229 ([C₈H₄⁸¹BrO₃]⁺, 100), 227 ([C₈H₄⁷⁹BrO₃]⁺, 100), 201 ([C₇H₄⁸¹BrO₂]⁺, 25), 199 ([C₇H₄⁷⁹BrO₂]⁺, 27), 143 (14), 62 (18).

4.20 Synthese und spektroskopische Daten vom Piperonalboronsäurepinakolester **2p**^[494]



RK150

C₁₅H₁₉BO₆

[306.12]

In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden Methyl-6-bromobenzo[d][1,3]dioxol-5-carboxylat (**4k**) (130 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äq.), Palladium(II)diacetat (6 mg, 25.0 μ mol, 5.00 mol%), 2-Dicyclohexylphosphan-2',4',6'-triisopropylbipheny (48 mg, 100 μ mol, 20.0 mol%) und Triethylamin (202 mg, 2.00 mmol, 4.00 Äq.) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (1.3 mL) gelöst. Nach langsamen zu tropfen von Pinakolboran (**2o**) (192 mg, 1.50 mmol, 3.00 Äq.) wurde 15 h lang bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit dest. Wasser und Dichlormethan versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Danach wurden die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) liegt das Produkt **2i** mit einer Ausbeute von 49 % (75 mg, 0.245 mmol) in Form eines hellgelben Harzes vor.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.41.

¹H-NMR (600 MHz, Chloroform-d₁): δ 1.40 (s, 12 H), 3.87 (s, 3 H), 6.01 (s, 2 H), 6.87 (s, 1 H), 7.38 (s, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Chloroform-d₁): δ 25.0 (CH₃), 52.4 (CH₃), 84.1 (C_{quart}), 101.8 (CH₂), 109.3 (CH), 111.5 (CH), 127.7 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}), 151.2 (C_{quart}), 167.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 306 ([C₁₅H₁₉¹¹BO₆]⁺, 11), 305 ([C₁₅H₁₉¹⁰BO₆]⁺, 3), 248 ([C₁₃H₁₇¹¹BO₄]⁺, 100), 247 ([C₁₃H₁₇¹²BO₄]⁺, 28), 233 ([C₁₂H₁₄¹¹BO₄]⁺, 53), 232 ([C₁₂H₁₄¹⁰BO₄]⁺, 13), 193 ([C₉H₁₀¹¹BO₄]⁺, 32), 192 ([C₉H₁₀¹⁰BO₄]⁺, 22), 191 ([C₈H₄¹¹BO₅]⁺, 88), 190 ([C₈H₄¹⁰BO₅]⁺, 28), 175 ([C₈H₄¹¹BO₄]⁺, 66), 174 ([C₈H₄¹⁰BO₄]⁺, 16), 148 ([C₇H₅¹¹BO₃]⁺, 11), 147 ([C₇H₅¹⁰BO₃]⁺, 24), 91 ([C₁₅H₁₀NO]⁺, 18).

4.21 Synthese von *N*-Arylphenanthridinonen **22** *N*-Arylcrinasiadine **24**

4.21.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV15) und experimentelle Daten

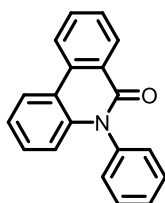
In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden Bromanilin **1** (0.500 mmol, 1.00 Äq.), Aryliodid **4** (0.500 mmol, 1.00 Äq.) Bis(dibenzylidenacetone)-palladium(0) (14.0 mg, 25.0 μ mol, 5.00 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (15.0 mg, 50.0 μ mol, 10.0 mol%) und Natrium-*tert*-butoxid (96 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äq.) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (3.5 mL). Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 15 h lang bei 35 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden (Hetero)arylboronsäure **2** (0.550 mmol, 1.10 Äq.), Cäsiumcarbonat (570 mg, 1.75 mmol, 3.50 Äq.) und Wasser (1.2 mL) im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Danach wurde die Suspension 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das vorliegende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt und abschließend umkristallisiert.

Tabelle 4-15: Experimentelle Details zur Synthese von *N*-Arylphenanthridinonen **22** und *N*-Arylcrinasiadinen **24**.

Eintrag	Bromanilin 1 [Einwaage]	Arylhalogenid 4 [Einwaage]	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	Ausbeute
1	2-Bromanilin (1d) 86 mg	Iodbenzol (4h) 120 mg	(2-(Ethoxycarbonyl)-phenyl)boronsäure (2n) 107 mg	22b 21 mg (15 %)
2	2-Brom-4-fluoranilin (1f) 95 mg	1- <i>tert</i> -Butyl-4-iodbenzol (4e) 130 mg	(2-(Ethoxycarbonyl)-phenyl)boronsäure (2n) 107 mg	22c 75 mg (43 %)
3	2-Brom-4-fluoranilin (1f) 95 mg	Iodbenzol (4h) 120 mg	(2-(Ethoxycarbonyl)-phenyl)boronsäure (2n) 107 mg	22d 41 mg (28 %)
4	2-Bromanilin (1d) 86 mg	Iodbenzol (4h) 120 mg	Piperonalboronsäure-pinakolester (2p) 168 mg	24a 61 mg (39 %)
5	2-Brom-4-fluoranilin (1f) 95 mg	1- <i>tert</i> -Butyl-4-iodbenzol (4e) 130 mg	Piperonalboronsäure-pinakolester (2p) 168 mg	24b 87 mg (47 %)
6	2-Brom-4-fluoranilin (1f) 95 mg	Iodbenzol (4h) 120 mg	Piperonalboronsäure-pinakolester (2p) 168 mg	24c 113 mg (68 %)

4.21.2 Spektroskopische Daten der *N*-Arylphenanthridinonen **22** und *N*-Arylcrinasiadine **24**

5-Phenylphenanthridin-6(5*H*)-on (**22b**)



RK316

C₁₉H₁₃NO

[271.32]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV15**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **22b** mit einer Ausbeute von 15 % (21 mg, 0.077 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

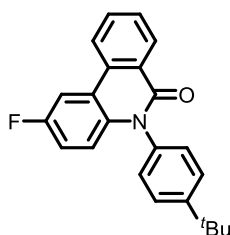
Smp.: 219 °C (Lit.: 220 – 222 °C^[574]).

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.23.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.55 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 7.33 (td, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 7.38-7.42 (m, 3H), 7.56-7.59 (m, 1 H), 7.65 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, 7.0 Hz, 2 H), 7.70 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, 7.1 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1 H), 7.92 (ddd, ³*J* = 8.4 Hz, 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 8.35 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1 H), 8.55 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 8.62 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ 116.4 (CH), 118.3 (C_{quart}), 122.6 (CH), 122.7 (CH), 123.6 (C_{quart}), 125.3 (CH), 128.0 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 130.1 (CH), 133.2 (CH), 133.7 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}), 160.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 271 (49), 270 ([M]⁺, 100), 241 ([C₁₇H₇NO]⁺, 28), 121 ([C₇H₇NO]⁺, 28).

5-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-2-fluorphenanthridin-6(5H)-on (22c)**RK303**C₂₃H₂₀FNO

[345.42]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV15**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **22c** mit einer Ausbeute von 43 % (75 mg, 0.217 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 208 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.21.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.39 (s, 9 H), 6.55 (dd, ³*J* = 9.3 Hz, ⁴*J* = 4.9 Hz, 1 H), 7.21-7.33 (m, 3 H), 7.59-7.68 (m, 2 H), 7.73 (ddd, ³*J* = 8.2 Hz, 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.93 (ddd, ³*J* = 8.4 Hz, 7.1 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 8.35 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1 H), 8.42 (dd, ³*J* = 10.2 Hz, ⁴*J* = 2.9 Hz, 1 H), 8.62 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1 H).

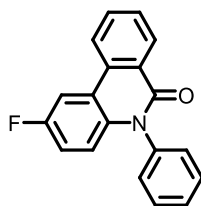
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ 31.2 (CH₃), 34.6 (C_{quart}), 109.6 (d, CH, ²*J* = 24.2 Hz), 116.9 (d, CH, ²*J* = 23.5 Hz), 118.3 (d, CH, ³*J* = 8.8 Hz), 119.8 (d, C_{quart}, ³*J* = 8.6 Hz), 123.2 (CH), 125.5 (C_{quart}), 126.9 (CH), 128.1 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 132.9 (d, C_{quart}, ⁴*J* = 2.8 Hz), 133.2 (CH), 135.4 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 151.2 (C_{quart}), 158.0 (d, C_{quart}, ²*J* = 239.4 Hz), 160.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 346 (19), 345 ([M]⁺, 69), 331 (26), 330 ([C₂₃H₂₁FN]⁺, 100), 196 ([C₁₃H₅FO]⁺, 33), 151 (35).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1647 (s), 1607 (w), 1589 (m), 1570 (w), 1497 (m), 1460 (w), 1447 (w), 1423 (m), 1408 (w), 1393 (w), 1341 (m), 1331 (m), 1308 (m), 1290 (w), 1265 (w), 1231 (w), 1184 (m), 1136 (m), 1105 (w), 1042 (w), 1022 (w), 970 (w), 899 (m), 889 (m), 839 (m), 824 (m), 802 (s), 772 (s), 716 (m), 692 (m), 665 (m), 617 (s).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₃H₂₀FNO+H]⁺: ber. 346.1602; gef. 346.1605.

HPLC (Ethylacetat): 99 % (6.8 min).

2-Fluor-5-phenanthridin-6(5H)-on (22d)**RK314**C₁₉H₁₂FNO

[289.31]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV15**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **22d** mit einer Ausbeute von 28 % (41 mg, 0.142 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 286 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.07.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.55 (dd, ³*J* = 9.2 Hz, ⁴*J* = 4.9 Hz, 1H), 7.28 (ddd, ³*J* = 9.3 Hz, 8.0 Hz, ⁴*J* = 2.9 Hz, 1 H), 7.37-7.44 (m, 2 H), 7.50-7.62 (m, 1 H), 7.63-7.69 (m, 2 H), 7.74 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.93 (ddd, ³*J* = 8.3 Hz, 7.2 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 8.35 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1 H), 8.44 (dd, ³*J* = 10.3 Hz, ⁴*J* = 2.9 Hz, 1 H), 8.63 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H).

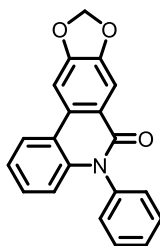
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ 109.7 (d, CH, ²*J* = 24.3 Hz), 116.8 (d, CH, ²*J* = 23.5 Hz), 118.2 (d, CH, ³*J* = 8.6 Hz), 119.8 (d, C_{quart}, ³*J* = 8.4 Hz), 123.3 (CH), 125.5 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 130.2 (CH), 132.9 (d, C_{quart}, ⁴*J* = 2.5 Hz), 133.3 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 138.1 (C_{quart}), 158.0 (d, C_{quart}, ¹*J* = 239.2 Hz), 160.1 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 290 (18), 289 ([M]⁺, 89), 288 ([C₁₉H₁₁FNO]⁺, 100), 259 ([C₁₉H₁₇N]⁺, 17).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1651 (s), 1609 (w), 1587 (w), 1564 (w), 1539 (w), 1491 (m), 1445 (w), 1422 (w), 1335 (m), 1310 (w), 1285 (w), 1269 (w), 1227 (w), 1213 (w), 1184 (m), 1173 (w), 1152 (w), 1136 (m), 1123 (w), 1030 (w), 962 (w), 916 (w), 897 (w), 866 (m), 827 (m), 766 (m), 756 (m), 727 (m), 716 (m), 691 (s), 667 (w), 650 (m), 610 (m).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₁₉H₁₂FNO+H]⁺: ber. 290.0976; gef. 290.0967.

HPLC (Acetonitril): 99 % (5.2 min).

5-Phenyl-[1,3]dioxol[4,5-j]phenanthridin-6(5H)-on (24a)**RK326**C₂₀H₁₃NO₃

[315.33]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV15**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **24a** mit einer Ausbeute von 39 % (61 mg, 0.193 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 232 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.10.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): 6.26 (s, 2 H), 6.51 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.28 (ddd, ³J = 8.2 Hz, 7.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.32-7.34 (m, 1 H), 7.35-7.37 (m, 2 H), 7.56 (tt, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.62-7.65 (m, 2 H), 7.66 (s, 1 H), 8.15 (s, 1 H), 8.44 (dd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 1.5 Hz, 1 H).

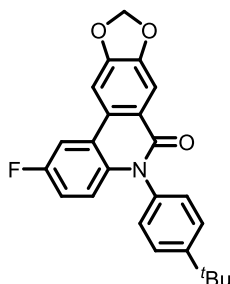
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆): δ 101.5 (CH), 102.4 (CH₂), 105.5 (CH), 116.2 (CH), 118.4 (C_{quart}), 120.6 (C_{quart}), 122.5 (CH), 123.6 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 130.0 (CH), 130.7 (C_{quart}), 138.1 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}), 152.5 (C_{quart}), 159.7 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 316 (22), 315 (95), 314 ([M]⁺, 100), 256 ([C₁₉H₁₄N]⁺, 18), 228 ([C₁₄H₁₄NO₂]⁺, 22), 114 (31), 77 ([C₆H₅]⁺, 13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1649 (m), 1636 (m), 1622 (m), 1599 (m), 1574 (w), 1499 (m), 1479 (m), 1456 (s), 1393 (m), 1341 (m), 1310 (m), 1269 (m), 1252 (m), 1238 (m), 1196 (m), 1165 (w), 1144 (w), 1119 (w), 1069 (m), 1030 (s), 1005 (w), 974 (w), 928 (m), 903 (w), 881 (w), 833 (w), 814 (w), 781 (w), 758 (m), 739 (s), 694 (s), 675 (m), 635 (m), 611 (w).

HR-MS (ESI) (m/z) für [C₂₀H₁₃NO₃+H]⁺: ber. 316.0968; gef. 316.0971.

HPLC (Aceton): 97 % (5.1 min).

5-(4-(tert-Butyl)phenyl)-2-fluor-[1,3]dioxol[4,5-j]phenanthridin-6(5H)-on (24b)**RK327**

[389.43]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV15**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **24b** mit einer Ausbeute von 45 % (87 mg, 0.223 mmol) in Form eines hellroten Feststoffes erhalten.

Smp.: 296 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.23.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.38 (s, 9 H), 6.27 (s, 2 H), 6.51 (dd, ³*J* = 9.2 Hz, ⁴*J* = 5.0 Hz, 1 H), 7.24 (ddd, ³*J* = 9.2 Hz, 7.9 Hz, ⁴*J* = 2.8 Hz, 1 H), 7.26-7.29 (m, 2 H), 7.59-7.67 (m, 3 H), 8.16 (s, 1 H), 8.32 (dd, ³*J* = 10.5 Hz, ³*J* = 2.9 Hz, 1 H).

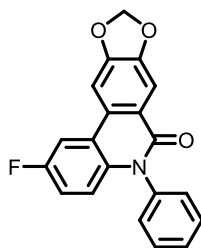
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ 30.9 (CH₃), 101.8 (CH), 102.3 (CH₂), 105.3 (CH), 109.2 (d, CH, ²*J* = 23.8 Hz), 115.8 (d, CH, ²*J* = 23.9 Hz), 117.8 (d, CH, ³*J* = 8.6 Hz), 119.5 (d, C_{quart}, ³*J* = 8.4 Hz), 120.8 (C_{quart}), 126.6 (CH), 128.4 (CH), 129.6 (d, C_{quart}, ⁴*J* = 2.7 Hz), 134.7 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}), 150.8 (C_{quart}), 152.2 (C_{quart}), 157.7 (d, C_{quart}, ¹*J* = 238.2 Hz), 159.3 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 390 (22), 389 ([M]⁺, 75), 388 (11), 375 ([C₂₄H₂₂FNO₂]⁺, 29), 374 ([C₂₃H₁₈FNO₃]⁺, 100), 332 ([C₂₀H₁₁FNO₃]⁺, 13), 240 ([C₁₆H₁₅FN]⁺, 23), 182 (21), 173 ([C₁₁H₁₁NO]⁺, 36).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1649 (s), 1622 (m), 1584 (w), 1501 (s), 1485 (s), 1456 (s), 1429 (w), 1406 (w), 1383 (m), 1362 (w), 1341 (w), 1315 (m), 1298 (m), 1277 (w), 1256 (s), 1204 (s), 1177 (m), 1146 (w), 1113 (w), 1059 (w), 1036 (s), 1007 (m), 968 (w), 924 (m), 899 (m), 860 (s), 839 (w), 810 (s), 779 (w), 725 (w), 716 (w), 687 (w), 656 (m), 638 (w), 617 (s).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₄H₂₀FNO₃+H]⁺: ber. 390.1500; gef. 390.1505.

HPLC (Aceton): 99 % (6.8 min).

2-Fluor-5-phenyl-[1,3]dioxol[4,5-j]phenanthridin-6(5H)-on (24c)**RK325**C₂₀H₁₂FNO₃

[333.32]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV15**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **24c** mit einer Ausbeute von 68 % (113 mg, 0.339 mmol) in Form eines dunkelroten Feststoffes erhalten.

Smp.: 320 °C.

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.09.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): 6.28 (s, 2 H), 6.51 (dd, ³*J* = 9.2 Hz, ⁴*J* = 5.0 Hz, 1 H), 7.22 (ddd, ³*J* = 9.3 Hz, 7.9 Hz, ⁴*J* = 2.9 Hz, 1 H), 7.35-7.41 (m, 2 H), 7.54-7.60 (m, 1 H), 7.61-7.69 (m, 3 H), 8.18 (s, 1 H), 8.34 (dd, ³*J* = 10.5 Hz, ⁴*J* = 2.9 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ 102.1 (CH), 102.6 (CH₂), 105.6 (CH), 108.9 (d, C_{quart}, ³*J* = 7.6 Hz), 109.5 (d, CH, ²*J* = 24.3 Hz), 117.6 (d, CH, ³*J* = 7.0 Hz), 121.1 (C_{quart}), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 129.8 (d, CH, ²*J* = 27.7 Hz), 130.1 (CH), 131.1 (d, C_{quart}, ⁴*J* = 3.7 Hz), 138.2 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 148.9 (C_{quart}), 152.5 (C_{quart}), 159.5 (d, C_{quart}, ¹*J* = 238.2 Hz).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 334 (15), 333 (69), 332 ([M]⁺, 100), 274 ([C₁₈H₁₂NO₂]⁺, 23), 246 ([C₁₄H₁₃FNO₂]⁺, 26), 245 ([C₁₄H₁₂FNO₂]⁺, 11), 182 ([C₁₂H₅FN]⁺, 14), 138 (13), 123 ([C₇H₇O₂]⁺, 21).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1647 (s), 1626 (w), 1611 (w), 1582 (w), 1562 (w), 1504 (m), 1485 (s), 1452 (m), 1423 (m), 1381 (m), 1342 (w), 1315 (m), 1302 (m), 1287 (w), 1269 (w), 1254 (m), 1240 (m), 1196 (m), 1177 (m), 1140 (w), 1119 (w), 1105 (w), 1076 (w), 1061 (w), 1038 (s), 1003 (m), 991 (w), 968 (w), 937 (s), 887 (w), 852 (s), 812 (m), 793 (w), 779 (w), 758 (s), 727 (w), 712 (w), 696 (s), 654 (s), 625 (s), 602 (s).

HR-MS (ESI) (*m/z*) für [C₂₀H₁₂FNO₃+H]⁺: ber. 334.0874; gef. 334.0855.

HPLC (Acetonitril): 99 % (5.2 min).

4.22 Synthese von *N*-Alkylphenanthridinonen **25** und *N*-Alkylcrinasiadinen **26**

4.22.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AV16) und experimentelle Daten^[237]

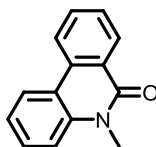
In einem sekurierten Schlenkrohr mit magnetischem Rührstäbchen wurden 2-Iodanilin **1** (0.500 mmol, 1.00 Äq.), (Hetero)arylboronsäure (**2**) (107 mg, 0.550 mmol, 1.10 Äq.), Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) (14.0 mg, 25.0 μ mol, 5.00 mol%), Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (15.0 mg, 50.0 μ mol, 10.0 mol%) und Cäsiumcarbonat (570 mg, 1.75 mmol, 3.50 Äq.) vorgelegt und in trockenem 1,4-Dioxan (2.3 mL) und trockenem DMF (1.2 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 15 h lang bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden Alkylhalogenid **4** (1.50 mmol, 3.00 Äq.) im Stickstoffgegenstrom zugegeben und die Suspension 15 h lang bei 20 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan und dest. Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das vorliegende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt und abschließend umkristallisiert.

Tabelle 4-16: Experimentelle Details zur Synthese von *N*-Alkylphenanthridinone **25** und *N*-Alkylcrinasiadinen **26**.

Eintrag	2-Iodanilin 1 [Einwaage]	Arylboronsäure 2 [Einwaage]	Alkylhalogenid 4 [Einwaage]	Ausbeute
1	2-Iodanilin (1e) 110 mg	(2-(Ethoxycarbonyl)-phenyl)boronsäure (2n) 107 mg	Methyljodid (4w) 213 mg	25a 42 mg (40 %)
2	4-Fluor-2-iodanilin (1g) 119 mg	(2-(Ethoxycarbonyl)-phenyl)boronsäure (2n) 107 mg	Methyljodid (4w) 213 mg	25b 51 mg (44 %)
3	2-Iodanilin (1e) 110 mg	(2-(Ethoxycarbonyl)-phenyl)boronsäure (2n) 107 mg	2-(Bromomethyl)benzol (4i) 278 mg	25c 27 mg (17 %)
4	2-Iodanilin (1e) 110 mg	Piperonalboronsäure-pinakolester (2p) 168 mg	Methyljodid (4w) 213 mg	26a 47 mg (37 %)
5	2-Iodanilin (1e) 110 mg	Piperonalboronsäure-pinakolester (2p) 168 mg	2-(Bromomethyl)benzol (4i) 278 mg	26b 12 mg (7 %)

4.22.2 Spektroskopische Daten der *N*-Alkylphenanthridinonen 25 und *N*-Alkylcrinasiadinen 26

5-Methylphenanthridin-6(5*H*)-on (25a)



RK224

C₁₄H₁₁NO

[209.25]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV16**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **25a** mit einer Ausbeute von 40 % (42 mg, 0.201 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

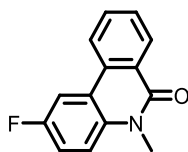
Smp.: 111 °C (Lit.: 108 – 110 °C^[575]).

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 2:1): 0.52.

¹H-NMR (300 MHz, Chloroform-d₁): δ 3.82 (s, 3 H), 7.33 (ddd, ³J = 8.2 Hz, 7.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.42 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.57 (dddd, ³J = 9.9 Hz, 8.6 Hz, 7.1 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2 H), 7.76 (ddd, ³J = 8.4 Hz, 7.2 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 8.25-8.33 (m, 2 H), 8.56 (ddd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 0.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, Chloroform-d₁): δ 30.1 (CH₃), 115.2 (CH), 119.5 (CH), 121.8 (C_{quart}), 122.6 (CH), 123.4 (C_{quart}), 125.8 (C_{quart}), 128.1 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 132.6 (CH), 133.7 (CH), 138.2 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 209 ([M]⁺, 100), 180 ([C₁₃H₁₀N]⁺, 35), 178 ([C₁₃H₈N]⁺, 33), 152 ([C₁₂H₈]⁺, 19).

2-Fluor-5-methylphenanthridin-6(5H)-on (25b)**RK149**C₁₄H₁₀FNO

[227.24]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV16**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **25b** mit einer Ausbeute von 44 % (51 mg, 0.224 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

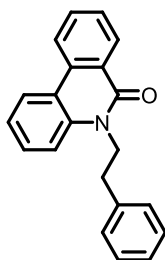
Smp.: 170 – 171 °C (Lit.: 126 – 128 °C^[576]).

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.20.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.72 (s, 3 H), 7.47 (ddd, ³*J* = 9.2 Hz, 8.0 Hz, ⁴*J* = 2.9 Hz, 1 H), 7.60 (dd, ³*J* = 9.2 Hz, 4.8 Hz, 1 H), 7.68 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, 7.1 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.85 (ddd, ³*J* = 8.3 Hz, 7.1 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 8.33 8.38 (m, 2 H), 8.53 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ 30.0 (CH₃), 109.6 (d, CH, ²*J* = 23.9 Hz), 117.0 (d, CH, ²*J* = 23.4 Hz), 117.6 (d, CH, ³*J* = 8.3 Hz), 120.0 (d, C_{quart}, ³*J* = 8.1 Hz), 123.0 (CH), 125.2 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 132.4 (d, C_{quart}, ⁴*J* = 2.9 Hz), 132.8 (CH), 134.3 (C_{quart}), 158.0 (d, C_{quart}, ¹*J* = 238.8 Hz), 160.1 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 227 ([M]⁺, 100), 226 ([C₁₄H₉FNO]⁺, 24), 198 ([C₁₃H₉FN]⁺, 31), 196 ([C₁₃H₇FN]⁺, 31), 170 ([C₁₁H₈NO]⁺, 20).

5-Phenethylphenanthridin-6(5H)-on (25c)**RK321**C₂₁H₁₇NO

[299.37]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV16**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **25c** mit einer Ausbeute von 17 % (27 mg, 0.085 mmol) in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

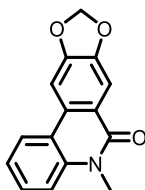
Smp.: 91 °C (Lit.: 81.2 – 82.2 °C^[577]).

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1): 0.29.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.91-3.05 (m, 2 H), 4.46-4.65 (m, 2 H), 7.22-7.27 (m, 1 H), 7.34 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, 6.8 Hz, 2 H), 7.36-7.41 (m, 3 H), 7.63-7.69 (m, 2 H), 7.72 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.87 (ddd, ³*J* = 8.3 Hz, 7.1 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 8.38 (ddd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.5, 0.5 Hz, 1 H), 8.54 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 8.56 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 0.9 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ 33.1 (CH₂), 43.4 (CH₂), 115.5 (CH), 118.6 (CH), 122.5 (CH), 123.9 (CH), 124.8 (C_{quart}), 126.5 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 130.2 (CH), 132.9 (CH), 133.3 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 138.4 (C_{quart}), 138.5 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 299 ([M]⁺, 100), 208 ([C₁₄H₁₀NO]⁺, 14), 196 (16), 195 ([C₁₃H₉NO]⁺, 100), 178 ([C₁₃H₈N]⁺, 75), 152 ([C₁₁H₆N]⁺, 20), 151 (12), 91 ([C₇H₇]⁺, 16), 77 ([C₆H₅]⁺, 12).

5-Methyl-[1,3]dioxol[4,5-j]phenanthridin-6(5H)-on (26a)**RK324**C₁₅H₁₁NO₃

[253.26]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV16**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **26a** mit einer Ausbeute von 37 % (47 mg, 0.186 mmol) in Form eines braunen Feststoffes erhalten.

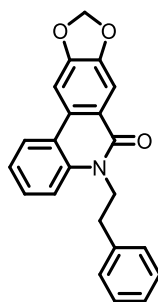
Smp.: 244 °C (Lit.: 243 – 245 °C^[452]).

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.12.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.71 (s, 3 H), 6.23 (s, 2 H), 7.32 (ddd, ³*J* = 8.2 Hz, 6.4 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.53-7.59 (m, 2 H), 7.69 (s, 1 H), 8.07 (s, 1 H), 8.40 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ³*J* = 1.3 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ 29.7 (CH₃), 101.3 (CH), 102.3 (CH₂), 105.6 (CH), 115.4 (CH), 118.5 (C_{quart}), 120.4 (C_{quart}), 122.3 (CH), 123.6 (CH), 129.2 (CH), 130.1 (C_{quart}), 137.0 (C_{quart}), 148.2 (C_{quart}), 152.1 (C_{quart}), 159.7 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 254 (17), 253 ([M]⁺, 100), 252 (14).

5-Phenethyl-[1,3]dioxol[4,5-j]phenanthridin-6(5H)-on (26b)**RK323**C₂₂H₁₇NO₃

[343.38]

Die Synthese erfolgte analog zu **AV16**. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **26b** mit einer Ausbeute von 7 % (12 mg, 0.035 mmol) in Form von beigen Kristallen erhalten.

Smp.: 154 °C (Lit.: 154 – 157 °C^[452]).

R_f(*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1): 0.21.

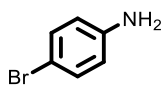
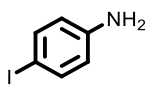
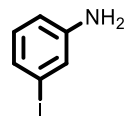
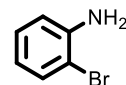
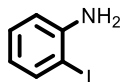
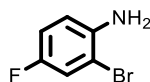
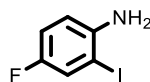
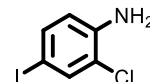
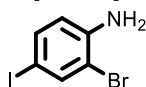
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.90-3.07 (m, 2 H), 4.47-4.60 (m, 2 H), 6.24 (s, 2 H), 7.23-7.27 (m, 1 H), 7.30-7.35 (m, 3 H), 7.36-7.40 (m, 2H), 7.59 (ddd, ³*J* = 8.5 Hz, 7.0 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1 H), 7.68 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H), 7.69 (s, 1 H), 8.08 (s, 1 H), 8.43 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ 33.2 (CH₂), 43.4 (CH₂), 101.3 (CH), 102.3 (CH₂), 105.5 (CH), 115.3 (CH), 118.7 (C_{quart}), 120.3 (C_{quart}), 122.3 (CH), 123.9 (CH), 126.5 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.4 (CH), 130.2 (C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 138.5 (C_{quart}), 148.2 (C_{quart}), 152.3 (C_{quart}), 159.4 (C_{quart}).

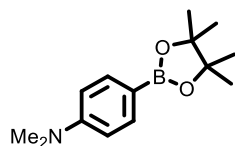
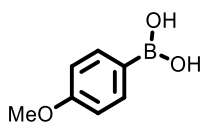
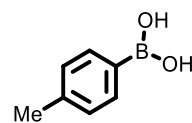
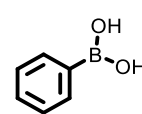
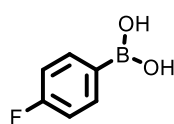
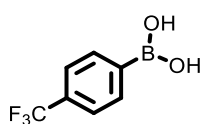
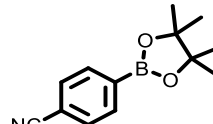
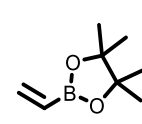
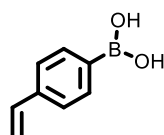
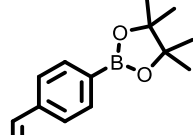
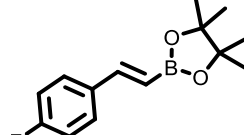
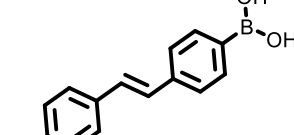
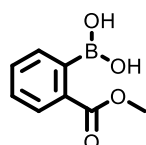
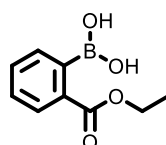
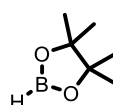
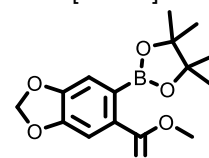
EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 344 (18), 343 ([M]⁺, 47), 252 ([C₁₅H₁₀NO₃]⁺, 24), 240 (17), 239 ([C₁₄H₈NO₃]⁺, 100), 223 (17), 222 ([C₁₄H₈NO₂]⁺, 62), 91 ([C₇H₇]⁺, 14).

5 Molekülverzeichnis

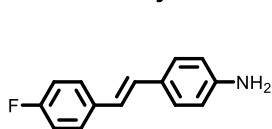
Halogenaniline 1


1a
 C_6H_6BrN
[172.03]

1b
 C_6H_6IN
[219.03]

1c
 C_6H_6IN
[219.03]

1d
 C_6H_6BrN
[172.03]

1e
 C_6H_6IN
[219.03]

1f
 C_6H_5BrIN
[190.02]

1g
 C_6H_5FIN
[237.02]

1h
 C_6H_5ClIN
[253.47]

1i
 C_6H_5BrIN
[297.92]

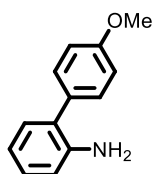
((Hetero)aryl)boronsäure/-ester 2


2a
 $C_{14}H_{22}BNO_2$
[247.15]

2b
 $C_7H_9BO_3$
[151.96]

2c
 $C_7H_9BO_2$
[135.95]

2d
 $C_6H_7BO_2$
[121.93]

2e
 $C_6H_6BF_2O_2$
[139.92]

2f
 $C_7H_6BF_3O_2$
[189.93]

2g
 $C_{13}H_{16}BNO_2$
[229.09]

2h
 $C_8H_{15}BO_2$
[154.02]

2i
 $C_8H_9BO_2$
[147.97]

2j
 $C_{14}H_{19}BO_2$
[230.11]

2k
 $C_{14}H_{18}BFO_2$
[248.10]

2l
 $C_{14}H_{12}BFO_2$
[242.06]

2m
 $C_8H_9BO_4$
[179.97]

2n
 $C_9H_{11}BO_4$
[193.99]

2o
 $C_6H_{13}BO_2$
[127.98]

2p / RK150
 $C_{15}H_{19}BO_6$
[306.12]

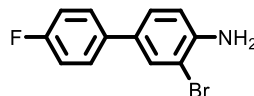
Monoarylammin 3



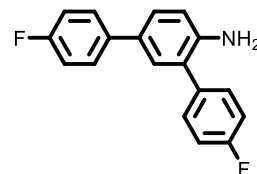
3a
 $C_{14}H_{12}FN$
 [213.26]



3b
 $C_{13}H_{13}NO$
 [199.25]

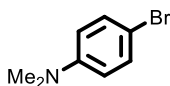


3c
 $C_{12}H_9BrFN$
 [266.11]

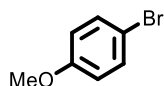


3d
 $C_{18}H_{13}F_2N$
 [281.31]

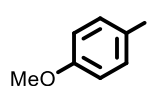
(Hetero)arylhalogenide/Alkylhalogenide 4



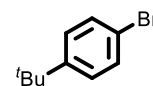
4a
 $C_8H_{10}BrN$
 [200.08]



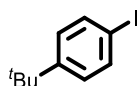
4b
 C_7H_7BrO
 [187.04]



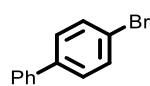
4c
 C_7H_7IO
 [234.04]



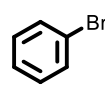
4d
 $C_{10}H_{13}Br$
 [213.12]



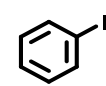
4e
 $C_{10}H_{13}I$
 [260.12]



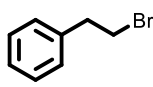
4f
 $C_{12}H_9Br$
 [233.11]



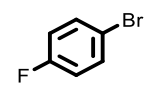
4g
 C_6H_5Br
 [157.01]



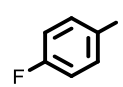
4h
 C_6H_5I
 [204.01]



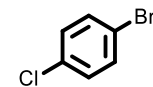
4i
 C_8H_9Br
 [185.06]



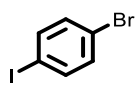
4j
 C_6H_4BrF
 [175.00]



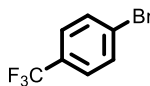
4k
 C_6H_4FI
 [222.00]



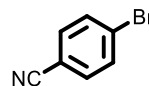
4l
 C_6H_4BrCl
 [191.45]



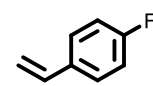
4m
 C_6H_4BrI
 [282.90]



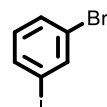
4n
 $C_7H_4BrF_3$
 [225.01]



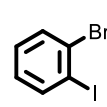
4o
 C_7H_4BrN
 [182.02]



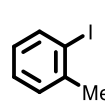
4p
 C_6H_4FI
 [222.00]



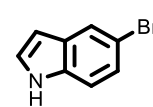
4q
 C_6H_4BrI
 [282.90]



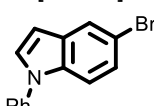
4r
 C_6H_4BrI
 [282.90]



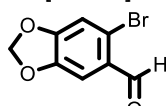
4s
 C_7H_7I
 [218.04]



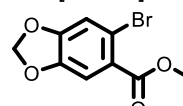
4t
 C_8H_6BrN
 [196.05]



4u
 $C_{14}H_{10}BrN$
 [272.15]



4v / RK139
 $C_8H_5BrO_3$
 [229.03]

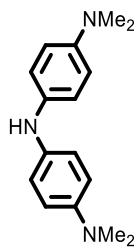


4w / RK148
 $C_9H_7BrO_4$
 [259.06]

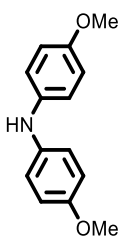


4x
 CH_3I
 [141.94]

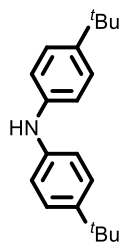
Diarylamine 5



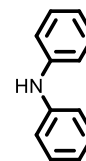
5a
C₁₆H₂₁N₃
[255.37]



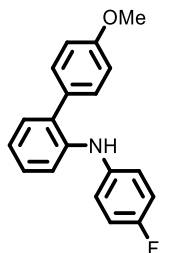
5b
C₁₄H₁₅NO₂
[229.28]



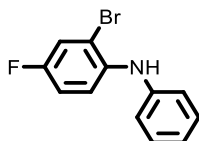
5c
C₂₀H₂₇N
[281.44]



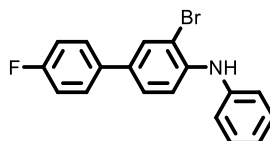
5d
C₁₂H₁₁N
[169.23]



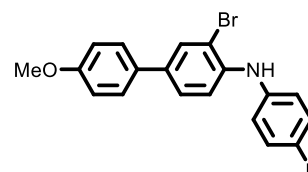
5e
C₁₉H₁₆FNO
[293.34]



5f
C₁₂H₉BrFN
[266.11]

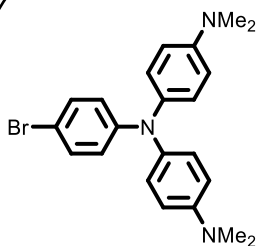


5g
C₁₈H₁₃BrFN
[342.21]

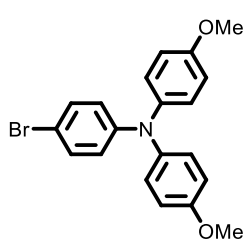


5h
C₁₉H₁₅BrFNO
[372.24]

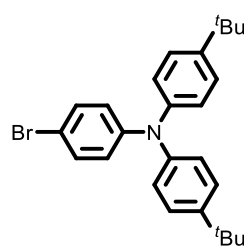
Symmetrisch-N,N-brom-substituierte Triarylamine (sym-Br-TAA) 6



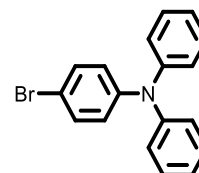
6a / RK272
C₂₂H₂₄BrN₃
[410.36]



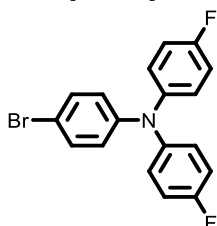
6b / RK255
C₂₀H₁₈BrNO₂
[384.27]



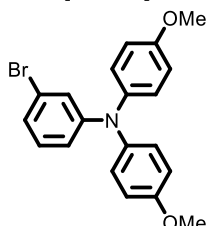
6c / RK262
C₂₆H₃₀BrN
[436.44]



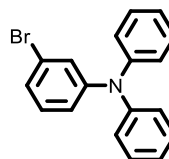
6d / RK254
C₁₈H₁₄BrN
[324.22]



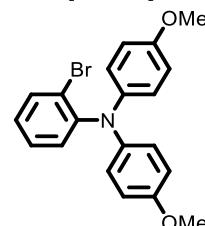
6e / RK250
C₁₈H₁₂BrF₂N
[360.20]



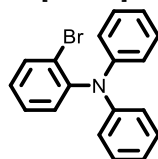
6f / RK281
C₂₀H₁₈BrNO₂
[384.27]



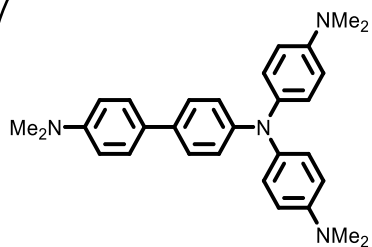
6g / TL4
C₁₈H₁₄BrN
[324.22]



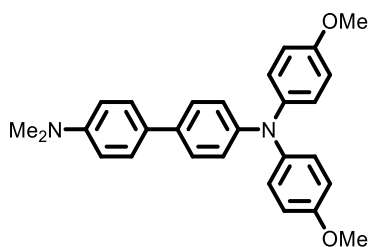
6h / RK260
C₂₀H₁₈BrNO₂
[384.27]



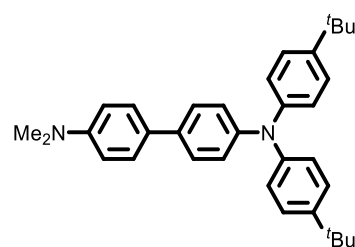
6i / RK245
C₁₈H₁₄BrN
[324.22]

Symmetrisch-*N,N*-*para*-biaryl-substituierte Triarylamine (*sym-p*-bTAA) 7


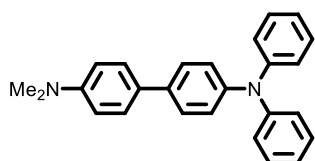
7a / RK187
 $C_{30}H_{34}N_4$
 [450.63]



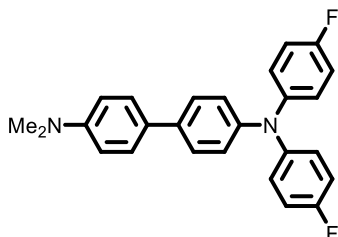
7b / RK169
 $C_{28}H_{28}N_2O_2$
 [424.54]



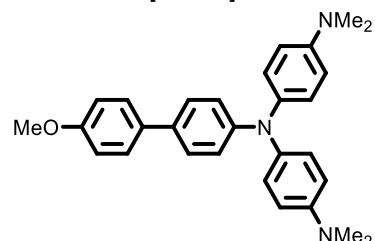
7c / RK201
 $C_{34}H_{40}N_2$
 [476.71]



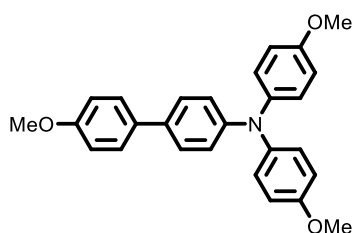
7d / RK168
 $C_{26}H_{24}N_2$
 [364.49]



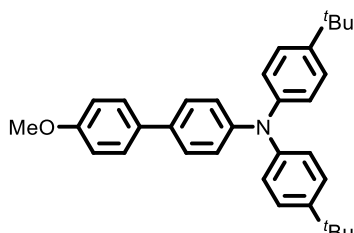
7e / RK193
 $C_{26}H_{22}F_2N_2$
 [400.47]



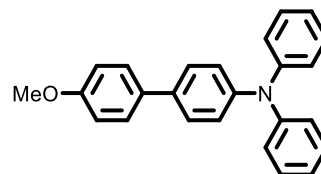
7f / RK93
 $C_{29}H_{31}N_3O$
 [437.59]



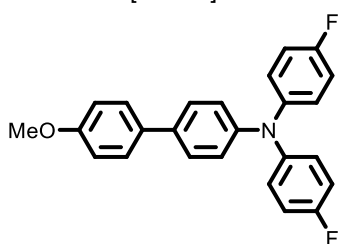
7g / RK68
 $C_{27}H_{25}NO_3$
 [411.50]



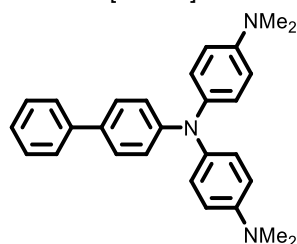
7h / RK85
 $C_{33}H_{37}NO$
 [463.67]



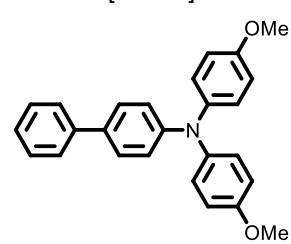
7i / RK71
 $C_{25}H_{21}NO$
 [351.45]



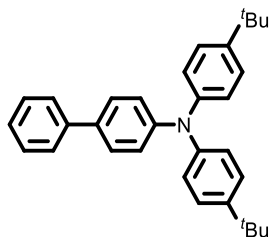
7j / RK66
 $C_{25}H_{19}F_2NO$
 [387.43]



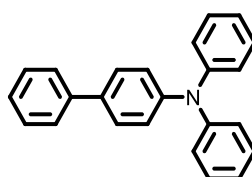
7k / RK167
 $C_{28}H_{29}N_3$
 [407.56]



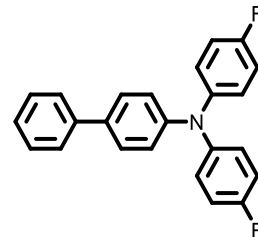
7l / RK166
 $C_{26}H_{23}NO_2$
 [381.48]



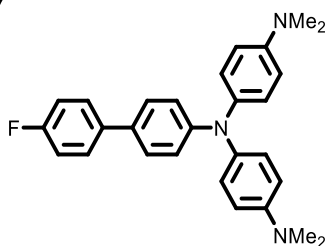
7m / RK198
 $C_{32}H_{35}N$
 [433.64]



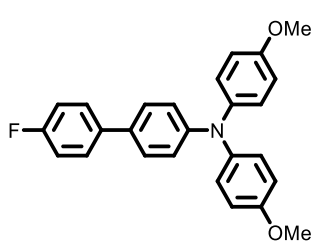
7n / RK164
 $C_{24}H_{19}N$
 [321.42]



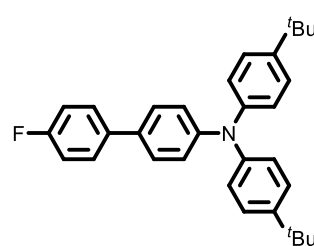
7o / RK190
 $C_{24}H_{17}F_2N$
 [357.40]

Symmetrisch-*N,N*-*para*-biaryl-substituierte Triarylamine (*sym-p*-bTAA) 7 (Fortsetzung)


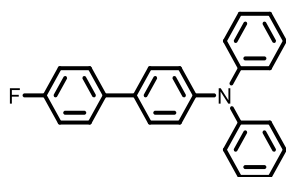
7p / RK197
 $C_{28}H_{28}FN_3$
 [425.55]



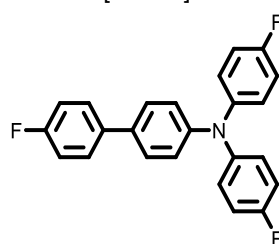
7q / RK191
 $C_{26}H_{22}FNO_2$
 [399.47]



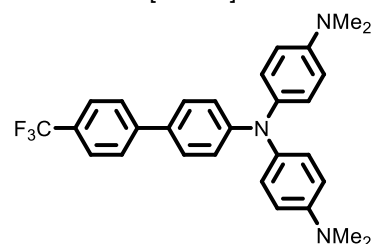
7r / RK199
 $C_{32}H_{34}FN$
 [451.63]



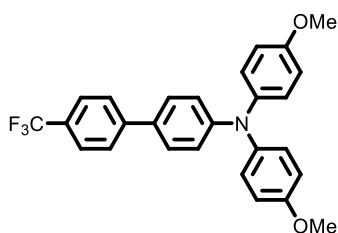
7s / RK195
 $C_{24}H_{18}FN$
 [339.41]



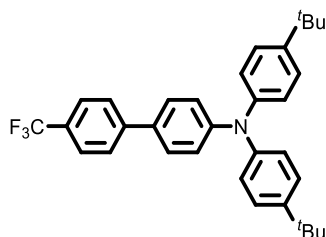
7t / RK196
 $C_{24}H_{16}F_3N$
 [375.39]



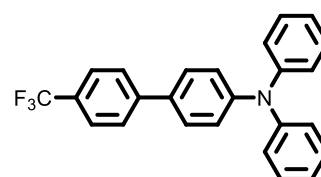
7u / RK162
 $C_{29}H_{28}F_3N_3$
 [475.56]



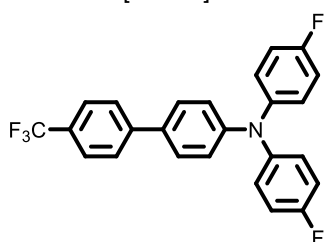
7v / RK96
 $C_{27}H_{22}F_3NO_2$
 [449.47]



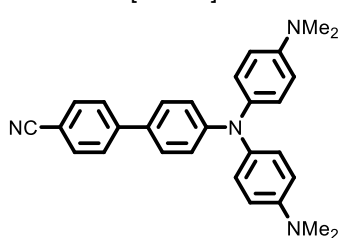
7w / RK200
 $C_{33}H_{34}F_3N$
 [501.64]



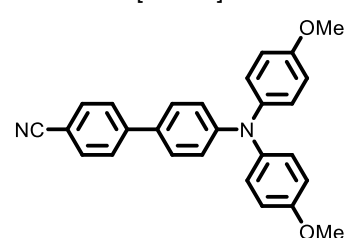
7x / RK165
 $C_{25}H_{18}F_3N$
 [389.42]



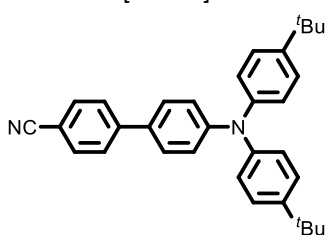
7y / RK192
 $C_{25}H_{16}F_5N$
 [425.40]



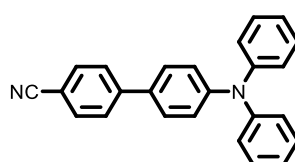
7z / RK273
 $C_{29}H_{28}N_3$
 [432.57]



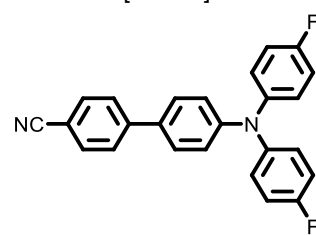
7aa / RK258
 $C_{27}H_{22}N_2O_2$
 [406.49]



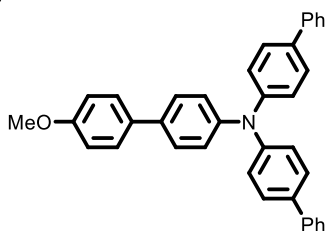
7ab / RK264
 $C_{33}H_{34}N_2$
 [458.27]



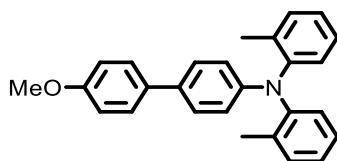
7ac / RK257
 $C_{25}H_{18}N_2$
 [346.43]



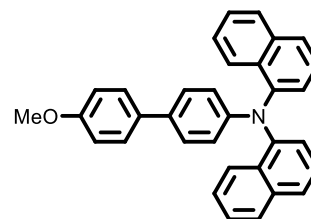
7ad / RK252
 $C_{25}H_{16}F_2N_2$
 [382.41]

Symmetrisch-*N,N*-*para*-biaryl-substituierte Triarylamine (*sym-p*-bTAA) 7 (Fortsetzung)


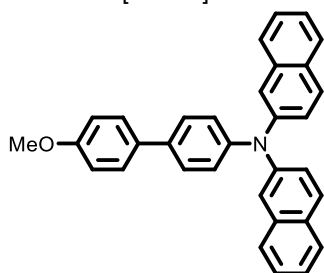
7ae / RK173
 $C_{37}H_{29}NO$
 [503.65]



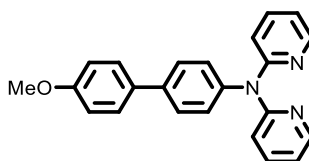
7af / RK74
 $C_{27}H_{25}NO$
 [379.50]



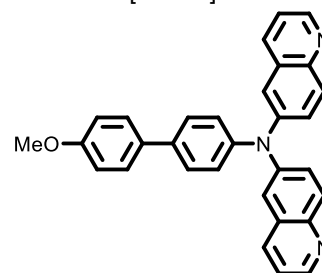
7ag / RK88
 $C_{33}H_{25}NO$
 [451.57]



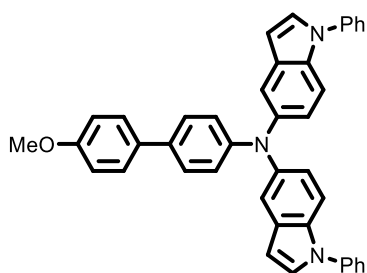
7ah / RK89
 $C_{33}H_{25}NO$
 [451.57]



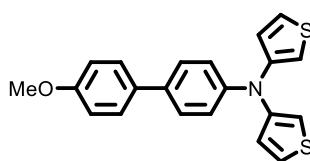
7ai / RK72
 $C_{23}H_{19}N_3O$
 [353.43]



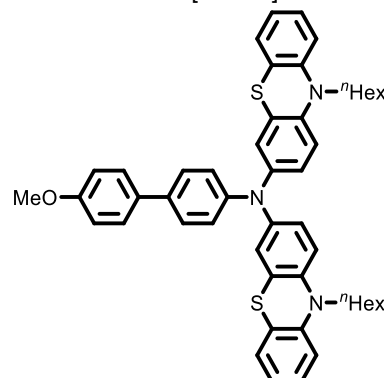
7aj / RK103
 $C_{31}H_{23}N_3O$
 [453.55]



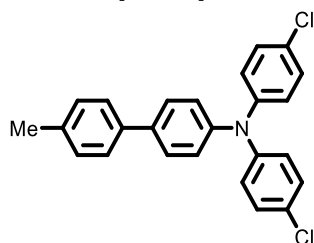
7ak / RK105
 $C_{41}H_{31}N_3O$
 [581.72]



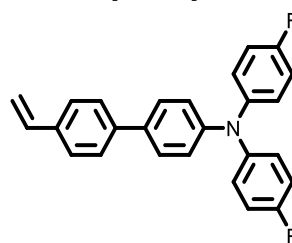
7al / RK75
 $C_{21}H_{17}NOS_2$
 [363.49]



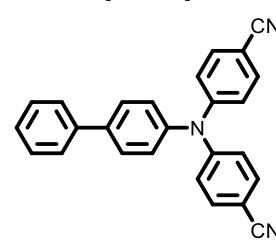
7am / RK111
 $C_{49}H_{51}N_3OS_2$
 [762.09]



7an / RK267
 $C_{25}H_{19}Cl_2N$
 [404.33]

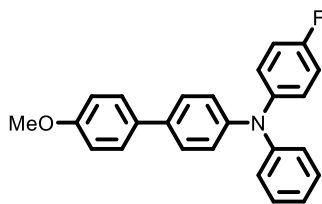


7ao / RK180
 $C_{26}H_{19}F_2N$
 [383.44]

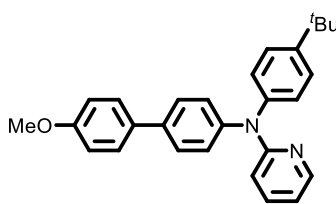


7a
 $C_{26}H_{17}N_3$
 [371.44]

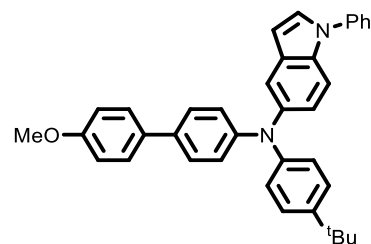
Unsymmetrisch-*N,N*-*para*-biaryl-substituierte Triarylamine (*unsym-p*-bTAA) 8



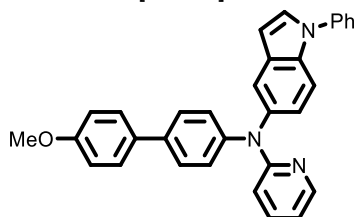
8a / RK84
 $C_{25}H_{20}FNO$
 [369.44]



8b / RK117
 $C_{28}H_{28}N_2O$
 [408.55]

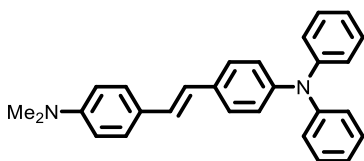


8c / RK125
 $C_{37}H_{34}N_2O$
 [522.69]

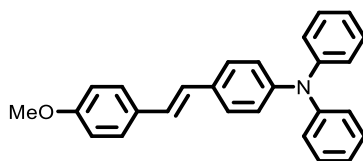


8d / RK122
 $C_{32}H_{25}N_3O$
 [467.57]

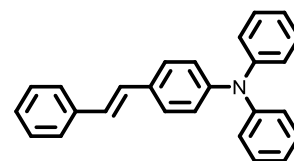
Symmetrisch-*N,N*-*para*-styryl-substituierte Triarylamine (*sym-p*-sTAA) 9



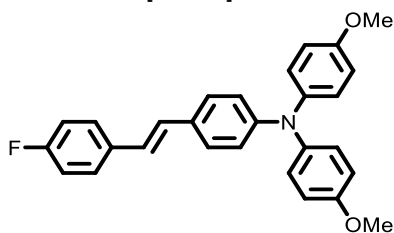
9a / RK290
 $C_{28}H_{26}N_2$
 [390.53]



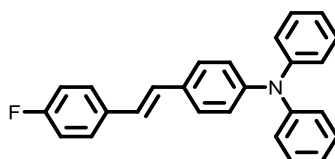
9b / RK285
 $C_{27}H_{23}NO$
 [377.49]



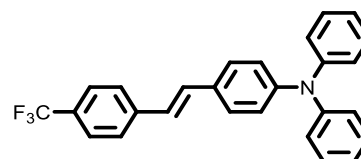
9c / RK284
 $C_{26}H_{21}N$
 [347.46]



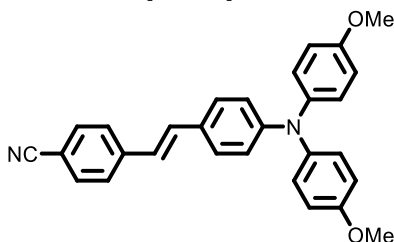
9d / RK279
 $C_{28}H_{24}FNO_2$
 [425.50]



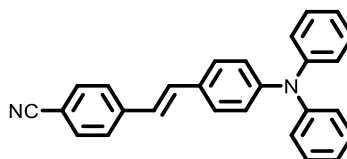
9e / RK283
 $C_{26}H_{20}FN$
 [365.45]



9f / RK287
 $C_{27}H_{20}F_3N$
 [415.46]

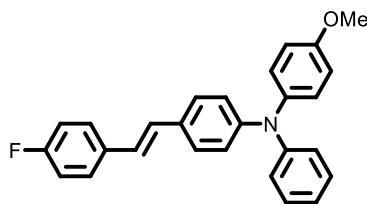


9g / RK289
 $C_{29}H_{24}N_2O_2$
 [432.52]



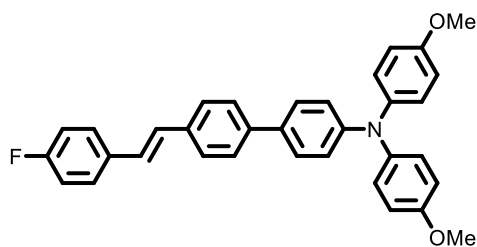
9h / RK288
 $C_{27}H_{20}N_2$
 [372.47]

Unsymmetrisch-*N,N*-*para*-styryl-substituierte Triarylamine (*unsym-p-sTAA*) 10

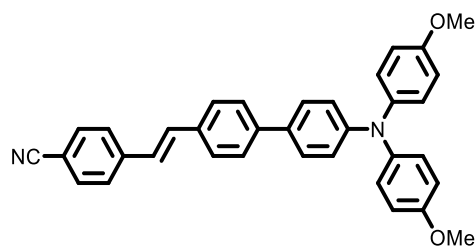


10a / RK291
 $C_{27}H_{22}FNO$
 [395.48]

Symmetrisch-*N,N*-*para*-styryl-biaryl-substituierte Triarylamine (*sym-p-sbTAA*) 11

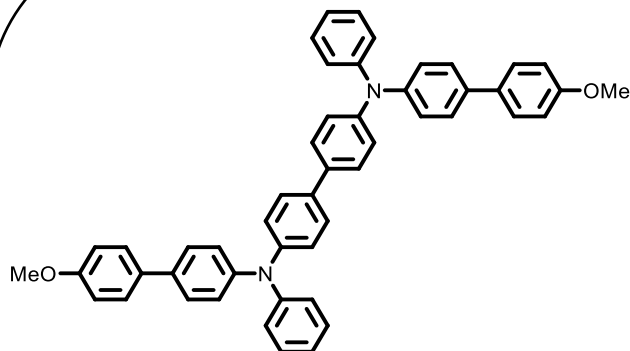


11a / RK296
 $C_{34}H_{28}FNO_2$
 [501.60]

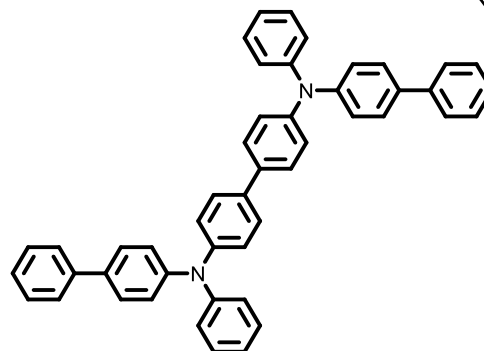


11b / RK297
 $C_{35}H_{28}N_2O_2$
 [508.62]

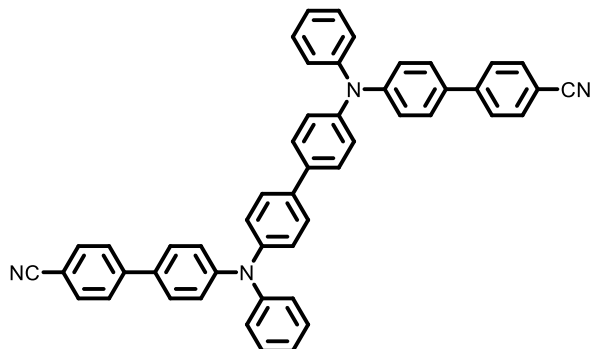
Symmetrisch-*N,N*-*para*-biaryl-substituierte Triarylamindimere (*sym-p-(bTAA)*)₂ 12



12a / RK302
 $C_{50}H_{40}N_2O_2$
 [700.88]

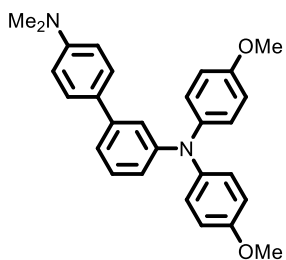


12b / RK309
 $C_{48}H_{36}N_2$
 [640.83]

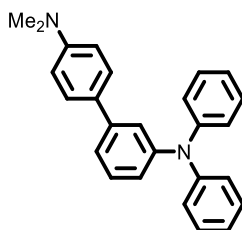


12c / RK307
 $C_{50}H_{34}N_4$
 [690.85]

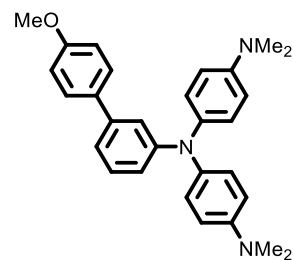
Symmetrisch-*N,N*-meta-biaryl-substituierte Triarylamine (*sym-m*-bTAA) 13



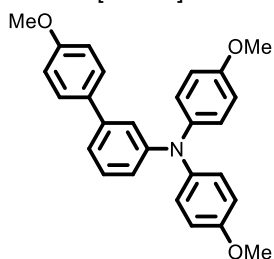
13a / TL27
C₂₈H₂₈N₂O₂
[424.54]



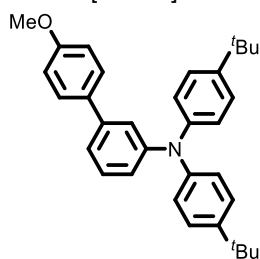
13b / TL13
C₂₆H₂₄N₂
[364.49]



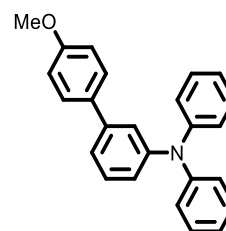
13c / TL25
C₂₉H₃₁N₃O
[437.59]



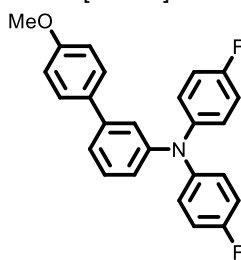
13d / TL18
C₂₇H₂₅NO₃
[411.50]



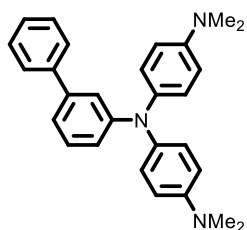
13e / TL22
C₃₃H₃₇NO
[463.67]



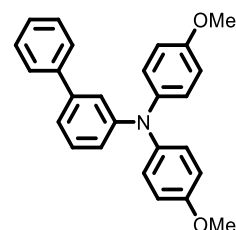
13f / TL6
C₂₅H₂₁NO
[351.45]



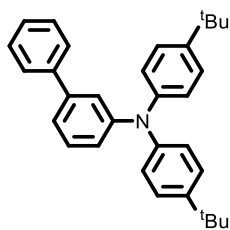
13g / RK205
C₂₅H₁₉F₂NO
[387.43]



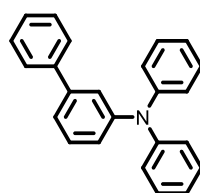
13h / TL11
C₂₈H₂₉N₃
[407.56]



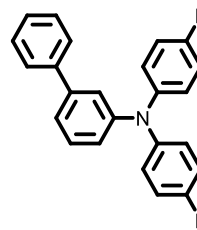
13i / TL10
C₂₆H₂₃NO₂
[381.48]



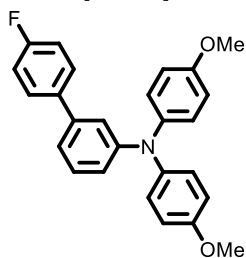
13j / TL8
C₃₂H₃₅N
[433.64]



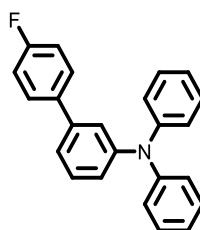
13k / TL5
C₂₄H₁₉N
[321.42]



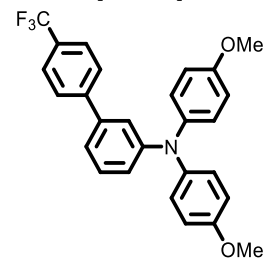
13l / TL9
C₂₄H₁₇F₂N
[357.40]



13m / TL19
C₂₆H₂₂FNO₂
[399.47]

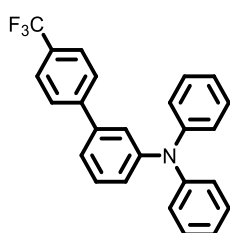


13n / TL7
C₂₄H₁₈FN
[339.41]

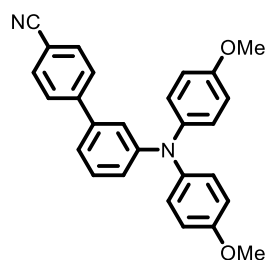


13o / TL20
C₂₇H₂₂F₃NO₂
[449.47]

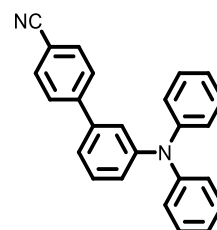
Symmetrisch-*N,N*-meta-biaryl-substituierte Triarylamine (*sym-m*-bTAA) 13 (Fortsetzung)



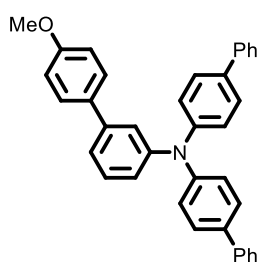
13p / RK231
 $C_{25}H_{18}F_3N$
 [389.42]



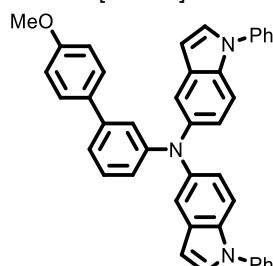
13q / RK282
 $C_{27}H_{22}N_2O_2$
 [406.49]



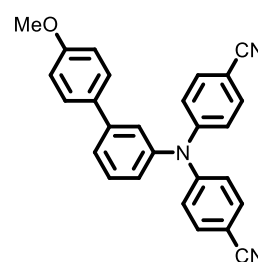
13r / TL14
 $C_{25}H_{18}N_2$
 [346.43]



13s / TL15
 $C_{37}H_{29}NO$
 [503.65]

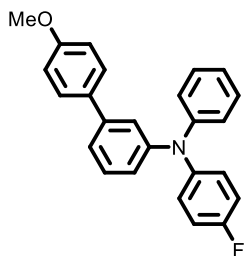


13t / TL16
 $C_{41}H_{31}N_3O$
 [581.72]

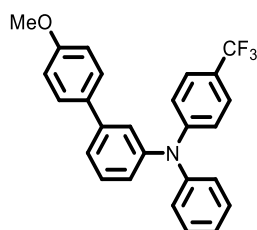


13a
 $C_{27}H_{19}N_3O$
 [401.47]

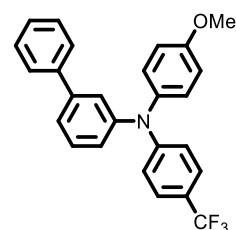
Unsymmetrisch-*N,N*-meta-biaryl-substituierte Triarylamine (*unsym-m*-bTAA) 14



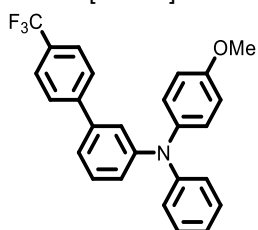
14a / RK207
 $C_{25}H_{20}FNO$
 [369.44]



14b / TL21
 $C_{26}H_{20}F_3NO$
 [419.45]

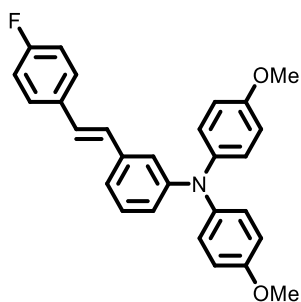


14c / TL23
 $C_{26}H_{20}F_3NO$
 [419.45]

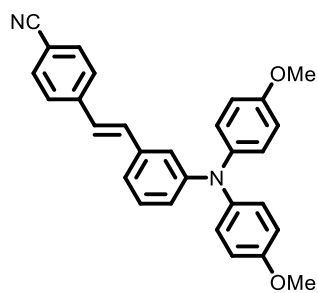


14d / TL24
 $C_{26}H_{20}F_3NO$
 [419.45]

Symmetrisch-*N,N*-*meta*-styryl-substituierte Triarylamine (*sym-m*-sTAA) 15

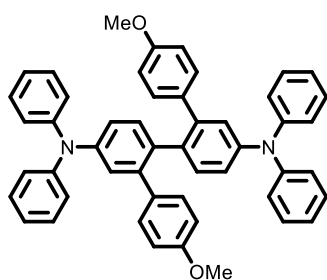


15a / RK293
 $C_{28}H_{24}FNO_2$
 [425.50]

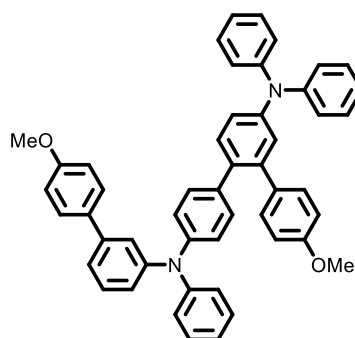


15b / RK295
 $C_{29}H_{24}N_2O_2$
 [432.52]

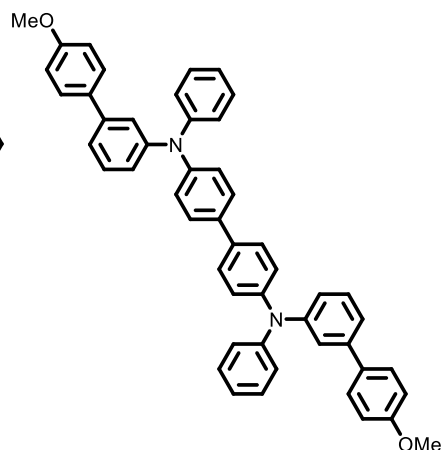
Symmetrisch-*N,N*-*meta*-biaryl-substituierte Triarylamindimere (*sym-m*-(bTAA)₂) 16



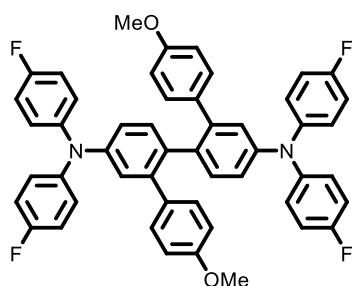
16a / TL28
 $C_{50}H_{40}N_2O_2$
 [700.88]



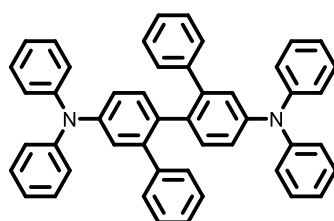
16b / TL28
 $C_{50}H_{40}N_2O_2$
 [700.88]



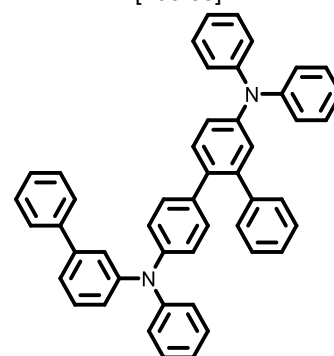
16c / TL28
 $C_{50}H_{40}N_2O_2$
 [700.88]



16d / RK315
 $C_{50}H_{36}F_4N_2O_4$
 [772.84]

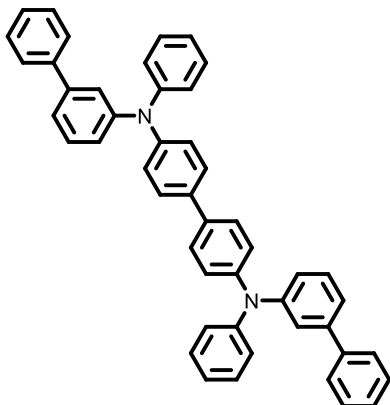


16e / RK311
 $C_{48}H_{36}N_2$
 [640.83]

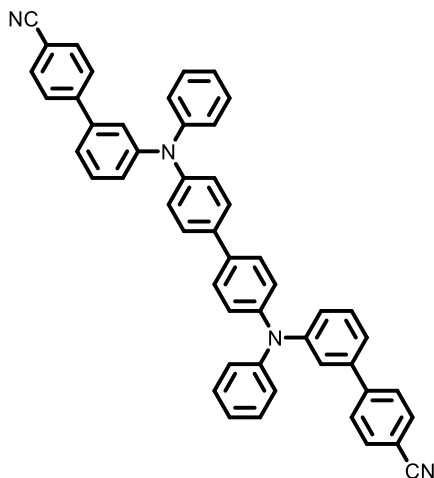


16f / RK311
 $C_{48}H_{36}N_2$
 [640.83]

Symmetrisch-*N,N*-*meta*-biaryl-substituierte Triarylamindimere (*sym-m*-bTAA)₂ 16 (Fortsetzung)

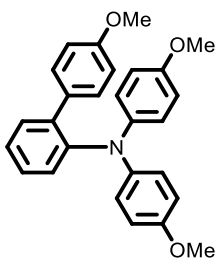


16g / RK311
C₄₈H₃₆N₂
[640.83]

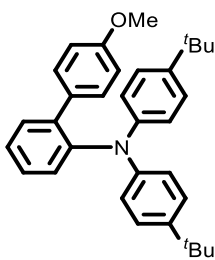


16h / RK310
C₅₀H₃₄N₄
[690.85]

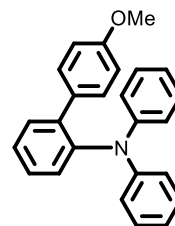
Symmetrisch-*N,N*-*ortho*-biaryl-substituierte Triarylamine (*sym-o*-bTAA) 17



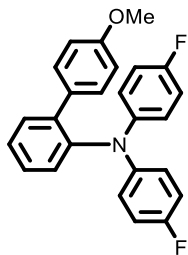
17a / HS3
C₂₇H₂₅NO₃
[411.50]



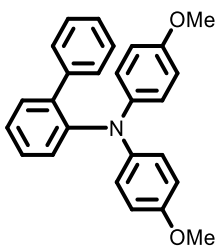
17b / RK228
C₃₃H₃₇NO
[463.67]



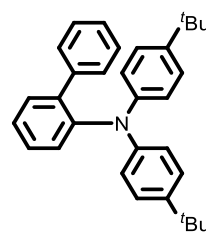
17c / RK154
C₂₅H₂₁NO
[351.45]



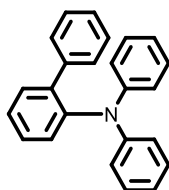
17d / RK151
C₂₅H₁₉F₂NO
[387.43]



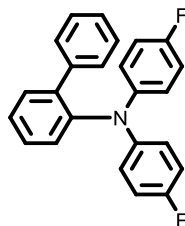
17e / RK268
C₂₆H₂₃NO₂
[381.48]



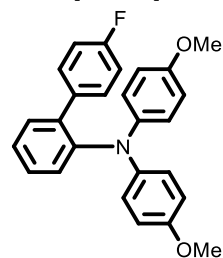
17f / RK216
C₃₂H₃₅N
[433.64]



17g / RK185
C₂₄H₁₉N
[321.42]

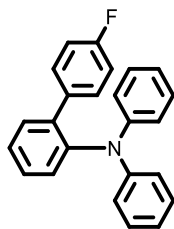


17h / RK217
C₂₄H₁₇F₂N
[357.40]

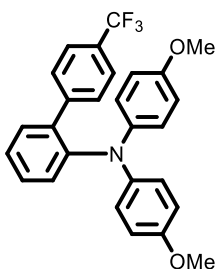


17i / RK229
C₂₆H₂₂FNO₂
[399.47]

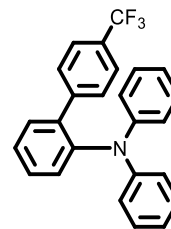
Symmetrisch-*N,N*-ortho-biaryl-substituierte Triarylamine (*sym-o*-bTAA) 17 (Fortsetzung)



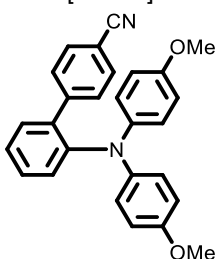
17j / RK230
 $C_{24}H_{18}FN$
 [339.41]



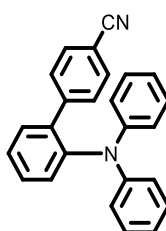
17k / RK270
 $C_{27}H_{22}FNO_2$
 [449.47]



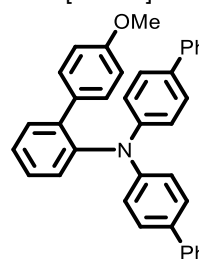
17l / HS29
 $C_{25}H_{18}F_3N$
 [389.42]



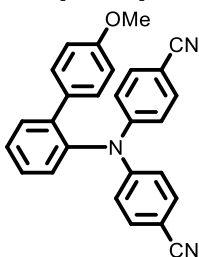
17m / RK261
 $C_{27}H_{22}N_2O_2$
 [406.49]



17n / RK246
 $C_{25}H_{18}N_2$
 [246.43]

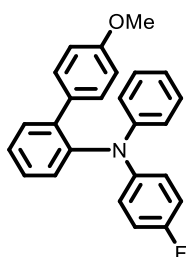


17o / HS14
 $C_{37}H_{29}NO$
 [503.64]

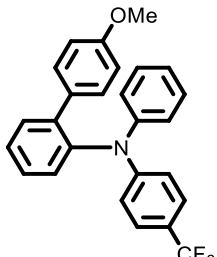


17α
 $C_{27}H_{19}N_3O$
 [401.47]

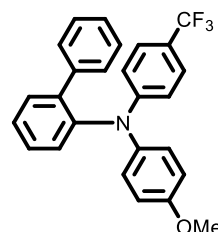
Unsymmetrisch-*N,N*-o-biaryl-substituierte Triarylamine (*unsym-o*-bTAA) 18



18a / RK152
 $C_{25}H_{20}FNO$
 [369.44]

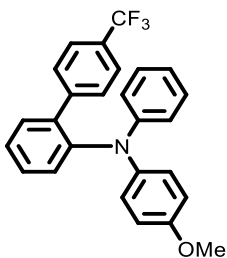


18b / HS23
 $C_{26}H_{20}F_3NO$
 [419.45]

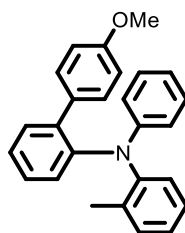


18c / HS24
 $C_{26}H_{20}F_3NO$
 [419.45]

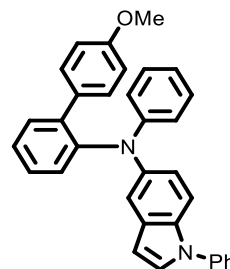
Unsymmetrisch-*N,N*-*o*-biaryl-substituierte Triarylamine (*unsym-o*-bTAA) 19 (Fortsetzung)



18d / HS18
C₂₆H₂₀F₃NO
[419.45]

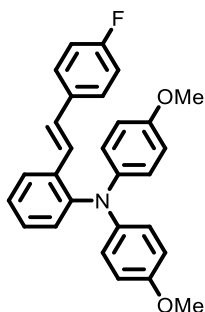


18e / HS30
C₂₆H₂₃NO
[365.48]

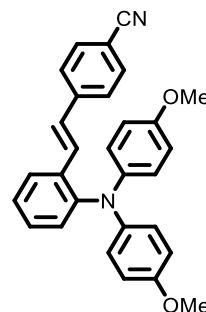


18f / HS35
C₃₃H₂₆N₂O
[466.58]

Symmetrisch-*N,N*-*ortho*-styryl-substituierte Triarylamine (*sym-o*-sTAA)

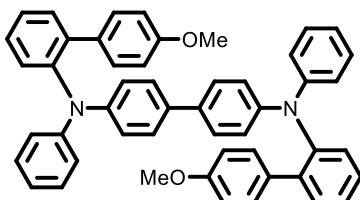


19a / RK301
C₂₈H₂₄FNO₂
[425.50]

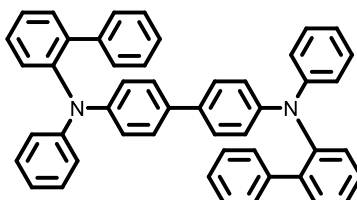


19b / RK294
C₂₉H₂₄N₂O₂
[432.52]

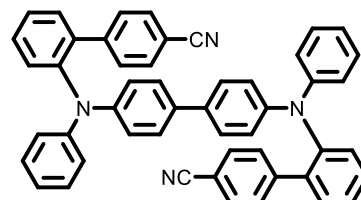
Symmetrisch-*N,N*-*ortho*-biaryl-substituierte Triarylamindimere (*sym-o*-(bTAA)₂) 20



20a / RK300
C₅₀H₄₀N₂O₂
[700.88]

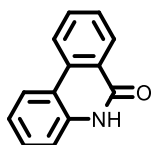


20b / RK305
C₄₈H₃₆N₂
[640.83]

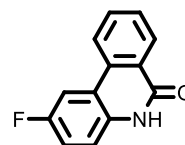


20c / RK304
C₅₀H₃₄N₄
[690.85]

Phenanthridin-6(5*H*)-one 21

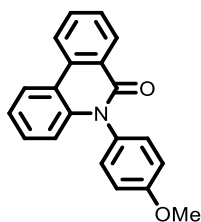


21a / RK115
C₁₃H₉NO
[195.22]

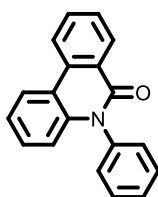


21b / RK133
C₁₃H₈FNO
[213.21]

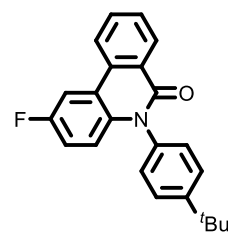
N-Arylphenanthridinone 22



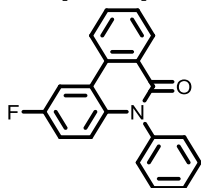
22a / RK113
 $C_{20}H_{15}NO_2$
 [301.35]



22b / RK316
 $C_{19}H_{13}NO$
 [271.32]

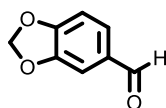


22d / RK303
 $C_{23}H_{20}FNO$
 [345.42]



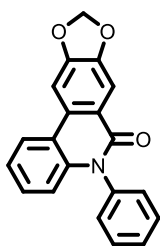
22c / RK314
 $C_{19}H_{12}FNO$
 [289.31]

N-Arylphenanthridinone 23

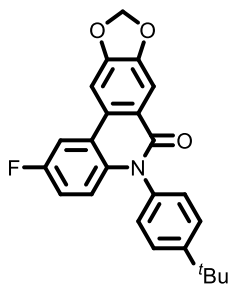


23
 $C_8H_6O_3$
 [150.13]

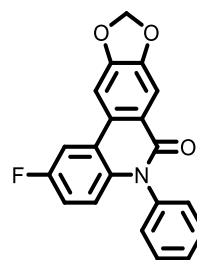
N-Arylcrinasiadine 24



24a / RK326
 $C_{20}H_{13}NO_3$
 [315.33]

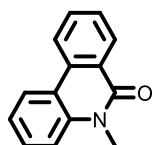


24b / RK327
 $C_{24}H_{20}FNO_3$
 [389.43]

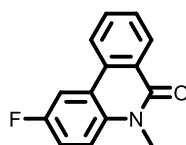


24c / RK325
 $C_{20}H_{12}FNO_3$
 [333.32]

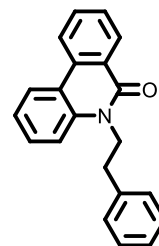
N-Alkylphenanthridinone 25



25a / RK224
 $C_{14}H_{11}NO$
 [209.25]

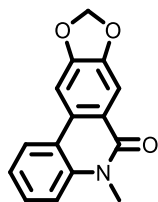


25b / RK149
 $C_{14}H_{10}FNO$
 [227.24]

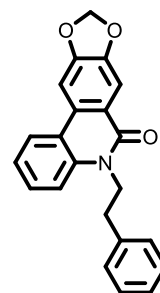


25c / RK321
 $C_{21}H_{17}NO$
 [299.37]

N-Alkylcrinasiadine 26

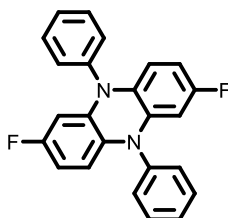


26a / RK324
 $C_{15}H_{11}NO_3$
 [253.26]

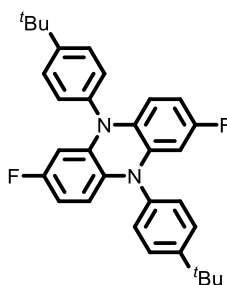


26b / RK323
 $C_{22}H_{17}NO_3$
 [343.38]

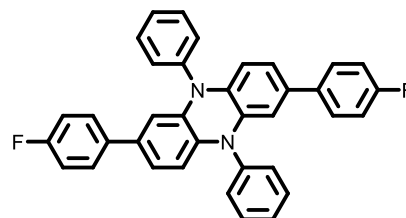
Dihydrophenazine 27



27a
 $C_{24}H_{16}F_2N_2$
 [370.40]

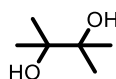


27b
 $C_{32}H_{32}F_2N_2$
 [482.62]



27c
 $C_{36}H_{24}F_2N_2$
 [522.60]

Alkandiole 28



28
 $C_6H_{14}O_2$
 [118.18]

(E)-4-(4-(Dimethylamin)styryl)-N,N-diphenylanilin (9a)



Abbildung 6-3: ¹H-NMR-Spektrum von **9a** (Aceton-d₆, 300 MHz, 293 K).

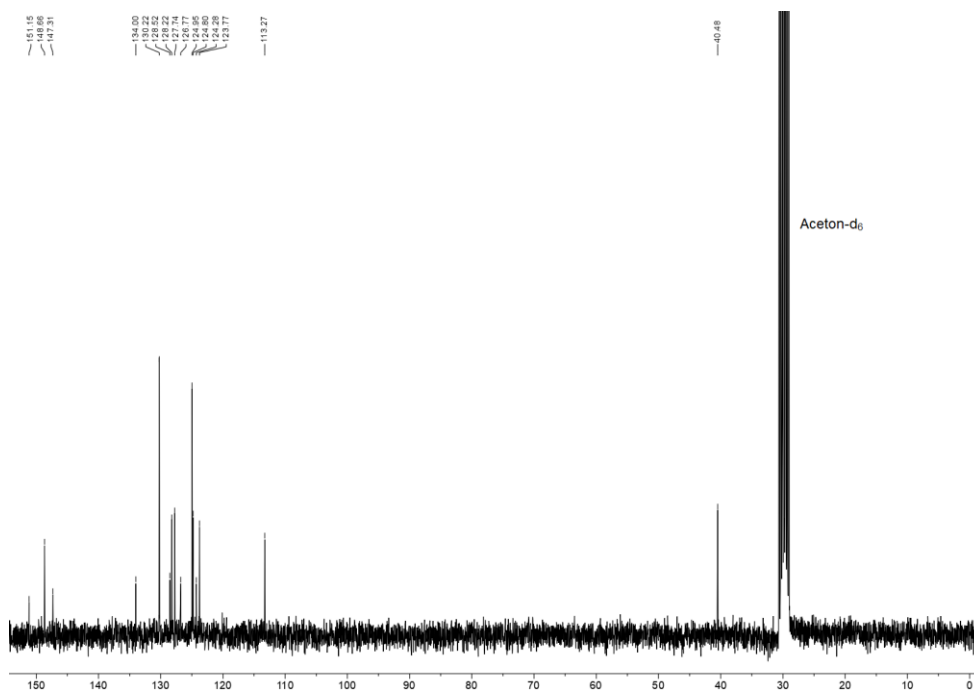


Abbildung 6-4: ¹³C-NMR-Spektrum von **9a** (Aceton-d₆, 75 MHz, 293 K).

(E)-4-(4-Methoxystyryl)-N,N-diphenylanilin (9b)



Abbildung 6-5: ¹H-NMR-Spektrum von **9b** (Aceton-d₆, 300 MHz, 293 K).

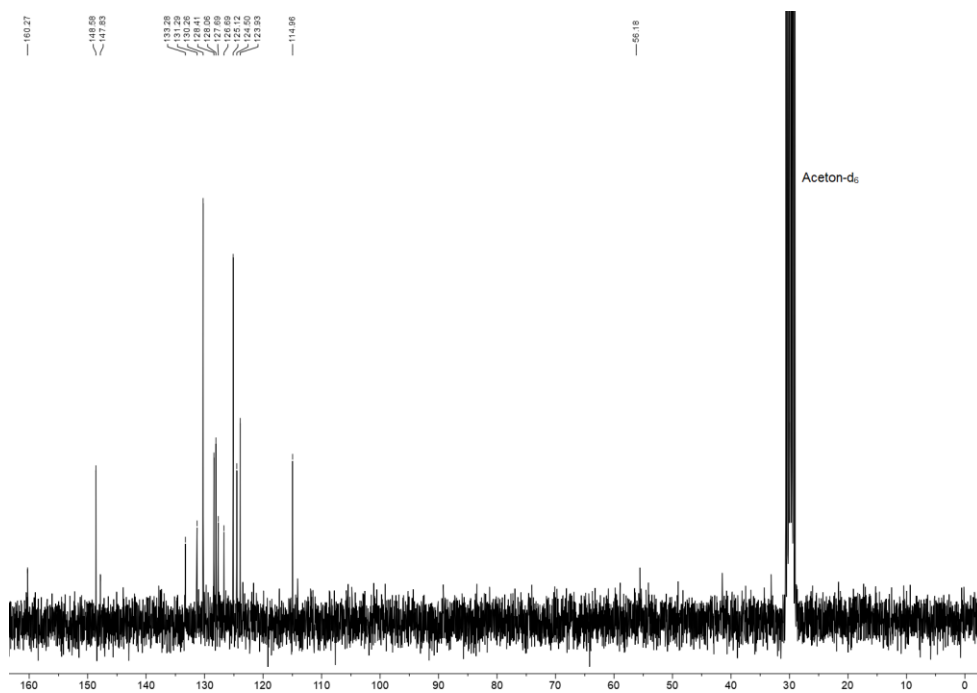


Abbildung 6-6: ¹³C-NMR-Spektrum von **9b** (Aceton-d₆, 75 MHz, 293 K).

(E)-N,N-Diphenyl-4-styrylanilin (9c)



Abbildung 6-7: ¹H-NMR-Spektrum von **9c** (Aceton-d₆, 300 MHz, 293 K).

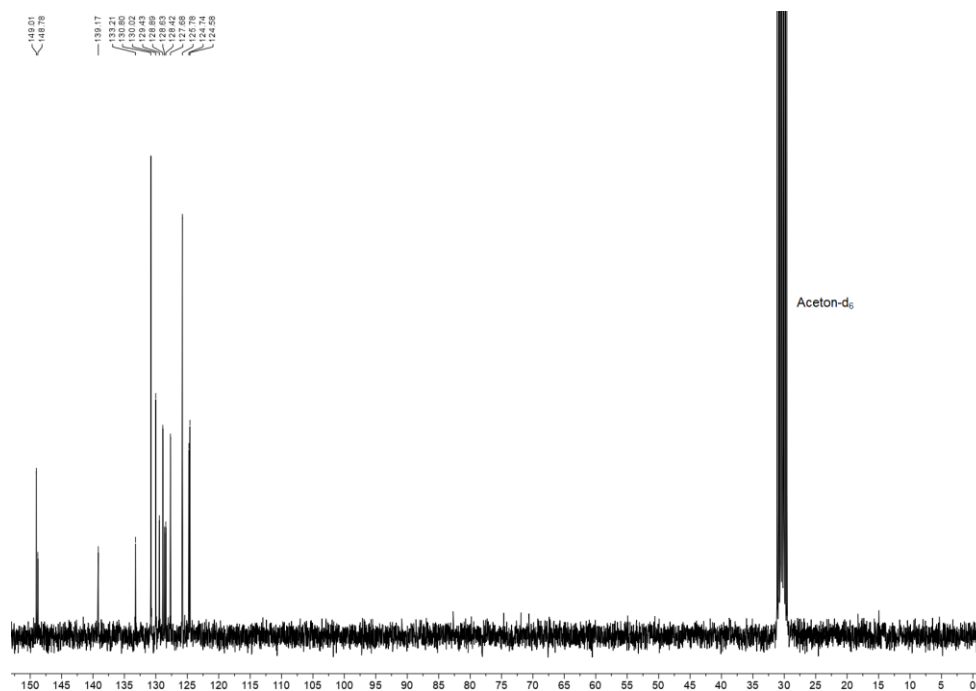


Abbildung 6-8: ¹³C-NMR-Spektrum von **9c** (Aceton-d₆, 75 MHz, 293 K).

(E)-4-(4-Fluorstyryl)-N,N-bis(4-methoxyphenyl)anilin (9d)

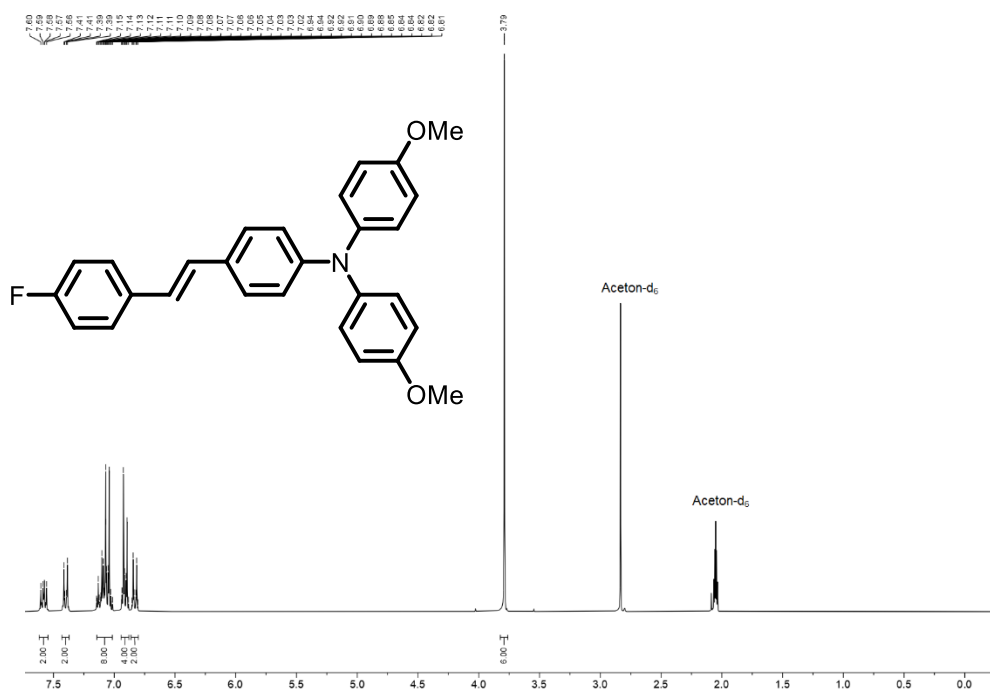


Abbildung 6-9: ¹H-NMR-Spektrum von **9d** (Aceton-d₆, 300 MHz, 293 K).

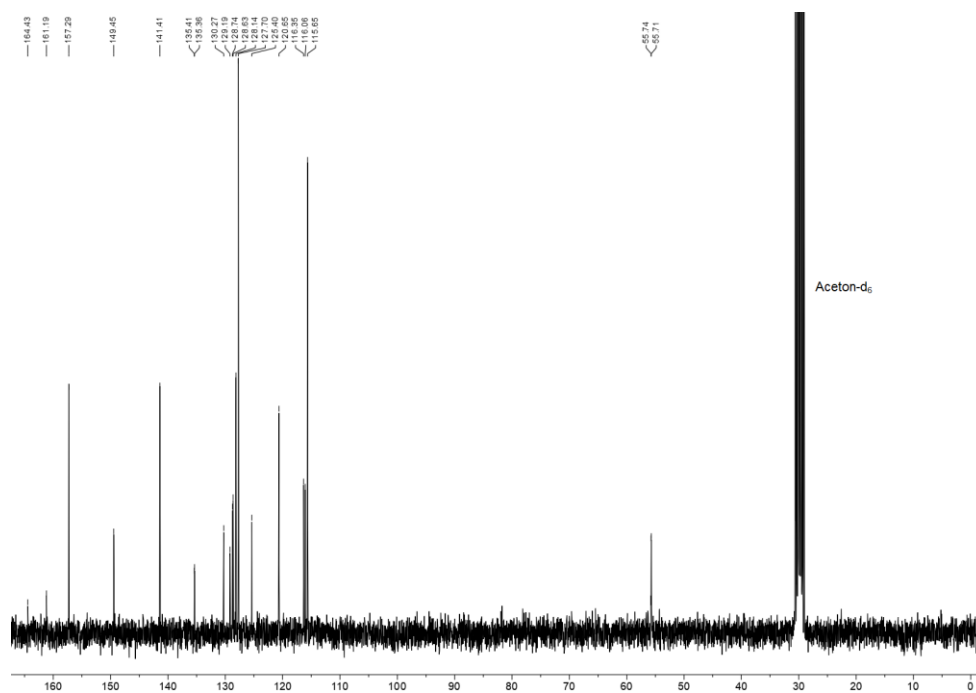


Abbildung 6-10: ¹³C-NMR-Spektrum von **9d** (Aceton-d₆, 75 MHz, 293 K).

(E)-4-(4-Fluorstyryl)-N,N-diphenylanilin (9e)



Abbildung 6-11: ¹H-NMR-Spektrum von **9e** (Aceton-d₆, 600 MHz, 293 K).

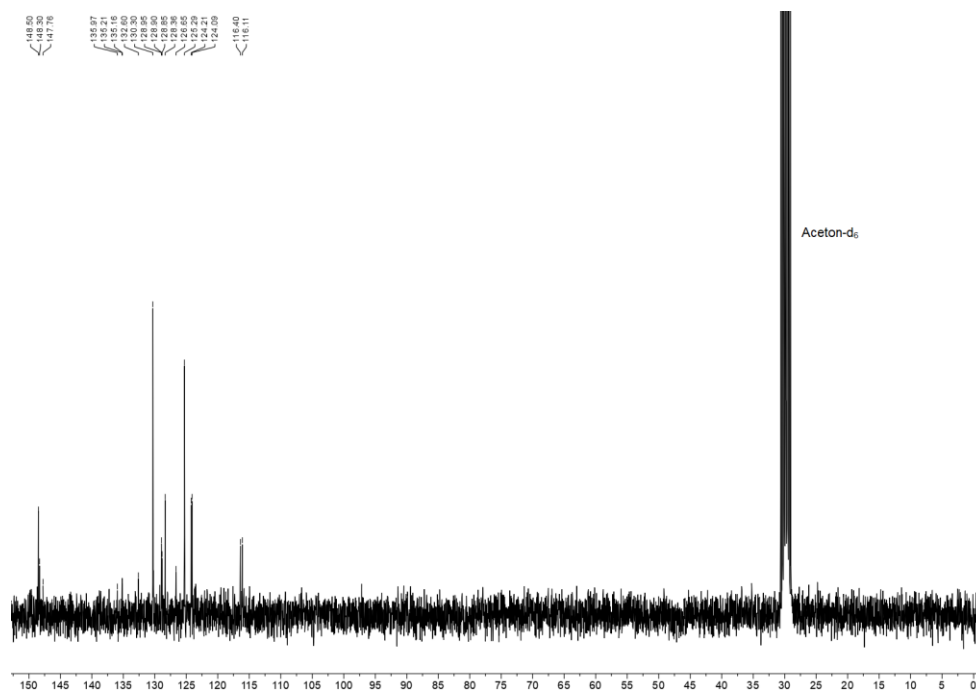


Abbildung 6-12: ¹³C-NMR-Spektrum von **9e** (Aceton-d₆, 150 MHz, 293 K).

(E)-N,N-Diphenyl-4-(4-(trifluormethyl)styryl)anilin (9f)



Abbildung 6-13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9f** (Aceton- d_6 , 300 MHz, 293 K).

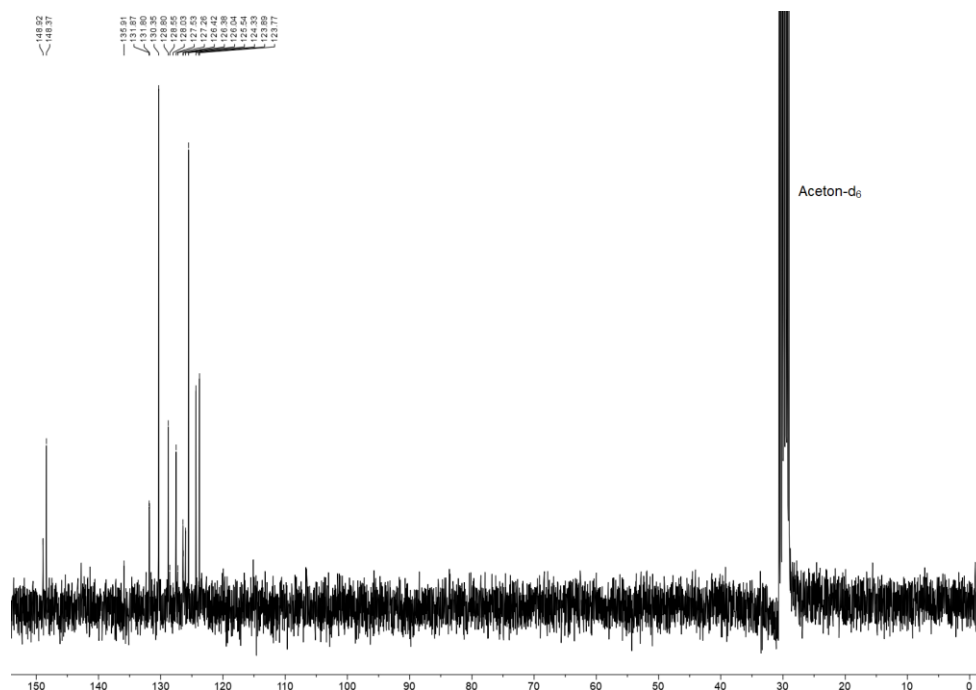
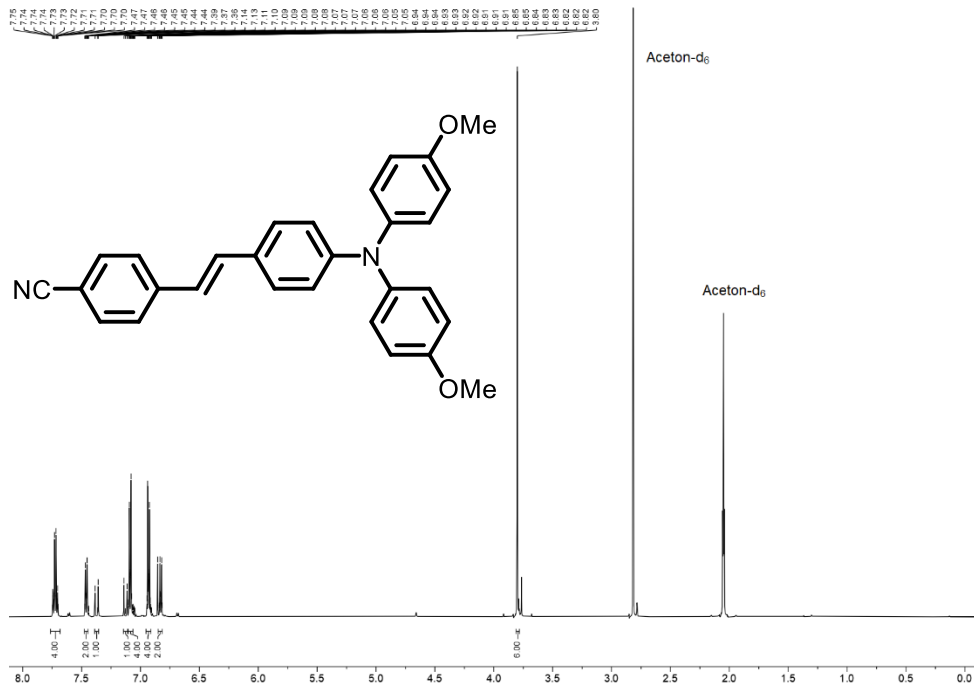


Abbildung 6-14: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **9f** (Aceton- d_6 , 75 MHz, 293 K).

(E)-4-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)styryl)benzonitril (9g)



(E)-4-(4-(Diphenylamin)styryl)benzonitril (9h)

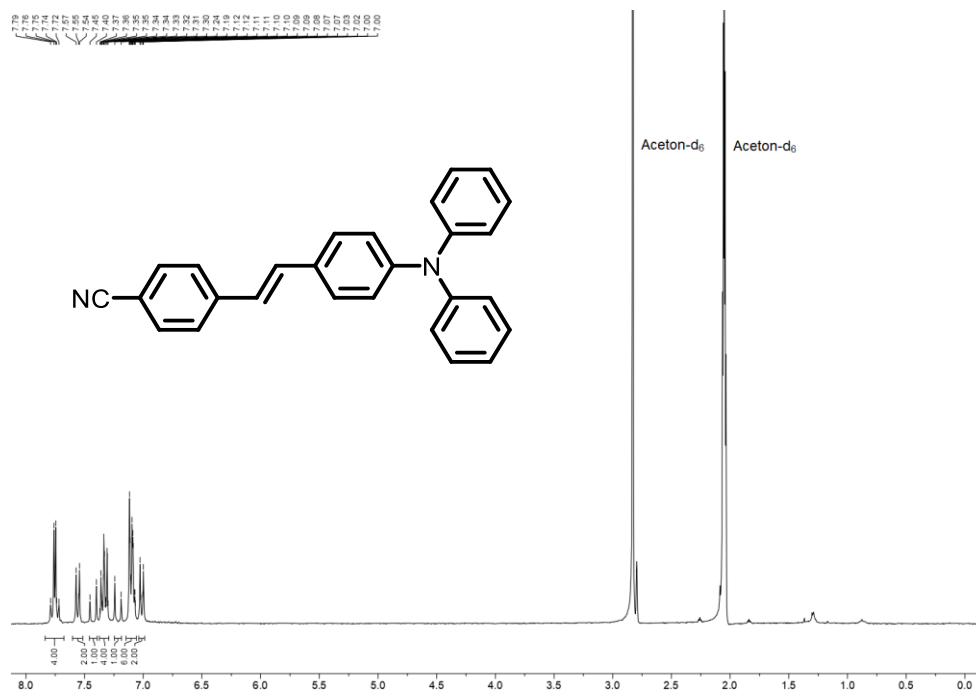


Abbildung 6-17: ¹H-NMR-Spektrum von **9h** (Aceton-d₆, 300 MHz, 293 K).

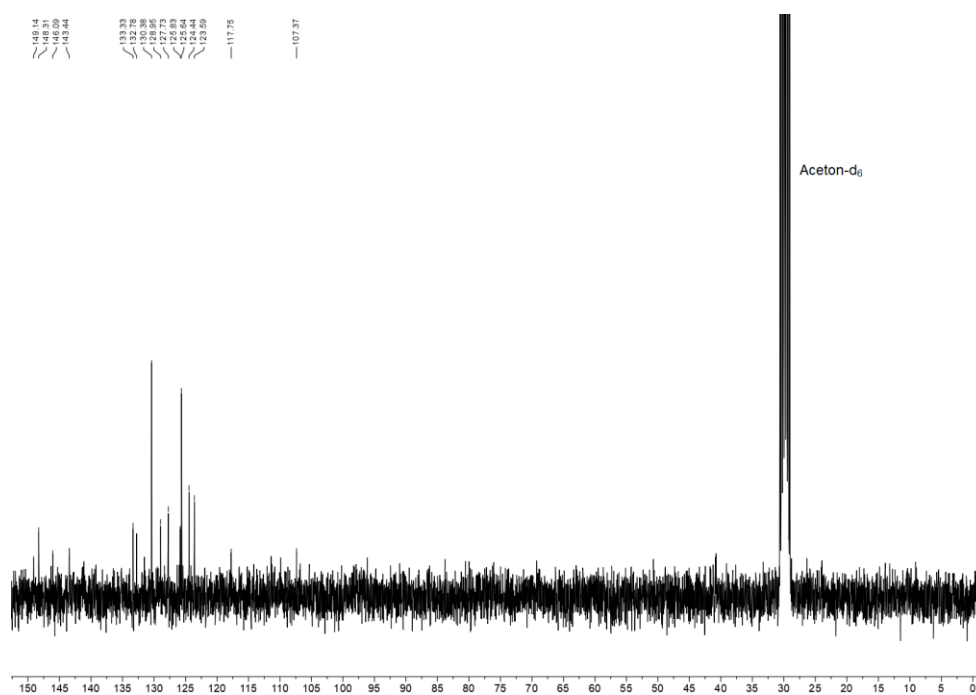


Abbildung 6-18: ¹³C-NMR-Spektrum von **9h** (Aceton-d₆, 75 MHz, 293 K).

(E)-4-(4-Fluorstyryl)-N-(4-methoxyphenyl)-N-phenylanilin (11a)

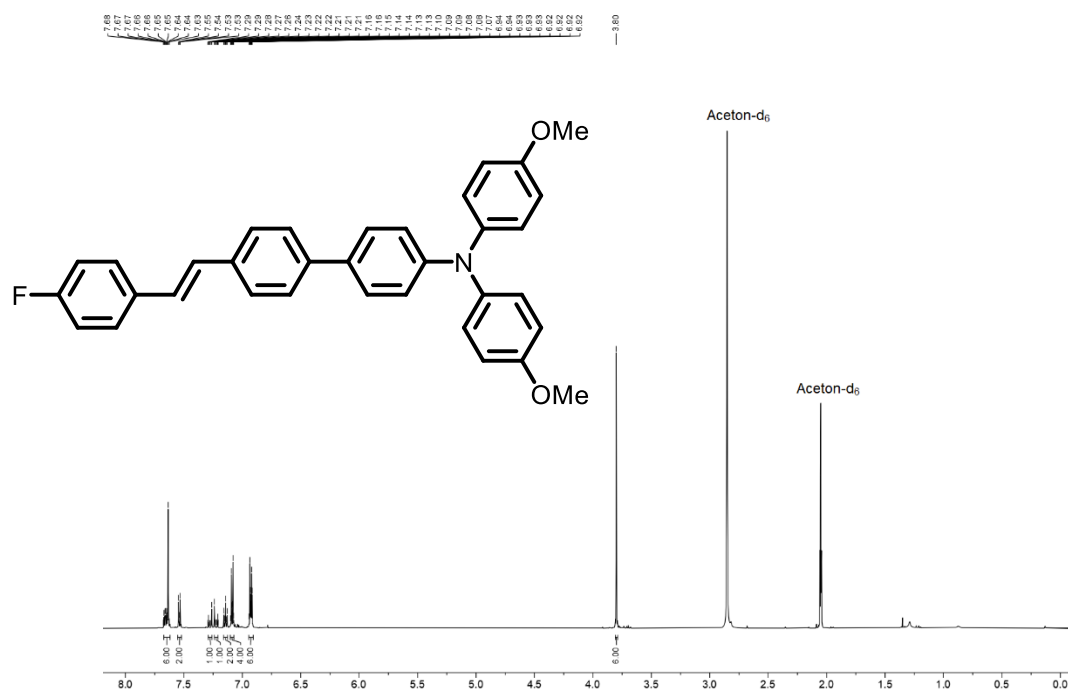


Abbildung 6-21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11a** (Aceton-d_6 , 600 MHz, 293 K).

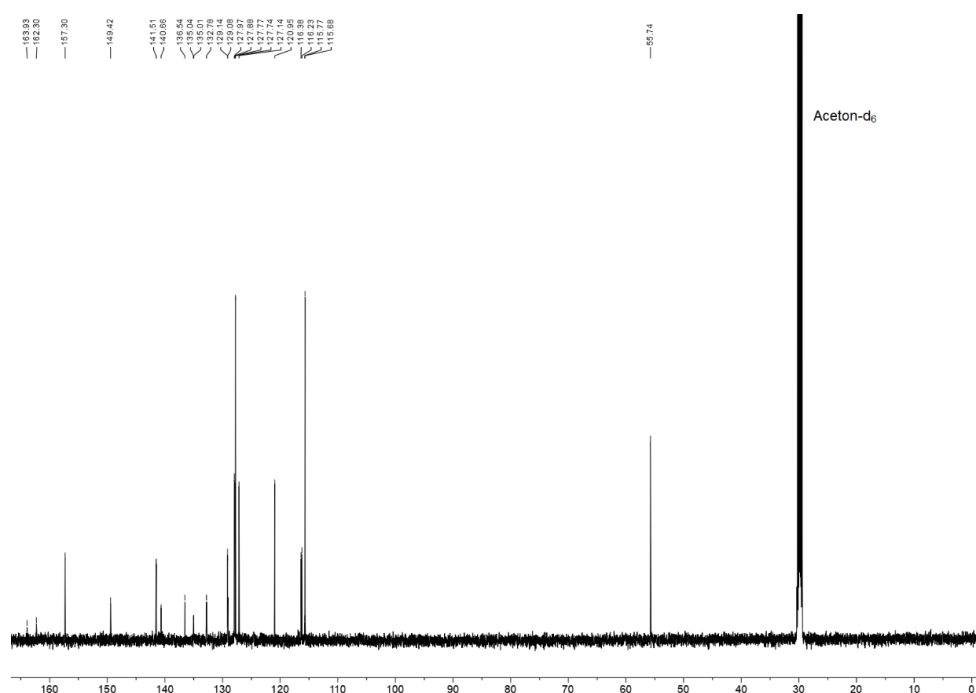


Abbildung 6-22: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **11a** (Aceton-d_6 , 150 MHz, 293 K).

(E)-3-(4-Fluorstyryl)-N,N-bis(4-methoxyphenyl)anilin (15a)

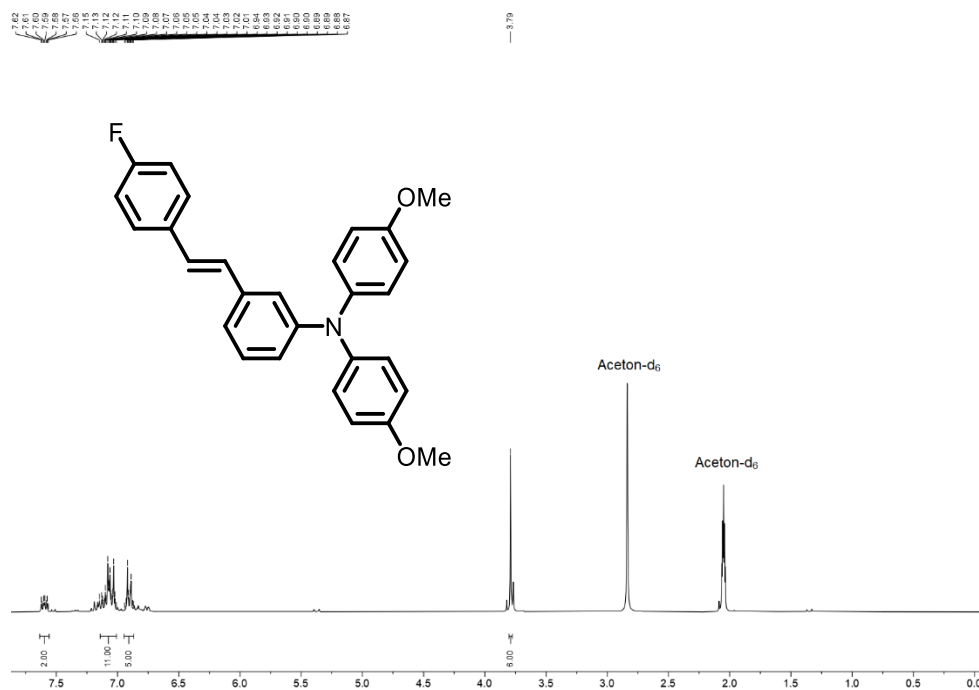


Abbildung 6-25: ¹H-NMR-Spektrum von **15a** (Aceton-d₆, 300 MHz, 293 K).

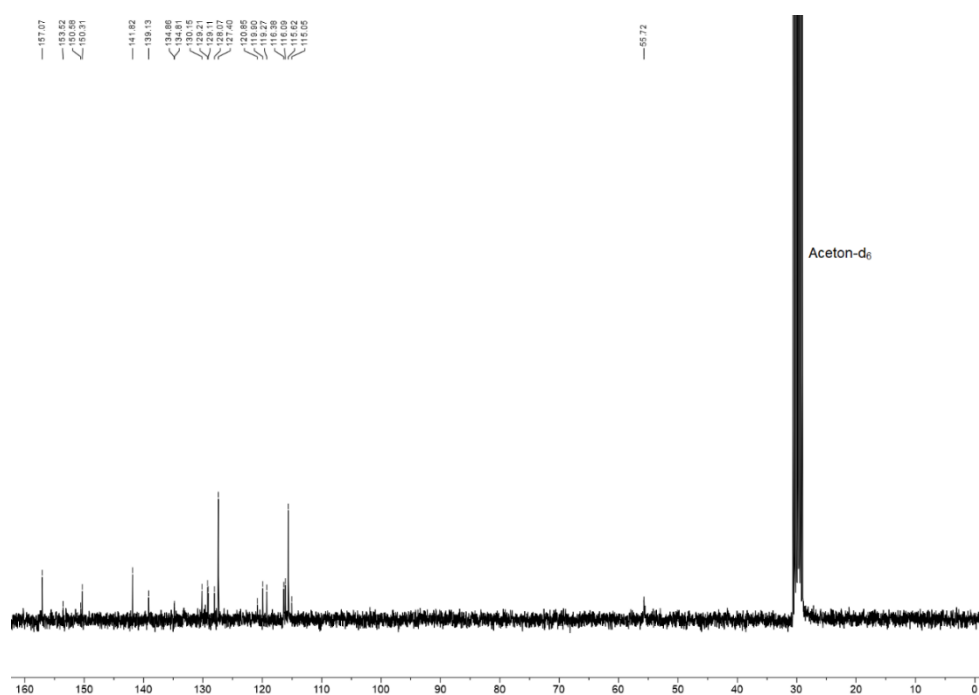


Abbildung 6-26: ¹³C-NMR-Spektrum von **15a** (Aceton-d₆, 75 MHz, 293 K).

(E)-4-(3-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)styryl)benzonitril (15b)

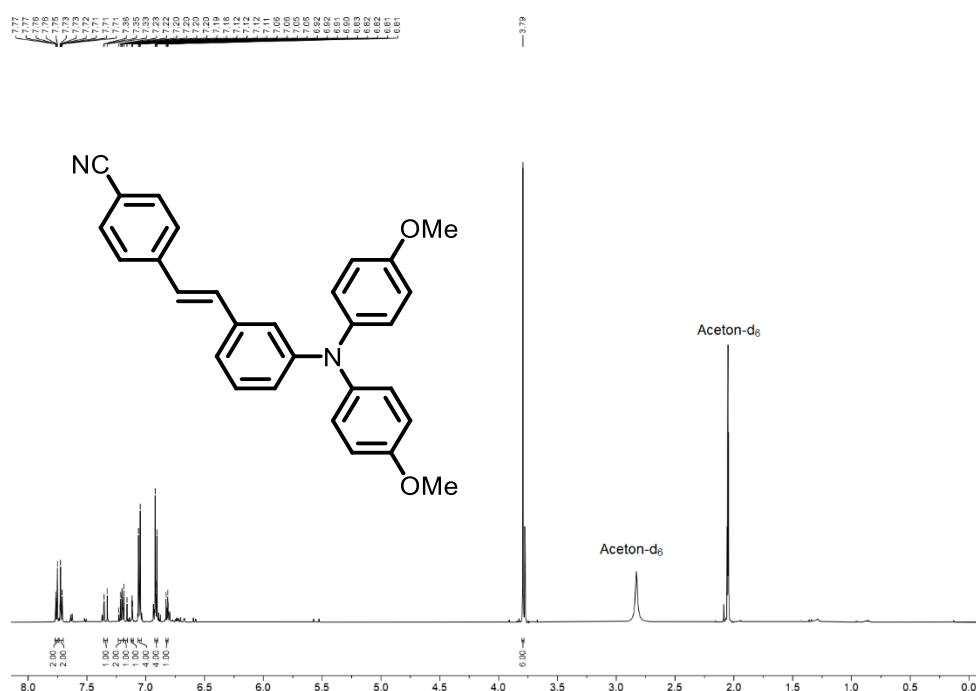


Abbildung 6-27: ¹H-NMR-Spektrum von **15b** (Aceton-d₆, 600 MHz, 293 K).

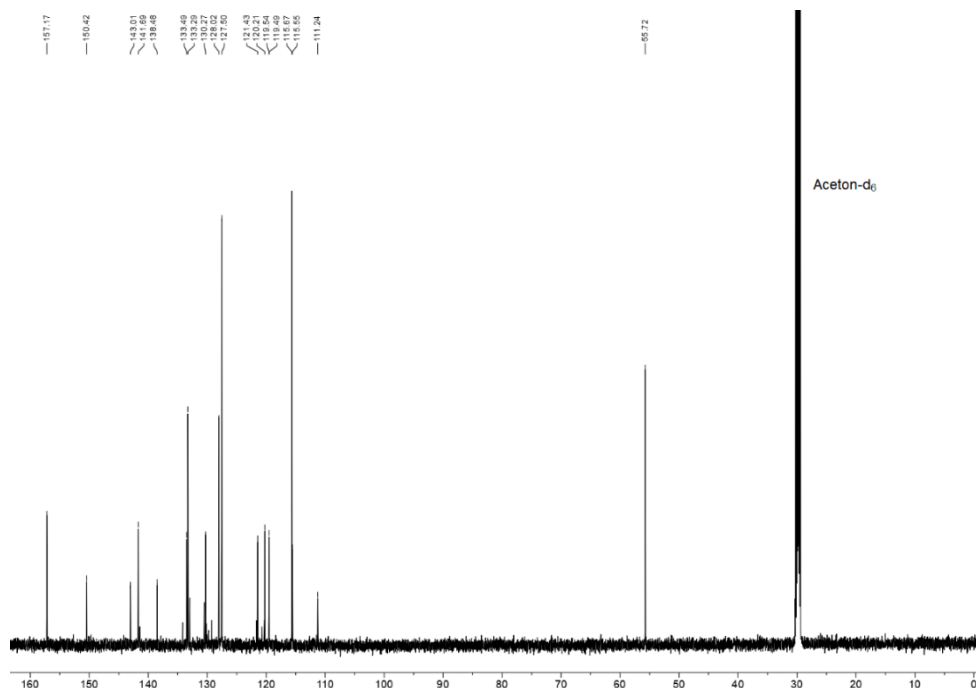


Abbildung 6-28: ¹³C-NMR-Spektrum von **15b** (Aceton-d₆, 150 MHz, 293 K).

6.2 Quantenchemische Berechnungen

Tabelle 6-1: Vergleich von experimentellen und berechneten Absorptions- und Emissionsmaxima unterschiedlicher Funktionale und Basissätze für Verbindungen **7n**.

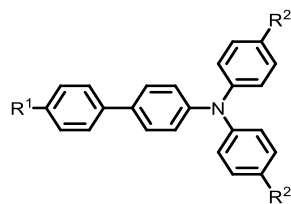
Eintrag	Funktional	Basissatz	Absorption			Emission	
			Wellenlänge [nm] Exp. Daten: 238 nm, 320 nm	Oszillatorstärke	Dominanter Beitrag	Wellenlänge [nm] Exp. Daten: 404 nm	Dominanter Beitrag
1	B3LYP	6-31G	240	0.7874	HOMO → LUMO (66 %)	315	HOMO → LUMO (86 %)
			223	0.2792	HOMO → LUMO+2 (64 %)		
2	B3LYP	6-31G**	344	0.7026	HOMO → LUMO (98 %)	406	HOMO → LUMO (99 %)
			309	0.2718	HOMO → LUMO+2 (98 %)		
3	B3LYP	6-311G	343	0.6733	HOMO → LUMO (98 %)	406	HOMO → LUMO (98 %)
			310	0.2725	HOMO → LUMO+2 (98 %)		
4	B3LYP	6-311G*	347	0.6837	HOMO → LUMO (98 %)	410	HOMO → LUMO (99 %)
			313	0.2687	HOMO → LUMO+2 (98 %)		
5	B3LYP	6-31+G*	355	0.6493	HOMO → LUMO (98 %)	418	HOMO → LUMO (99 %)
			321	0.2664	HOMO → LUMO+2 (98 %)		
6	B3LYP	def2SVP	350	0.7070	HOMO → LUMO (98 %)	410	HOMO → LUMO (99 %)
			314	0.2668	HOMO → LUMO+2 (98 %)		
7	cam-B3LYP	6-31G	292	0.8360	HOMO → LUMO (88 %)	345	HOMO → LUMO (94 %)
			270	0.3341	HOMO → LUMO+2 (92 %)		
8	cam-B3LYP	6-311G*	297	0.8107	HOMO → LUMO (88 %)	359	HOMO → LUMO (94 %)
			276	0.3239	HOMO → LUMO+2 (92 %)		
9	cam-B3LYP	6-31+G*	304	0.7511	HOMO → LUMO (87 %)	365	HOMO → LUMO (94 %)
			284	0.3198	HOMO → LUMO+2 (92 %)		
10	cam-B3LYP	def2SVP	300	0.8347	HOMO → LUMO (88 %)	357	HOMO → LUMO (94 %)
			277	0.3285	HOMO → LUMO+2 (92 %)		
11	PBEh1PBE	6-31G	330	0.7353	HOMO → LUMO (98 %)	-	-
			297	0.2820	HOMO → LUMO+2 (98 %)		
12	PBE1PBE	6-31G	330	0.7363	HOMO → LUMO (98 %)	383	HOMO → LUMO (98 %)
			297	0.2835	HOMO → LUMO+2 (98 %)		
13	PBE1PBE	6-31G**	334	0.7370	HOMO → LUMO (98 %)	389	HOMO → LUMO (98 %)
			300	0.2801	HOMO → LUMO+2 (98 %)		

Tabelle 6-1 Fortsetzung: Vergleich von experimentellen und berechneten Absorptions- und Emissionsmaxima unterschiedlicher Funktionale und Basissätze für Verbindungen **7n**.

14	PBE1PBE	6-311G	332	0.7105	HOMO → LUMO (97 %)	388	HOMO → LUMO (98 %)
			301	0.2809	HOMO → LUMO+2 (98 %)		
15	PBE1PBE	6-311G*	336	0.7213	HOMO → LUMO (97 %)	394	HOMO → LUMO (98 %)
			304	0.2753	HOMO → LUMO+2 (98 %)		
16	PBE1PBE	6-311G**	337	0.7203	HOMO → LUMO (97 %)	395	HOMO → LUMO (98 %)
			305	0.2740	HOMO → LUMO+2 (98 %)		
17	PBE1PBE	6-31+G*	343	0.6854	HOMO → LUMO (97 %)	401	HOMO → LUMO (98 %)
			312	0.2749	HOMO → LUMO+2 (98 %)		
18	PBE1PBE	6-31+G**	344	0.6846	HOMO → LUMO (97 %)	403	HOMO → LUMO (98 %)
			313	0.2709	HOMO → LUMO+2 (98 %)		
19	PBE1PBE	6- 311+G**	344	0.6824	HOMO → LUMO (97 %)	403	HOMO → LUMO (98 %)
			313	0.2667	HOMO → LUMO+2 (98 %)		
20	PBE1PBE	6- 31++G**	344	0.6846	HOMO → LUMO (97 %)	412	HOMO → LUMO (98 %)
			314	0.2709	HOMO → LUMO+2 (98 %)		
21	PBE1PBE	def2SVP	339	0.7405	HOMO → LUMO (98 %)	394	HOMO → LUMO (98 %)
			305	0.2769	HOMO → LUMO+2 (98 %)		

6.3 Halbwertsbreite (FWHM)

Tabelle 6-2: Erweiterte photophysikalische Eigenschaften (Emissionsmaxima in Lösung $\lambda_{max,Em}$ und Halbwertsbreite FWHM) der *para*-substituierten *sym-p*-bTAA **7**.



Verbindung	R ¹	R ²	$\lambda_{max,Em}$ [nm] ^[a]	FWHM [cm ⁻¹] ^[b]
7a	NMe ₂	NMe ₂	496	4260
7b	NMe ₂	OMe	467	6070
7c	NMe ₂	^t Bu	442	4880
7d	NMe ₂	H	430	3380
7e	NMe ₂	F	420	4260
7f	OMe	NMe ₂	522	4220
7g	OMe	OMe	433	3600
7h	OMe	^t Bu	408	3260
7i	OMe	H	390	3120
7j	OMe	F	384	3280
7k	H	NMe ₂	533	3840
7l	H	OMe	450	3620
7m	H	^t Bu	424	3330
7n	H	H	404	3160
7o	H	F	402	3360
7p	F	NMe ₂	527	3860
7q	F	OMe	447	3620
7r	F	^t Bu	419	3350
7s	F	H	401	3160
7t	F	F	398	3330
7u	CF ₃	NMe ₂	601	3280
7v	CF ₃	OMe	494	3690
7w	CF ₃	^t Bu	460	3490
7x	CF ₃	H	436	3340
7y	CF ₃	F	434	3410
7z	CN	NMe ₂	696	3790
7aa	CN	OMe	551	3990
7ab	CN	^t Bu	500	3450
7ac	CN	H	478	3570
7ad	CN	F	477	3680
7ae	OMe	Ph	419	3330

^[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, $c = 10^{-7}$ M. ^[b] Halbwertsbreite FWHM = $10^{-7} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)$ mit λ_1 = Wellenlänge (in nm) auf der linken Seite des Maximums bei halber Peakhöhe und λ_2 = Wellenlänge (in nm) auf der rechten Seite des Maximums bei halber Peakhöhe.

7 Literaturverzeichnis

- [1] F. Manfrahs, *Citymanagement - Innenstadt-Belebung mit System - starke Zentren mit Erlebnisqualität gestalten*, Springer Verlag, Wiesbaden, **2019**.
- [2] J. Bräuer, *Klüger als wir denken: Wozu Tiere fähig sind*, Springer Verlag, Heidelberg, **2014**, DOI: 10.1007/978-3-642-41690-3.
- [3] A. Fibelkorn, *Die Anmaßung von Wissen*, Lucius&Lucius Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [4] G. Hofbauer, U. Nikolaus, A. Poost, *Marketing von Innovationen - Strategien und Mechanismen zur Durchsetzung von Innovationen*, Kohlhammer Verlag, Stuttgart, **2009**.
- [5] M. Sachse, *Damaszenerstahl – Geschichte, Legende und Wirklichkeit*, *Arch. Eisenhüttenwes.* **1978**, 49, 521-526, DOI: 10.1002/srin.197804673.
- [6] M. Reibold, P. Paufler, A. A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, D. C. Meyer, *Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre*, *Nat.* **2006**, 444, 286-286, DOI: 10.1038/444286a.
- [7] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik*, Wiley Verlag, Weinheim, **2020**.
- [8] J. Wambach-Laicher, K. Sommer, P. Pfeifer, *Chemiedidaktik in Übersichten*, Klett/Kallmeyer Verlag, Hannover, **2022**.
- [9] C. Dostert, *Dithienothiazine - Synthese, Struktur und elektronische Eigenschaften einer neuen Klasse an elektronenreichen Heterocyclen*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2013**.
- [10] J. Shorter, *Die Hammett-Gleichung – und was daraus in fünfzig Jahren wurde*, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, 19, 197-208, DOI: 10.1002/ciuz.19850190604.
- [11] O. Brüchner, T. Reichenbach, M. Sommer, M. Walter, *Substituent Correlations Characterized by Hammett Constants in the Spiropyran-Merocyanine Transition.*, *J. Phys. Chem. A.* **2017**, 121, 2683-2687, DOI: 10.1021/acs.jpca.7b01248.
- [12] J. N. Brønsted, K. Pedersen, *Die katalytische Zersetzung des Nitramids und ihre physikalisch-chemische Bedeutung*, *Z. Phys. Chem.* **1924**, 108, 185-235, DOI: 10.1515/zpch-1924-10814.
- [13] J. Thiele, A. Lachman, *I. Ueber Nitroharnstoff, Nitrourethan und Nitramid*, *Liebigs Ann. Chem.* **1895**, 288, 267-311, DOI: 10.1002/jlac.18952880302.
- [14] L. P. Hammett, *Linear free energy relationships in rate and equilibrium phenomena*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1938**, 34, 156-165, DOI: 10.1039/TF9383400156.
- [15] A. F. Zahrt, S. V. Athavale, S. E. Denmark, *Quantitative Structure-Selectivity Relationships in Enantioselective Catalysis: Past, Present, and Future*, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 1620-1689, DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00425.
- [16] G. S. Hammond, *A correlation of reaction rates*, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 334-338, DOI: 10.1021/ja01607a027.
- [17] R. P. Bell, *The theory of reactions involving proton transfers*, *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci.* **1936**, 154, 414-429, DOI: 10.1098/rspa.1936.0060.
- [18] M. G. Evans, M. Polanyi, *Inertia and driving force of chemical reactions*, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, 34, 11-24, DOI: 10.1039/TF9383400011.
- [19] A. H. Fainberg, S. Winstein, *Correlation of Solvolysis Rates. III.¹ t-Butyl Chloride in a Wide Range of Solvent Mixtures²*, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2770-2777, DOI: 10.1021/ja01593a033.
- [20] E. Grunwald, S. Winstein, *The correlation of solvolysis rates*, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 846-854, DOI: 10.1021/ja01182a117.
- [21] S. Winstein, E. Grunwald, H. W. Jones, *The correlation of solvolysis rates and the classification of solvolysis reactions into mechanistic categories*, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2700-2707, DOI: 10.1021/ja01150a078.
- [22] L. P. Hammett, *The effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives*, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 96-103, DOI: 10.1021/ja01280a022.

- [23] L. P. Hammett, *Some relations between reaction rates and equilibrium constants*, *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 125-136, DOI: 10.1021/cr60056a010.
- [24] H. H. Jaffé, *A reexamination of the Hammett equation*, *Chem. Rev.* **1953**, *53*, 191-261, DOI: 10.1021/cr60165a003.
- [25] Y. Yukawa, Y. Tsuno, *Resonance effect in Hammett relationship. II. Sigma constants in electrophilic reactions and their intercorrelation*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 965-971, DOI: 10.1246/bcsj.32.965.
- [26] Y. Tsuno, T. Ibata, Y. Yukawa, *Resonance effect in hammett relationship. I. The substituent effect in the acid catalyzed decompositions of ω -diazoacetophenones in acetic acid*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 960-965, DOI: 10.1246/bcsj.32.960.
- [27] J. D. Roberts, W. T. Moreland Jr, *Electrical Effects of Substituent Groups in Saturated Systems. Reactivities of 4-Substituted Bicyclo[2.2.2]octane-1-carboxylic Acids¹*, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2167-2173, DOI: 10.1021/ja01105a045.
- [28] A. Streitwieser, R. W. Taft, *Physical Organic Chemistry*, JohnWiley&Sons Verlag, Hoboken, **1973**.
- [29] R. W. Taft, *Polar and steric substituent constants for aliphatic and o-Benzoate groups from rates of esterification and hydrolysis of esters¹*, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3120-3128, DOI: 10.1021/ja01132a049.
- [30] R. W. Taft Jr, *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: 10.1021/ja01131a010.
- [31] R. W. Taft Jr, *The general nature of the proportionality of polar effects of substituent groups in organic chemistry*, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4231-4238, DOI: 10.1021/ja01113a027.
- [32] T. J. J. Müller, *Functional Organic Materials: Syntheses, Strategies and Applications*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [33] R. L. Carroll, C. B. Gorman, *The genesis of molecular electronics*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378-4400, DOI: 10.1002/1521-3773(20021202)41:23<4378::AID-ANIE4378>3.0.CO;2-A.
- [34] J. M. Tour, *Molecular electronics. Synthesis and testing of components*, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791-804, DOI: 10.1021/ar0000612.
- [35] G. Maruccio, R. Cingolani, R. Rinaldi, *Projecting the nanoworld: Concepts, results and perspectives of molecular electronics*, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 542-554, DOI: 10.1039/B311929G.
- [36] D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, X. Guo, *Molecular-scale electronics: from concept to function*, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4318-4440, DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00680.
- [37] P. T. Mathew, F. Fang, *Advances in molecular electronics: a brief review*, *Engineering* **2018**, *4*, 760-771, DOI: 10.1016/j.eng.2018.11.001.
- [38] J. Del Nero, F. M. de Souza, R. B. Capaz, *Molecular electronics devices: short review*, *Comput. Theor. Nanowissenschaften.* **2010**, *7*, 1-14, DOI: 10.1166/jctn.2010.1386.
- [39] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole*, *Chem. Commun.* **2001**, 1740-1741, DOI: 10.1039/B105159H.
- [40] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications*, *Chem. Commun.* **2009**, 4332-4353, DOI: 10.1039/B904665H.
- [41] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission*, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361-5388, DOI: 10.1039/C1CS15113D.
- [42] J. Yang, Z. Chi, W. Zhu, B. Z. Tang, Z. Li, *Aggregation-induced emission: a coming-of-age ceremony at the age of eighteen*, *Sci. China Chem.* **2019**, *62*, 1090-1098, DOI: 10.1007/s11426-019-9512-x.
- [43] Z. Zhao, H. Zhang, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission: new vistas at the aggregate level*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9888-9907, DOI: 10.1002/anie.201916729; *Aggregationsinduzierte Emission: Einblicke auf*

- Aggregatebene*, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 9972-9993, DOI: 10.1002/ange.201916729.
- [44] J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar!*, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718-11940, DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00263.
- [45] K. Kokado, K. Sada, *Consideration of Molecular Structure in the Excited State to Design New Luminogens with Aggregation-Induced Emission*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8632-8639, DOI: 10.1002/anie.201814462; *Consideration of Molecular Structure in the Excited State to Design New Luminogens with Aggregation-Induced Emission*, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 8724-8731, DOI: 10.1002/ange.201814462.
- [46] G. A. Sommer, L. N. Mataranga-Popa, R. Czerwieńiec, T. Hofbeck, H. H. H. Homeier, T. J. J. Müller, H. Yersin, *Design of conformationally distorted donor-acceptor dyads showing efficient thermally activated delayed fluorescence*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 3692-3697, DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b01511.
- [47] W. Xu, M. M. S. Lee, Z. Zhang, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, D. Wang, B. Z. Tang, *Facile synthesis of AIEgens with wide color tunability for cellular imaging and therapy*, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3494-3501, DOI: 10.1039/C8SC05805A.
- [48] J. Wang, K. Liu, L. Ma, X. Zhan, *Triarylamine: versatile platform for organic, dye-sensitized, and perovskite solar cells*, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14675-14725, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00432.
- [49] V. Merz, W. Weith, *Vermischte Mittheilungen*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1873**, *6*, 1511-1520, DOI: 10.1002/cber.187300602186.
- [50] O. Unverdorben, *Ueber das Verhalten der organischen Körper in höheren Temperaturen*, *Ann. Phys.* **1826**, *84*, 397-410, DOI: 10.1002/andp.18260841109.
- [51] J. Fritsche, *Ueber das Anilin, ein neues Zersetzungsproduct des Indigo*, *J. prakt. Chem.* **1840**, *20*, 453-459, DOI: 10.1002/jlac.18400360108.
- [52] F. F. Runge, *Ueber einige produkte der steinkohlendestillation*, *Ann. Phys.* **1834**, *107*, 65-78, DOI: 10.1002/andp.18341070502.
- [53] M. Vogel, *Die Entwicklung der Anilin-Industrie. Die Anilinfarben, ihre Entstehung, Herstellung und technische Verwendung, sammt den Fortschritten in Theorie und Praxis seit dem Jahre 1865*, Otto Spamer Verlag, Leipzig, **1870**.
- [54] R. Kohlbecher, T. J. J. Müller, *A Rational Design of Electrochemically and Photophysically Tunable Triarylamine Luminophores by Consecutive (Pseudo-)Four-Component Syntheses*, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202304119, DOI: 10.1002/chem.202304119.
- [55] M. Anjalin, N. Kanagathara, A. R. B. Suganthi, *A brief review on aniline and its derivatives*, *Mater. Today* **2020**, *33*, 4751-4755, DOI: 10.1016/j.matpr.2020.08.358.
- [56] R. U. Braun, T. J. J. Müller, *One-pot syntheses of dihydro benzo[b][1,4]thiazepines and - diazepines via coupling-isomerization-cyclocondensation sequences*, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9463-9469, DOI: 10.1016/j.tet.2004.08.001.
- [57] J. Wieferrmann, T. J. J. Müller, *Synthesis and electronic properties of torsionally constrained blue-emissive triphenylamine-pyridine chromophores*, *Dyes Pigment.* **2023**, *212*, 111134, DOI: 10.1016/j.dyepig.2023.111134.
- [58] J. Nordmann, T. J. J. Müller, *Anilines as Substrates in Consecutive Four-Component Synthesis of Novel 1-Aryl-5-benzoyl-6-phenyl-3,4-dihydropyridin-2(1H)-ones*, *Synth.* **2014**, *46*, 522-530, DOI: 10.1055/s-0033-1338574.
- [59] J. Berlinerblau, *Indol aus Dichloräther und Anilin*, *Monatsh. Chem. Verw. Teile Anderer Wiss.* **1887**, *8*, 180-186, DOI: 10.1007/BF01510038.
- [60] K. Tanimoto, N. Nakagawa, K. Takeda, M. Kirihata, S. Tanimori, *A convenient one-pot access to phenanthridinones via Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction*, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3712-3714, DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.05.022.
- [61] M. Feng, B. Tang, H.-X. Xu, X. Jiang, *Collective Synthesis of Phenanthridinone through C-H Activation Involving a Pd-Catalyzed Aryne Multicomponent Reaction*, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4352-4355, DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02109.

- [62] D. Liang, Z. Hu, J. Peng, J. Huang, Q. Zhu, *Synthesis of phenanthridinones via palladium-catalyzed C(sp²)-H aminocarbonylation of unprotected o-arylanilines*, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 173-175, DOI: 10.1039/C2CC36817J.
- [63] A. Demeter, T. Bérces, K. A. Zachariasse, *Dual fluorescence and intramolecular charge transfer with N-phenylphenanthridinones*, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 4611-4621, DOI: 10.1021/jp004555s.
- [64] Z. Luo, F. Wang, J. Zhang, X. Li, M. Zhang, X. Hao, Y. Xue, Y. Li, F. D. Horgen, G. Yao, *Cytotoxic alkaloids from the whole plants of Zephyranthes candida*, *J. Nat. Prod.* **2012**, 75, 2113-2120, DOI: 10.1021/np3005425.
- [65] L. Mayer, T. J. J. Müller, *3,10-Diaryl Phenothiazines - One-pot Synthesis and Conformational Tuning of Ground and Excited State Electronics*, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2021, 3516-3527, DOI: 10.1002/ejoc.202100659.
- [66] D. M. D'Souza, T. J. J. Müller, *Multi-component syntheses of heterocycles by transition-metal catalysis*, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1095-1108, DOI: 10.1039/B608235C.
- [67] M. D. Burke, S. L. Schreiber, *A planning strategy for diversity-oriented synthesis*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 46-58, DOI: 10.1002/anie.200300626; *Eine Strategie für die Diversitäts-orientierte Synthese*, *Angew. Chem.* **2003**, 116, 48-60, DOI: 10.1002/ange.200300626.
- [68] G. H. Posner, *Multicomponent one-pot annulations forming 3 to 6 bonds*, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 831-844, DOI: 10.1021/cr00075a007.
- [69] L. Levi, T. J. J. Müller, *Multicomponent syntheses of functional chromophores*, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 2825-2846, DOI: 10.1039/C5CS00805K.
- [70] L. Mayer, *Diversitätsorientierte Synthese von 3,10-Diaryl-phenothiazinen - Konformative Feinjustierung von elektronischen Eigenschaften im Grund- und angeregten Zustand*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2022**.
- [71] L. Mayer, R. Kohlbecher, T. J. J. Müller, *Concatenating Suzuki Arylation and Buchwald-Hartwig Amination by A Sequentially Pd-Catalyzed One-Pot Process—Consecutive Three-Component Synthesis of C,N-Diarylated Heterocycles*, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 15130-15134, DOI: 10.1002/chem.202003837.
- [72] G. A. Sommer, *Masuda-Borylierung-Suzuki-Kupplung als effizientes Werkzeug zum Aufbau von Wirk- und Effektstoffen*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2018**.
- [73] J. Wiefemann, P. Schmeinck, C. Ganter, T. J. J. Müller, *Highly Deep-Blue Luminescent Twisted Diphenylamino Terphenyl Emitters by Bromine-Lithium Exchange Borylation-Suzuki Sequence*, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202200576, DOI: 10.1002/chem.202200576.
- [74] S. Maddala, S. Mallick, P. Venkatakrishnan, *Metal-free oxidative C–C coupling of arylamines using a quinone-based organic oxidant*, *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 8958-8972, DOI: 10.1021/acs.joc.7b01377.
- [75] P. Blanchard, C. Malacrida, C. Cabanetos, J. Roncali, S. Ludwigs, *Triphenylamine and some of its derivatives as versatile building blocks for organic electronic applications*, *Polym. Int.* **2019**, 68, 589-606, DOI: 10.1002/pi.5695.
- [76] O. Yurchenko, D. Freytag, L. zur Borg, R. Zentel, J. Heinze, S. Ludwigs, *Electrochemically induced reversible and irreversible coupling of triarylamine*, *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 30-39, DOI: 10.1021/jp208076z.
- [77] A. H. Parham, C. Pflumm, A. Jatsch, T. Eberle, P. Stoessel, *Organic electroluminescent device*, Patentnummer US9337430B2, **2016**.
- [78] M. Nakamura, A. Aoyama, M. T. A. Salim, M. Okamoto, M. Baba, H. Miyachi, Y. Hashimoto, H. Aoyama, *Structural development studies of anti-hepatitis C virus agents with a phenanthridinone skeleton*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, 18, 2402-2411, DOI: 10.1016/j.bmc.2010.02.057.
- [79] M. Ghavre, J. Froese, M. Pour, T. Hudlicky, *Synthesis of Amaryllidaceae constituents and unnatural derivatives*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 5642-5691, DOI: 10.1002/anie.201508227; *Synthese von Inhaltsstoffen der Amaryllisgewächse und*

- nichtnatürlichen Derivaten*, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 5732-5784, DOI: 10.1002/ange.201508227.
- [80] T. A. Grese, M. D. Adrian, D. L. Phillips, P. K. Shetler, L. L. Short, A. L. Glasebrook, H. U. Bryant, *Photochemical synthesis of N-arylbenzophenanthridine selective estrogen receptor modulators (SERMs)*, *J. Med. Chem.* **2001**, 44, 2857-2860, DOI: 10.1021/jm0101601.
- [81] S. K. Ganegamage, Y. Zou, M. D. Heagy, *Dual and Panchromatic Emission from N-Aryl-phenanthridinones: Extension of the Seesaw Photophysical Model with a Slight Twist*, *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 11424-11433, DOI: 10.1021/acs.joc.2c03063.
- [82] A. Dömling, I. Ugi, *Multicomponent reactions with isocyanides*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3168-3210, DOI: 10.1002/1521-3773(20000915)39:18<3168::AID-ANIE3168>3.0.CO;2-U; *Multikomponentenreaktionen mit Isocyaniden*, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3300-3344, DOI: 10.1002/1521-3757(20000915)112:18<3300::AID-ANGE3300>3.0.CO;2-Z.
- [83] T. J. J. Müller, *Multicomponent Reactions 1 General Discussion and Reactions Involving a Carbonyl Compound as Electrophilic Component*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2014**.
- [84] T. J. J. Müller, *Multicomponent Reactions*, AccessScience, McGraw-Hill, **2016**, DOI: 10.1036/1097-8542.437950.
- [85] L. Levi, *Synthese und Eigenschaften von Phenothiazinyl Merocyaninen mit konjugierten und nichtkonjugierten Donoren für neuartige DSSC-Farbstoffe*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2016**.
- [86] J. B. Hendrickson, *Systematic synthesis design. IV. Numerical codification of construction reactions*, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5784-5800, DOI: 10.1021/ja00853a023.
- [87] P. A. Wender, *Toward the ideal synthesis and transformative therapies: the roles of step economy and function oriented synthesis*, *Tetrahedron* **2013**, 69, 7529-7550, DOI: 10.1016/j.tet.2013.06.004.
- [88] B. B. Toure, D. G. Hall, *Natural product synthesis using multicomponent reaction strategies*, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 4439-4486, DOI: 10.1021/cr800296p.
- [89] J. Zhu, H. Bienaymé, *Multicomponent reactions*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2005**.
- [90] L. F. Tietze, U. Beifuss, *Sequential transformations in organic chemistry: a synthetic strategy with a future*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 131-163, DOI: 10.1002/anie.199301313; *Sequentielle Transformationen in der Organischen Chemie eine Synthesestrategie mit Zukunft*, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137-170, DOI: 10.1002/ange.19931050204.
- [91] A. Strecker, *Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper*, *Liebigs Ann. Chem.* **1850**, 75, 27-45, DOI: 10.1002/jlac.18500750103.
- [92] I. Ugi, B. Werner, A. Dömling, *The chemistry of isocyanides, their multicomponent reactions and their libraries*, *Molecules* **2003**, 8, 53-66, DOI: 10.3390/80100053.
- [93] M. Passerini, L. Simone, *Sopra gli isonitrili (I). Composto del p-isonitril-azobenzolo con acetone ed acido acetico*, *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, 51, 126-129,
- [94] L. A. Wessjohann, G. N. Kaluđerović, R. A. W. Neves Filho, M. C. Morejon, G. Lemanski, T. Ziegler, *Further Components Carboxylic Acid and Amine (Ugi Reaction). In Multicomponent Reactions*, Thieme Verlag, Stuttgart, **2014**, DOI: 10.1055/sos-SD-210-00242.
- [95] L. Biesen, T. J. J. Müller, *Multicomponent and One-pot Syntheses of Quinoxalines*, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, 363, 980-1006, DOI: 10.1002/adsc.202001219.
- [96] A. C. Götzinger, F. A. Theßeling, C. Hoppe, T. J. J. Müller, *One-Pot Coupling-Coupling-Cyclocondensation Synthesis of Fluorescent Pyrazoles*, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 10328-10338, DOI: 10.1021/acs.joc.6b01326.
- [97] B. Willy, T. J. J. Müller, *Rapid One-Pot, Four-Step Synthesis of Highly Fluorescent 1,3,4,5-Tetrasubstituted Pyrazoles*, *Org. Lett.* **2011**, 13, 2082-2085, DOI: 10.1021/ol2004947.

- [98] B. Willy, T. J. J. Müller, *Regioselective Three-Component Synthesis of Highly Fluorescent 1,3,5-Trisubstituted Pyrazoles*, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008, 4157-4168, DOI: 10.1002/ejoc.200800444.
- [99] M. Denißen, N. Nirmalanathan, T. Behnke, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *3-Piperazinyloxy propenylidene indolone merocyanines: consecutive three-component synthesis and electronic properties of solid-state luminophores with AIE properties*, *Mater. Chem. Front.* **2017**, 1, 2013-2026, DOI: 10.1039/C7QM00198C.
- [100] D. M. D'Souza, C. Muschelknautz, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Unusual Solid-State Luminescent Push–Pull Indolones: A General One-Pot Three-component Approach*, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3364-3367, DOI: 10.1021/ol101165m.
- [101] M. Denißen, R. Hannen, D. Itskalov, L. Biesen, N. Nirmalanathan-Budau, K. Hoffmann, G. J. Reiss, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *One-pot synthesis of a white-light emissive bichromophore operated by aggregation-induced dual emission (AIDE) and partial energy transfer*, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 7407-7410, DOI: 10.1039/D0CC03451G.
- [102] L. Mayer, L. May, T. J. J. Müller, *The interplay of conformations and electronic properties in N-aryl phenothiazines*, *Org. Chem. Front.* **2020**, 7, 1206-1217, DOI: 10.1039/D0QO00182A.
- [103] T. Lessing, T. J. J. Müller, *Sequentially palladium-catalyzed processes in one-pot syntheses of heterocycles*, *Appl. Sci.* **2015**, 5, 1803-1836, DOI: 10.3390/app5041803.
- [104] M. M. Kornet, T. J. J. Müller, *Recent Advances in Sequentially Pd-Catalyzed One-Pot Syntheses of Heterocycles*, *Molecules* **2024**, 29, 5265, DOI: 10.3390/molecules29225265.
- [105] A. de Meijere, F. Diederich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2004**.
- [106] M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals of Organic Synthesis: Building Blocks and Fine Chemicals*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2004**.
- [107] G. Poli, G. Giambastiani, A. Heumann, *Palladium in Organic Synthesis: Fundamental Transformations and Domino Processes.*, *Tetrahedron* **2000**, 56, 5959-5989, DOI: 10.1016/S0040-4020(00)00438-5.
- [108] T. Meyer, T. J. J. Müller, *Consecutive Three-Component Synthesis of Donor-Substituted Merocyanines by a One-Pot Suzuki–Knoevenagel Condensation Sequence*, *Org. Mater.* **2020**, 02, 064-070, DOI: 10.1055/s-0040-1702148.
- [109] L. May, S. Daniel, T. J. J. Müller, *Diversity-oriented approach to functional thiophene dyes by Suzuki coupling-lithiation one-pot sequences*, *Org. Chem. Front.* **2020**, 7, 329-339, DOI: 10.1039/C9QO01318K.
- [110] E. Merkul, E. Schäfer, T. J. J. Müller, *Rapid synthesis of bis(hetero)aryls by one-pot Masuda borylation-Suzuki coupling sequence and its application to concise total syntheses of meridianins A and G*, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 3139-3141, DOI: 10.1039/C1OB05310H.
- [111] P. J. Niesobski, *Ein-Topf-Synthesen ausgewählter Stickstoffheterocyclen über sequentiell katalysierte Multikomponentenreaktionen*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2019**.
- [112] T. J. J. Müller, *Metal Catalyzed Cascade Reactions*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2006**,
- [113] A. C. Götzinger, T. J. J. Müller, *Rapid access to unsymmetrical tolans and alkynones by sequentially palladium-catalyzed one-pot processes*, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 3498-3500, DOI: 10.1039/c6ob00483k.
- [114] X. Tan, B. Liu, X. Li, B. Li, S. Xu, H. Song, B. Wang, *Rhodium-catalyzed cascade oxidative annulation leading to substituted naphtho[1,8-bc]pyrans by sequential cleavage of C(sp²)-H/C(sp³)-H and C(sp²)-H/O-H bonds*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16163-16166, DOI: 10.1021/ja3075242.
- [115] S. W. Youn, *Rhodium-Catalyzed Tandem Transformations with Organoboron Reagents: Sequential Multiple C-C Bond Formations*, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009, 2597-2605, DOI: 10.1002/ejoc.200900001.

- [116] N. Körber, T. J. J. Müller, *Rhodium-catalyzed stereoselective Alder-ene reactions and first sequential transformations*, *Chim. Oggi - Chem. Today* **2006**, *24*, DOI: 10.1002/chin.200746237.
- [117] C. Bruneau, S. Dérien, P. H. Dixneuf, *Metall Catalyzed Cascade Reactions*, Springer Verlag, Berlin, **2006**.
- [118] G. Zeni, R. C. Larock, *Synthesis of heterocycles via palladium π -olefin and π -alkyne chemistry*, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2285-2310, DOI: 10.1021/cr020085h.
- [119] G. Kirsch, S. Hesse, A. Comel, *Synthesis of five- and six-membered heterocycles through palladium-catalyzed reactions*, *Curr. Org. Synth.* **2004**, *1*, 47-63, DOI: 10.2174/1570179043485475.
- [120] G. Balme, D. Bouyssi, N. Monteiro, *Palladium-mediated cascade or multicomponent reactions: A new route to carbo- and heterocyclic compounds*, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 231-239, DOI: 10.1351/pac200678020231.
- [121] G. Balme, E. Bossharth, N. Monteiro, *Pd-assisted multicomponent synthesis of heterocycles*, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 4101-4111, DOI: 10.1002/ejoc.200300378.
- [122] T. J. J. Müller, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2018**.
- [123] P. J. Boissarie, Z. E. Hamilton, S. Lang, J. A. Murphy, C. J. Suckling, *A powerful palladium-catalyzed multicomponent process for the preparation of oxazolines and benzoxazoles*, *Org. Lett.* **2011**, *12*, 6256-6259, DOI: 10.1021/ol202725y.
- [124] J. Peng, Y. Gao, W. Hu, Y. Gao, M. Hu, W. Wu, Y. Ren, H. Jiang, *Palladium-Catalyzed Multicomponent Reaction (MCR) of Propargylic Carbonates with Isocyanides*, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5924-5927, DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02999.
- [125] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons Verlag, Chichester, **1995**.
- [126] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Arylation of olefin with aryl iodide catalyzed by palladium*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581-581, DOI: 10.1246/bcsj.44.581.
- [127] R. F. Heck, J. P. Nolley, *Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides*, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322, DOI: 10.1021/jo00979a024.
- [128] A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto, M. Zecca, *Pd metal catalysts for cross-couplings and related reactions in the 21st century: a critical review*, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2249-2295, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00443.
- [129] N. Miyaura, A. Suzuki, *Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds*, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483, DOI: 10.1021/cr00039a007.
- [130] M. Prieto, E. Zurita, E. Rosa, L. Munoz, P. Lloyd-Williams, E. Giralt, *Arylboronic acids and arylpinacolboronate esters in Suzuki coupling reactions involving indoles. Partner role swapping and heterocycle protection*, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6812-6820, DOI: 10.1021/jo0491612.
- [131] C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Palladium-catalyzed cross-coupling: a historical contextual perspective to the 2010 Nobel Prize*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062-5085, DOI: 10.1002/anie.201107017; *Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen: eine historische Perspektive im Kontext der Nobel-Preise 2010*, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5150-5174, DOI: 10.1002/ange.201107017.
- [132] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Aryl-Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction*, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1470, DOI: 10.1021/cr000664r.
- [133] A. Suzuki, *Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles*, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168, DOI: 10.1016/S0022-328X(98)01055-9.
- [134] G. Yue, Y. Wu, C. Wu, Z. Yin, H. Chen, X. Wang, Z. Zhang, *Synthesis of 2-arylindoles by Suzuki coupling reaction of 3-bromoindoles with hindered benzoboronic acids*, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 666-669, DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.01.014.

- [135] X. F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *From noble metal to Nobel prize: palladium-catalyzed coupling reactions as key methods in organic synthesis*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9047-9050, DOI: 10.1002/anie.201006374; *Vom Edelmetall zum Nobelpreis: Palladiumkatalysierte Kupplungen als Schlüsselmethode in der organischen Synthese*, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9231-9234, DOI: 10.1002/ange.201006374.
- [136] A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *Versatile catalysts for the Suzuki cross-coupling of arylboronic acids with aryl and vinyl halides and triflates under mild conditions*, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020-4028, DOI: 10.1021/ja0002058.
- [137] T. M. Razler, Y. Hsiao, F. Qian, R. Fu, R. K. Khan, W. Doubleday, *A Preparatively Convenient Ligand-Free Catalytic PEG 2000 Suzuki-Miyaura Coupling*, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1381-1384, DOI: 10.1021/jo802277z.
- [138] O. Gropen, A. Haaland, *Approximate Self Consistent Field Molecular Orbital Calculations on the Complexes of Trimethylboron, Boron Trichloride, Trimethylaluminium, Alane and Aluminium Trichloride with Trimethylamine*, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 521-527, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.27-0521.
- [139] S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *The B-Alkyl Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction: Development, Mechanistic Study, and Applications in Natural Product Synthesis*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544-4568, DOI: 10.1002/1521-3773(20011217)40:24<4544::AID-ANIE4544>3.0.CO;2-N; *Die B-Alkyl-Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung: Entwicklung, Untersuchungen zum Mechanismus und Anwendungen in der Naturstoffsynthese*, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4676-4701, DOI: 10.1002/1521-3757(20011217)113:24<4676::AID-ANGE4676>3.0.CO;2-B.
- [140] M. Baumann, I. R. Baxendale, *An overview of the synthetic routes to the best selling drugs containing 6-membered heterocycles*, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 2265-2319, DOI: 10.3762/bjoc.7.57.
- [141] M. Negwer, *Organic-chemical drugs and their synonym: an international survey*, Akademie Verlag, Berlin, **1994**.
- [142] J. H. Montgomery, *Agrochemicals desk reference: environmental data*, Lewis Publishers Verlag, Michigan, **1993**.
- [143] L. M. Alcazar-Roman, J. F. Hartwig, *Mechanism of aryl chloride amination: base-induced oxidative addition*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *123*, 12905-12906, DOI: 10.1021/ja016491k.
- [144] P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Applications of palladium-catalyzed C-N cross-coupling reactions*, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564-12649, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00512.
- [145] B. Schlummer, U. Scholz, *Palladium-Catalyzed C-N and C-O Coupling-A Practical Guide from an Industrial Vantage Point*, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1599-1626, DOI: 10.1002/adsc.200404216.
- [146] R. Dorel, C. P. Grugel, A. M. Haydl, *The Buchwald-Hartwig amination after 25 years*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17118-17129, DOI: 10.1002/anie.201904795; *The Buchwald-Hartwig Amination After 25 Years*, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17276-17287, DOI: 10.1002/ange.201904795.
- [147] M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Palladium-catalyzed aromatic amination of aryl bromides with N,N-di-ethylamino-tributyltin*, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 927-928, DOI: 10.1246/cl.1983.927.
- [148] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *A simple catalytic method for the conversion of aryl bromides to arylamines*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1348-1350, DOI: 10.1002/anie.199513481; *Eine einfache katalytische Methode zur Synthese von Arylaminen aus Arylbromiden*, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1456-1459, DOI: 10.1002/ange.19951071216.
- [149] J. Louie, J. F. Hartwig, *Palladium-catalyzed synthesis of arylamines from aryl halides. Mechanistic studies lead to coupling in the absence of tin reagents*, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-3612, DOI: 10.1016/0040-4039(95)00605-C.

- [150] J. F. Hartwig, *Transition metal catalyzed synthesis of arylamines and aryl ethers from aryl halides and triflates: scope and mechanism*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046-2067, DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980817)37:15<2046::AID-ANIE2046>3.0.CO;2-L, *Übergangsmetall-katalysierte Synthese von Arylaminen und Arylethern aus Arylhalogeniden und -triflaten: Anwendungen und Reaktionsmechanismus*, *Angew. Chem.* **1999**, *110*, 2154-2177, DOI: 10.1002/(SICI)1521-3757(19980803)110:15<2154::AID-ANGE2154>3.0.CO;2-C.
- [151] N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *Modified (NHC)Pd(allyl)Cl (NHC = N-heterocyclic carbene) complexes for room-temperature Suzuki-Miyaura and Buchwald-Hartwig reactions*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101-4111, DOI: 10.1021/ja057704z.
- [152] O. Navarro, N. Marion, J. Mei, S. P. Nolan, *Rapid room temperature Buchwald-Hartwig and Suzuki-Miyaura couplings of heteroaromatic compounds employing low catalyst loadings*, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5142-5148, DOI: 10.1002/chem.200600283.
- [153] B. Schlummer, U. Scholz, *Modern Arylation Methods*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2009**.
- [154] O. Kitagawa, M. Yoshikawa, H. Tanabe, T. Morita, M. Takahashi, Y. Dobashi, T. Taguchi, *Highly enantioselective synthesis of atropisomeric anilide derivatives through catalytic asymmetric N-arylation: Conformational analysis and application to asymmetric enolate chemistry*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12923-12931, DOI: 10.1021/ja064026n.
- [155] J. Yin, S. L. Buchwald, *Pd-catalyzed intermolecular amidation of aryl halides: the discovery that xantphos can be trans-chelating in a palladium complex*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6043-6048, DOI: 10.1021/ja012610k.
- [156] L. Jiang, S. L. Buchwald, *Palladium-catalyzed aromatic carbon-nitrogen bond formation*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2004**, DOI: 10.1002/9783527619535.ch13.
- [157] P. B. Madrid, W. E. Polgar, L. Toll, M. J. Tanga, *Synthesis and antitubercular activity of phenothiazines with reduced binding to dopamine and serotonin receptors*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 3014-3017, DOI: 10.1016/j.bmcl.2007.03.064.
- [158] L. M. Alcazar-Roman, J. F. Hartwig, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, *Mechanistic Studies of the Palladium-Catalyzed Amination of Aryl Halides and the Oxidative Addition of Aryl Bromides to Pd(BINAP)₂ and Pd(DPPF)₂: An Unusual Case of Zero-Order Kinetic Behavior and Product Inhibition*, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4618-4630, DOI: 10.1021/ja9944599.
- [159] J. F. Hartwig, *Discovery and understanding of transition-metal-catalyzed aromatic substitution reactions*, *Synlett* **2006**, *2006*, 1283-1294, DOI: 10.1055/s-2006-939728.
- [160] U. K. Singh, E. R. Strieter, D. G. Blackmond, S. L. Buchwald, *Mechanistic insights into the Pd(BINAP)-catalyzed amination of aryl bromides: Kinetic studies under synthetically relevant conditions*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14104-14114, DOI: 10.1021/ja026885r.
- [161] F. Wilbert, *Synthese und Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften von oxindolbasierten Chromophoren*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2022**.
- [162] S. Jagtap, *Heck reaction - State of the art*, *Catalysts* **2017**, *7*, 267, DOI: 10.3390/catal7090267.
- [163] R. F. Heck, *Acylation, methylation, and carboxyalkylation of olefins by Group VIII metal derivatives*, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518-5526, DOI: 10.1021/ja01022a034.
- [164] K. Sonogashira, *Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp²-carbon halides*, *J. Organometal. Chem.* **2002**, *653*, 46-49, DOI: 10.1016/S0022-328X(02)01158-0.
- [165] A. G. Myers, D. Tanaka, M. R. Mannion, *Development of a decarboxylative palladation reaction and its use in a Heck-type olefination of arene carboxylates*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11250-11251, DOI: 10.1021/ja027523m.

- [166] L. J. Goossen, J. Paetzold, L. Winkel, *Pd-catalyzed decarbonylative Heck olefination of aromatic carboxylic acids activated in situ with di-tert-butyl dicarbonate*, *Synlett* **2002**, 2002, 1721-1723, DOI: 10.1055/s-2002-34227.
- [167] K. Voigt, U. Schick, F. E. Meyer, A. de Meijere, *Rate enhancement of palladium-catalyzed alkene to alkenyl and aryl halide couplings under high pressure*, *Synlett* **1994**, 1994, 189-190, DOI: 10.1055/s-1994-22789
- [168] J. W. Coe, *Total synthesis of (±)-Cytisine via the intramolecular Heck cyclization of activated N-alkyl glutarimides*, *Org. Lett.* **2000**, 2, 4205-4208, DOI: 10.1021/ol006765t.
- [169] W. Yong, P. Yi, Z. Zhuangyu, H. Hongwen, *Arylation of camphene with arenediazonium salts catalyzed by palladium acetate*, *Synthesis* **1991**, 1991, 967-969, DOI: 10.1055/s-1991-26619.
- [170] B. M. Trost, K. Burgess, *Addition-cyclization catalysed by palladium (II)*, *J. Chem. Soc., J. Chem. Commun.* **1985**, 1084-1086, DOI: 10.1039/C39850001084.
- [171] J. B. R. Panther, *Strukturelle Diversität durch Multikomponentensynthesen auf Basis der Heck-Reaktion*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2015**.
- [172] H. Detert, E. Sugiono, *Synthese substituierter 1,4-Divinylbenzole durch doppelte Heck-Reaktion mit Ethen unter Druck*, *J. Prakt. Chem.* **1999**, 341, 358-362, DOI: 10.1002/(SICI)1521-3897(199905)341:4<358::AID-PRAC358>3.0.CO;2-Y.
- [173] M. Stephan, *Heck-Reaktion als Basis diversitätsorientierter Multikomponentensynthesen - Ein-Topf-Verfahren für Pyrazole und Merocyanine*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2021**.
- [174] S. Daniel, T. J. J. Müller, *One-Pot Sequential Heck–Suzuki Synthesis of 5-Styryl-9-Hydroxy-1H-phenalen-1-ones with Tunable Optoelectronic Properties*, *Asian J. Org. Chem.* **2025**, 0, e00621, DOI: 10.1002/ajoc.202500621.
- [175] T. Schultz, *Palladium-katalysierte Heck-Reaktionen: Synthese neuer Katalysatoren und mechanistische Untersuchungen*, Cuvillier Verlag, Göttingen, **2004**.
- [176] M. Shibasaki, E. M. Vogl, T. Ohshima, *Asymmetric Heck Reaction*, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1533-1552, DOI: 10.1002/adsc.200404203.
- [177] G. K. Datta, H. von Schenck, A. Hallberg, M. Larhed, *Selective terminal Heck arylation of vinyl ethers with aryl chlorides: a combined experimental–computational approach including synthesis of betaxolol*, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3896-3903, DOI: 10.1021/jo0602367.
- [178] P. Muller, *Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)*, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1077-1184, DOI: 10.1351/pac199466051077/html.
- [179] T. Ikeda, J. Ando, A. Miyazono, X.-H. Zhu, H. Tsumagari, T. Nohara, K. Yokomizo, M. Uyeda, *Anti-herpes virus activity of Solanum steroidal glycosides*, *Biol. Pharm. Bull.* **2000**, 23, 363-364, DOI: 10.1248/bpb.23.363.
- [180] C. M. Spencer, K. L. Goa, *Iodixanol: a review of its pharmacodynamic and pharmacokinetic properties and diagnostic use as an x-ray contrast medium*, *Drugs* **1996**, 52, 899-927, DOI: 10.2165/00003495-199652060-00013.
- [181] S. S. Zade, N. Zamoshchik, A. R. Reddy, G. Fridman-Marueli, D. Sheberla, M. Bendikov, *Products and mechanism of acene dimerization. A computational study*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10803-10816, DOI: 10.1021/ja106594v.
- [182] X. Zhang, Z. Lu, L. Ye, C. Zhan, J. Hou, S. Zhang, B. Jiang, Y. Zhao, J. Huang, S. Zhang, *A potential perylene diimide dimer-based acceptor material for highly efficient solution-processed non-fullerene organic solar cells with 4.03% efficiency*, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 5791-5797, DOI: 10.1002/adma.201300897.
- [183] A. Eichner, J. Wohlrab, *Pharmacology of inhibitors of Janus kinases–Part 1: Pharmacokinetics*, *J. Dtsch. Dermatol.* **2022**, 20, 1485-1499, DOI: 10.1111/ddg.14921.
- [184] F. Böckler, B. Dill, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, P. Heretsch, R. Matissek, G. Pohnert, A. Rühling, S. Schmidt, G. Sprenger, *Dimerisation*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.

- [185] A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter, *Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)*, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 2287-2311, DOI: 10.1351/pac199668122287.
- [186] C. Bergmann, E. Wimmer, *Role of tyrosine kinases in tumor progression of the head and neck*, *HNO* **2009**, 57, 123-132, DOI: 10.1007/s00106-008-1868-x.
- [187] N. J. Marianayagam, M. Sunde, J. M. Matthews, *The power of two: protein dimerization in biology*, *Trends Biochem. Sci.* **2004**, 29, 618-625, DOI: 10.1016/j.tibs.2004.09.006.
- [188] F. Wöhler, J. Liebig, *Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure*, *Ann. Phar.* **1832**, 3, 249-282, DOI: 10.1002/jlac.18320030302.
- [189] F. Böckler, B. Dill, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, P. Heretsch, R. Matissek, G. Pohnert, A. Rühling, S. Schmidt, G. Sprenger, *Diels-Alder-Reaktion*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2004**.
- [190] P. Corradini, G. Guerra, L. Cavallo, *Do new century catalysts unravel the mechanism of stereocontrol of old Ziegler–Natta catalysts?*, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 231-241, DOI: 10.1021/ar030165n.
- [191] D. H. Williams, A. J. Maguire, W. Tsuzuki, M. S. Westwell, *An analysis of the origins of a cooperative binding energy of dimerization*, *Sci.* **1998**, 280, 711-714, DOI: 10.1126/science.280.5364.711.
- [192] C. G. Smith, R. A. Nyquist, N. H. Mahle, P. B. Smith, S. J. Martin, A. J. Pasztor, *Analysis of synthetic polymers*, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 119-141, DOI: 10.1021/ac00139a008.
- [193] O. Novaro, S. Chow, P. Magnouat, *Mechanism of oligomerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts*, *J. Catal.* **1976**, 41, 91-100, DOI: 10.1016/0021-9517(76)90204-9.
- [194] P. Eyerer, T. Hirth, P. Elsner, *Polymer Engineering - Technologien und Praxos*, Springer Verlag, Heidelberg, **2008**.
- [195] G. Wilke, *Das Portrait: Karl Ziegler 70 Jahre*, *Chem. unserer Zeit* **1968**, 2, 194-200, DOI: 10.1002/ciuz.19680020605.
- [196] C.-L. Sun, Z.-J. Shi, *Transition-metal-free coupling reactions*, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 9219-9280, DOI: 10.1021/cr400274j.
- [197] R. Dey, S. Rajput, P. Banerjee, *Metal-free domino Cloke-Wilson rearrangement-hydration-dimerization of cyclopropane carbaldehydes: A facile access to oxybis (2-aryltetrahydrofuran) derivatives*, *Tetrahedron* **2020**, 76, 131080, DOI: 10.1016/j.tet.2020.131080.
- [198] E. Rosta, A. Warshel, *Origin of Linear Free Energy Relationships: Exploring the Nature of the Off-Diagonal Coupling Elements in S_N2 Reactions.*, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 3574-3585, DOI: 10.1021/ct2009329.
- [199] P. Skyes, *Guidebook to Mechanisms in Organic Chemistry, 6th edition, 13: Linear free energy relationships*, Longman Group Limited Verlag, New York, **1986**.
- [200] H. Jaffe, *A reexamination of the Hammett equation*, *Chem. Rev.* **1953**, 53, 191-261, DOI: 10.1021/cr60165a003.
- [201] H. C. Brown, Y. Okamoto, *Substituent Constants for Aromatic Substitution¹⁻³*, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1913-1917, DOI: 10.1021/ja01565a039.
- [202] P. R. Wells, *Linear Free Energy Relationships*, *Chem. Rev.* **1963**, 63, 171-219, DOI: 10.1021/cr60222a005.
- [203] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters*, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165-195, DOI: 10.1021/cr00002a004.
- [204] C. D. Johnson, *The Hammett Equation*, Cambridge University Press, Cambridge, **1973**.
- [205] E. M. Kosower, D. Hofmann, K. Wallenfels, *Pyridinium Complexes. IV. The Effect of N-Substituents on the Position of the Iodide Charge-transfer Band*, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2755-2757, DOI: 10.1021/ja00873a023.
- [206] C. Reichardt, R. Müller, *Über Pyridinium-N-phenolat-betaïne und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln, VIII. Der Substituenteneinfluß auf das Elektronenanregungsspektrum der Pyridinium-N-phenolat-betaïne*, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1976, 1937-1952, DOI: 10.1002/jlac.197619761102.

- [207] A. P. W. Schneeweis, *Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine - Der Weg zum antiaromatischen anellierten 1,4-Thiazin*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2019**.
- [208] J. Heinze, *Cyclic voltammetry - "electrochemical spectroscopy". New analytical methods (25)*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831-847, DOI: 10.1002/anie.198408313; *Cyclovoltammetrie - die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers*, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840, DOI: 10.1002/ange.19840961104.
- [209] J. Heinze, *Ultramicroelectrodes in electrochemistry*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1268-1288, DOI: 10.1002/anie.199312681; *Elektrochemie mit Ultramikroelektroden*, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 1327-1349, DOI: 10.1002/ange.19931050906.
- [210] B. Speiser, *Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie*, *Chem. unserer Zeit* **1981**, *15*, 62-67, DOI: 10.1002/ciuz.19810150206.
- [211] B. Speiser, *Elektroanalytische Methoden I: Elektrodenreaktionen und Chronoamperometrie*, *Chem. unserer Zeit* **1981**, *15*, 21-26, DOI: 10.1002/ciuz.19810150105.
- [212] C. S. Krämer, *Di- und Triphenothiazine - Neue Modellsysteme für redoxschaltbare molekulare Drähte*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2003**.
- [213] H. Yamada, K. Yoshii, M. Asahi, M. Chiku, Y. Kitazumi, *Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals*, *Electrochemistry* **2022**, *90*, 102005-102005, DOI: 10.5796/electrochemistry.22-66082.
- [214] R. R. Gagne, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements*, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2854-2855, DOI: 10.1021/ic50211a080.
- [215] P. Zanello, *Electrochemical and X-ray Structural Aspects of Transition Metal Complexes Containing Redox-Active Ferrocene Ligands*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2007**, DOI: 10.1002/9783527615599.ch07.
- [216] I. Kosuke, N. Toshio, K. Toshihiko, H. Chieko, *Experimental Studies of the Liquid Junction Potential between Electrolyte Solutions in Different Solvents. I. Water-Organic Solvent Junctions*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 783-789, DOI: 10.1246/bcsj.51.783.
- [217] G. A. Mabbott, *An introduction to cyclic voltammetry*, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697-702, DOI: 10.1021/ed060p697.
- [218] K. Takahashi, M. Ogiyama, *2,5-Bis(3,5-di-*t*-butyl-4-oxo-cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)-2,5-dihydro-1,4-dithiapentalene: a new class of amphoteric multistage redox systems consisting of both the Wurster and the Weitz types*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1196-1198, DOI: 10.1039/C39900001196.
- [219] S. Hünig, *Stable radical ions*, *Pure Appl. Chem.* **1967**, *15*, 109-122, DOI: 10.1351/pac196715010109.
- [220] K. Deuchert, S. Hünig, *Multistage organic redox systems-a general structural principle*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 875-886, DOI: 10.1002/anie.197808753; *Mehrstufige organische Redoxsysteme - ein allgemeines Strukturprinzip*, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 927-938, DOI: 10.1002/ange.19780901204.
- [221] L. Michaelis, *Semiquinones, the Intermediate Steps of Reversible Organic Oxidation-Reduction*, *Chem. Rev.* **1935**, *16*, 243-286, DOI: 10.1021/cr60054a004.
- [222] F. Hinderer, *UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie*, Springer Verlag, Wiesbaden, **2020**.
- [223] W. Demtröder, *Atoms, molecules and photons. An introduction to atomic-, molecular- and quantum-physics; with 43 tables*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, **2006**.
- [224] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2000**,
- [225] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, **2006**, DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4.
- [226] S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2016**.
- [227] M. A. El-Sayed, *Triplet state. Its radiative and nonradiative properties*, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 8-16, DOI: 10.1021/ar50001a002.

- [228] G. G. Stokes, *XXX. On the change of refrangibility of light*, *Phil. Trans. R. Soc.* **1852**, 463-562, DOI: 10.1098/rstl.1852.0022.
- [229] C. A. Parker, W. T. Rees, *Fluorescence spectrometry. A review*, *Analyst* **1962**, 87, 83-111, DOI: 10.1039/AN9628700083.
- [230] M. Kasha, *Characterization of electronic transitions in complex molecules*, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14-19, DOI: 10.1039/DF9500900014.
- [231] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik. Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1996**.
- [232] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin*, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, 57, 1894-1904, DOI: 10.1039/TF9615701894.
- [233] S. L. Buchwald, C. Mauger, G. Mignani, U. Scholz, *Industrial-Scale Palladium-Catalyzed Coupling of Aryl Halides and Amines-A Personal Account*, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 23-39, DOI: 10.1002/adsc.200505158.
- [234] R. Loutfy, A.-M. Hor, C.-K. Hsiao, G. Baranyi, P. Kazmaier, *Organic photoconductive materials*, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1047-1054, DOI: 10.1351/pac198860071047.
- [235] L. B. Schein, *Electrophotography and development physics*, Springer Verlag, Berlin, **1992**.
- [236] E. Moulin, J. J. Armao IV, N. Giuseppone, *Triarylamine-based supramolecular polymers: Structures, dynamics, and functions*, *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 975-983, DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00536.
- [237] R. Kohlbecher, *Sequenziell Palladium-katalysierte Mehrkomponentensynthese von biarylsubstituierten Triarylaminen*, Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2021**.
- [238] P. Cias, C. Slugovc, G. Gescheidt, *Hole transport in triphenylamine based OLED devices: from theoretical modeling to properties prediction*, *J. Phy. Chem. A* **2011**, 115, 14519-14525, DOI: 10.1021/jp207585j.
- [239] F. Becker, *Über die Stabilität von Ammonium-und Amminiums Salzen der Arylamine*, *Chem. Ber.* **1953**, 86, 1150-1157, DOI: 10.1002/cber.19530860920.
- [240] A. Sobolev, V. Belsky, I. Romm, N. Y. Chernikova, E. Guryanova, *Structural investigation of the triaryl derivatives of the Group V elements. IX. Structure of triphenylamine, C₁₈H₁₅N*, *Acta Cryst. C* **1985**, 41, 967-971, DOI: 10.1107/S0108270185006217.
- [241] M. U. Munshi, G. Berden, J. Martens, J. Oomens, *Gas-phase vibrational spectroscopy of triphenylamine: the effect of charge on structure and spectra*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 19881-19889, DOI: 10.1039/C7CP02638B.
- [242] I. Reva, L. Lapinski, N. Chattopadhyay, R. Fausto, *Vibrational spectrum and molecular structure of triphenylamine monomer: A combined matrix-isolation FTIR and theoretical study*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 3844-3850, DOI: 10.1039/B306489A.
- [243] B.-C. Wang, H.-R. Liao, J.-C. Chang, L. Chen, J.-T. Yeh, *Electronic structure and molecular orbital study of hole-transport material triphenylamine derivatives*, *J. Lumin.* **2007**, 124, 333-342, DOI: 10.1016/j.jlumin.2005.11.016.
- [244] M. Malagoli, J. L. Brédas, *Density functional theory study of the geometric structure and energetics of triphenylamine-based hole-transporting molecules*, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 327, 13-17, DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00757-0.
- [245] J. Pacansky, R. J. Waltman, H. Seki, *Ab initio computational studies on the structures and energetics of hole transport molecules: triphenylamine*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 55-59, DOI: 10.1246/bcsj.70.55.
- [246] J. Wu, B. A. Wilson, D. W. Smith, S. O. Nielsen, *Towards an understanding of structure-nonlinearity relationships in triarylamine-based push-pull electro-optic chromophores: the influence of substituent and molecular conformation on molecular hyperpolarizabilities*, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 2591-2599, DOI: 10.1039/C3TC32510E.
- [247] D. P. Hagberg, T. Marinado, K. M. Karlsson, K. Nonomura, P. Qin, G. Boschloo, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun, *Tuning the HOMO and LUMO energy levels of organic*

- chromophores for dye sensitized solar cells*, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9550-9556, DOI: 10.1021/jo701592x.
- [248] J.-H. Pan, H.-L. Chiu, L. Chen, B.-C. Wang, *Theoretical investigations of triphenylamine derivatives as hole transporting materials in OLEDs: Correlation of the Hammett parameter of the substituent to ionization potential, and reorganization energy level*, *Comput. Mater. Sci.* **2006**, 38, 105-112, DOI: 10.1016/j.commatsci.2006.01.011.
- [249] R. A. Marcus, *Electron transfer reactions in chemistry: theory and experiment (Nobel lecture)*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1111-1121, DOI: 10.1002/anie.199311113; *Elektronentransferreaktionen in der Chemie-Theorie und Experiment (Nobel-Vortrag)*, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1161-1172, DOI: 10.1002/ange.19931050804.
- [250] Z. Ning, H. Tian, *Triarylamine: a promising core unit for efficient photovoltaic materials*, *Chem. Commun.* **2009**, 5483-5495, DOI: 10.1039/B908802D.
- [251] M. Thelakkat, *Star-shaped, dendrimeric and polymeric triarylamine as photoconductors and hole transport materials for electro-optical applications*, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, 287, 442-461, DOI: 10.1002/1439-2054(20020701)287:7<442::AID-MAME442>3.0.CO;2-H.
- [252] V. Kertesz, G. J. Van Berkel, *Monitoring ionic adducts to elucidate reaction mechanisms: reduction of tetracyanoquinodimethane and oxidation of triphenylamine investigated using on-line electrochemistry/electrospray mass spectrometry*, *J. Solid State Electrochem.* **2005**, 9, 390-397, DOI: 10.1007/s10008-004-0611-0.
- [253] W. Wang, L. Zhang, T. Wang, Z. Zhang, X. Wang, C. Cheng, X. Liu, *Inner-pore reduction nucleation of palladium nanoparticles in highly conductive wurster-type covalent organic frameworks for efficient oxygen reduction electrocatalysis*, *J. Energy Chem.* **2023**, 77, 543-552, DOI: 10.1016/j.jechem.2022.11.032.
- [254] J. M. Rotter, R. Guntermann, M. Auth, A. Mähringer, A. Sperlich, V. Dyakonov, D. D. Medina, T. Bein, *Highly conducting Wurster-type twisted covalent organic frameworks*, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 12843-12853, DOI: 10.1039/D0SC03909H.
- [255] E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams, *Anodic oxidation pathways of aromatic amines. Electrochemical and electron paramagnetic resonance studies*, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3498-3503, DOI: 10.1021/ja00967a006.
- [256] S. Dapperheld, E. Steckhan, K. H. G. Brinkhaus, T. Esch, *Organic Electron Transfer Systems, II Substituted Triarylamine Cation-Radical Redox Systems—Synthesis, Electrochemical and Spectroscopic Properties, Hammet Behavior, and Suitability as Redox Catalysts*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1991**, 124, 2557-2567, DOI: 10.1002/cber.19911241127.
- [257] J. Roncali, *Molecular bulk heterojunctions: an emerging approach to organic solar cells*, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1719-1730, DOI: 10.1021/ar900041b.
- [258] K. Sudhakar, L. Giribabu, *Triphenylamine corrole dyads: Synthesis, characterization and substitution effect on photophysical properties*, *Chem. Sci. J.* **2017**, 129, 223-237, DOI: 10.1007/s12039-016-1219-5.
- [259] J. Wiermann, J. M. Kaminski, E. Pankert, D. Hertel, K. Meerholz, C. M. Marian, T. J. J. Müller, *Highly Luminescent Blue Emitter with Balanced Hybridized Locally and Charge-Transfer Excited-States Emission*, *ChemPhotoChem* **2023**, 7, e202200265, DOI: 10.1002/cptc.202200265.
- [260] I. Goldberg, M. Nimerovsky, *Über Triphenylamin und Triphenylamin-carbonsäure*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 2448-2452, DOI: 10.1002/cber.190704002171.
- [261] M. S. Driver, J. F. Hartwig, *A second-generation catalyst for aryl halide amination: Mixed secondary amines from aryl halides and primary amines catalyzed by (DPPF)PdCl₂*, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7217-7218, DOI: 10.1021/ja960937t.
- [262] J. P. Wolfe, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *An improved catalyst system for aromatic carbon–nitrogen bond formation: the possible involvement of bis(phosphine) palladium complexes as key intermediates*, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7215-7216, DOI: 10.1021/ja9608306.

- [263] N. Kataoka, Q. Shelby, J. P. Stambuli, J. F. Hartwig, *Air stable, sterically hindered ferrocenyl dialkylphosphines for palladium-catalyzed C-C, C-N, and C-O bond-forming cross-couplings*, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5553-5566, DOI: 10.1021/jo025732j.
- [264] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Rational development of practical catalysts for aromatic carbon – nitrogen bond formation*, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805-818, DOI: 10.1021/ar9600650.
- [265] J. F. Hartwig, *Carbon - heteroatom bond-forming reductive eliminations of amines, ethers, and sulfides*, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852-860, DOI: 10.1021/ar970282g.
- [266] G. Evano, N. Blanchard, M. Toumi, *Copper-mediated coupling reactions and their applications in natural products and designed biomolecules synthesis*, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3054-3131, DOI: 10.1021/cr8002505.
- [267] T. Manifar, S. Rohani, *Synthesis and analysis of triphenylamine: a review*, *Can. J. Chem. Eng.* **2004**, *82*, 323-334, DOI: 10.1002/cjce.5450820213.
- [268] Y. Kanazawa, T. Yokota, H. Ogasa, H. Watanabe, T. Hanakawa, S. Soga, M. Kawatsura, *Chemoselective amination of bromiodobenzenes with diarylamines by palladium/Xantphos or ligand-free copper catalysts*, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 1395-1402, DOI: 10.1016/j.tet.2015.01.028.
- [269] J. Wiefemann, *Synthese und Charakterisierung konformationell verdrillter Triphenylamin-Chromophore als potentielle TADF-Emitter*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2023**.
- [270] T. Hatakeyama, R. Imayoshi, Y. Yoshimoto, S. K. Ghorai, M. Jin, H. Takaya, K. Norisuye, Y. Sohrin, M. Nakamura, *Iron-catalyzed aromatic amination for nonsymmetrical triarylamine synthesis*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20262-20265, DOI: 10.1021/ja309845k.
- [271] M. Liang, J. Chen, *Arylamine organic dyes for dye-sensitized solar cells*, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3453-3488, DOI: 10.1039/C3CS35372A.
- [272] C. W. N. Cumper, A. Thurston, *Electric dipole moments and molecular conformations of aromatic amines, phosphites, and phosphates*, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 422-426, DOI: 10.1039/J29710000422.
- [273] D. Hellwinkel, M. Melan, C. R. Degel, *Die stereochemie ortho-substituierter triphenylamin-derivate*, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1895-1907, DOI: 10.1016/S0040-4020(01)83217-8.
- [274] B.-B. Cui, Y. Han, N. Yang, S. Yang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Jia, L. Zhao, Y.-W. Zhong, Q. Chen, *Propeller-shaped, triarylamine-rich, and dopant-free hole-transporting materials for efficient n-i-p perovskite solar cells*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 41592-41598, DOI: 10.1021/acsami.8b15423.
- [275] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J.-i. Fujisawa, M. Hanaya, *Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes*, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15894-15897, DOI: 10.1039/C5CC06759F.
- [276] C. Ji, L. Yin, L. Wang, T. Jia, S. Meng, Y. Sun, Y. Li, *Linkage effects of linear D- π -A- π -D type diketopyrrolopyrrole-triphenylamine based solution-processable organic small molecule photovoltaic materials*, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 4019-4026, DOI: 10.1039/C3TC32214A.
- [277] L. E. Polander, P. Pahnner, M. Schwarze, M. Saalfrank, C. Koerner, K. Leo, *Hole-transport material variation in fully vacuum deposited perovskite solar cells*, *APL Mater.* **2014**, *2*, DOI: 10.1063/1.4889843.
- [278] X. Che, X. Xiao, J. D. Zimmerman, D. Fan, S. R. Forrest, *High-efficiency, vacuum-deposited, small-molecule organic tandem and triple-junction photovoltaic cells*, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400568, DOI: 10.1002/aenm.201400568.
- [279] D. Bi, W. Tress, M. I. Dar, P. Gao, J. Luo, C. Renevier, K. Schenk, A. Abate, F. Giordano, J.-P. Correa Baena, *Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites*, *Sci. Adv.* **2016**, *2*, e1501170, DOI: 10.1126/sciadv.1501170.
- [280] T. Noda, H. Ogawa, Y. Shirota, *A Blue-Emitting Organic Electroluminescent Device Using a Novel Emitting Amorphous Molecular Material, 5,5'-Bis(dimesitylboryl)-2,2'*

- bithiophene*, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 283-285, DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199903)11:4<283::AID-ADMA283>3.0.CO;2-V.
- [281] Y. Shirota, H. Kageyama, *Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices*, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010, DOI: 10.1021/cr050143+.
- [282] Z. Ning, Z. Chen, Q. Zhang, Y. Yan, S. Qian, Y. Cao, H. Tian, *Aggregation-induced emission (AIE)-active starburst triarylamine fluorophores as potential non-doped red emitters for organic light-emitting diodes and Cl₂ gas chemodosimeter*, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3799-3807, DOI: 10.1002/adfm.200700649.
- [283] H. Itoi, T. Jang, S. Kaneshashi, T. Shimomura, K. Ogino, *Synthesis and properties of a new AIE macrocyclic emitter with triarylamine backbone*, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 3579-3582, DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.08.004.
- [284] J. Hua, H. Tian, H. Zhang, *Aggregation-Induced Emission: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Verlag, Chichester, **2013**.
- [285] F. Rizzo, F. Cucinotta, *Recent Developments in AIEgens for Non-doped and TADF OLEDs*, *Isr. J. Chem.* **2018**, *58*, 874-888, DOI: 10.1002/ijch.201800049.
- [286] J. Zhang, Y. Bai, Q. Wei, L. Cao, T. Wang, Z. Ge, *Efficient bipolar AIE emitters for high-performance nondoped OLEDs*, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 11771-11777, DOI: 10.1039/D0TC02566F.
- [287] K. Sakanoue, M. Motoda, M. Sugimoto, S. Sakaki, *A molecular orbital study on the hole transport property of organic amine compounds*, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5551-5556, DOI: 10.1021/jp990206q.
- [288] B. E. Koene, D. E. Loy, M. E. Thompson, *Asymmetric triaryldiamines as thermally stable hole transporting layers for organic light-emitting devices*, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2235-2250, DOI: 10.1021/cm980186p.
- [289] Y. Song, C. a. Di, X. Yang, S. Li, W. Xu, Y. Liu, L. Yang, Z. Shuai, D. Zhang, D. Zhu, *A cyclic triphenylamine dimer for organic field-effect transistors with high performance*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15940-15941, DOI: 10.1021/ja064726s.
- [290] A. Facchetti, *π -Conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications*, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733-758, DOI: 10.1021/cm102419z.
- [291] R. Li, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Micro-and nanocrystals of organic semiconductors*, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 529-540, DOI: 10.1021/ar900228v.
- [292] G. Li, W. Dai, Y. Lei, J. Shi, B. Tong, Z. Cai, Y. Dong, *Recent Advances in Organic Room Temperature Phosphorescence of Triphenylamine-Based Doping Systems*, *ChemPhotoChem* **2023**, *7*, e202200198, DOI: 10.1002/cptc.202200198.
- [293] K. Y. Law, *Organic photoconductive materials: recent trends and developments*, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449-486, DOI: 10.1021/cr00017a020.
- [294] H. B. Goodbrand, N.-X. Hu, *Ligand-accelerated catalysis of the Ullmann condensation: Application to hole conducting triarylamine*, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 670-674, DOI: 10.1021/jo981804o.
- [295] J. S. Facci, M. Stolka, *Redox migration mechanism of charge transport in molecularly doped polymers*, *Philos. Mag. B* **1986**, *54*, 1-18, DOI: 10.1080/13642818608243174.
- [296] C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, F. Miomandre, G. Clavier, P. Audebert, *Redox-controlled fluorescence modulation (electrofluorochromism) in triphenylamine derivatives*, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 34332-34342, DOI: 10.1039/C4RA02675F.
- [297] C. P. Kuo, Y. S. Lin, M. k. Leung, *Electrochemical fluorescence switching properties of conjugated polymers composed of triphenylamine, fluorene, and cyclic urea moieties*, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 5068-5078, DOI: 10.1002/pola.26354.
- [298] H.-J. Yen, G.-S. Liou, *Solution-processable triarylamine-based electroactive high performance polymers for anodically electrochromic applications*, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 255-264, DOI: 10.1039/C1PY00346A;.
- [299] E. Bellmann, S. E. Shaheen, S. Thayumanavan, S. Barlow, R. H. Grubbs, S. R. Marder, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *New triarylamine-containing polymers as hole transport materials in organic light-emitting diodes: Effect of polymer structure and cross-linking on device characteristics*, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1668-1676, DOI: 10.1021/cm980030p.

- [300] L. Michalczyk, S. de Gala, J. W. Bruno, *Chelating aryloxide ligands in the synthesis of titanium, niobium, and tantalum compounds: Electrochemical studies and styrene polymerization activities*, *Organometallics* **2001**, *20*, 5547-5556, DOI: 10.1021/om010459h.
- [301] J.-H. Tang, Y.-Q. He, J.-Y. Shao, Z.-L. Gong, Y.-W. Zhong, *Multistate redox switching and near-infrared electrochromism based on a star-shaped triruthenium complex with a triarylamine core*, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 35253, DOI: 10.1038/srep35253.
- [302] H.-J. Yen, G.-S. Liou, *Recent advances in triphenylamine-based electrochromic derivatives and polymers*, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 3001-3018, DOI: 10.1039/C8PY00367J.
- [303] T. Hirao, *Redox systems under nano-space control*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, **2006**.
- [304] J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *Molecules for charge-based information storage*, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 638-650, DOI: 10.1021/ar200107x.
- [305] K. Terada, K. Kanaizuka, V. M. Iyer, M. Sannodo, S. Saito, K. Kobayashi, M. a. Haga, *Memory Effects in Molecular Films of Free-Standing Rod-Shaped Ruthenium Complexes on an Electrode*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *28*, 6287-6291, DOI: 10.1002/anie.201100142; *Memory Effects in Molecular Films of Free-Standing Rod-Shaped Ruthenium Complexes on an Electrode*, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6411-6415, DOI: 10.1002/ange.201100142.
- [306] C. Simão, M. Mas-Torrent, N. Crivillers, V. Lloveras, J. M. Artés, P. Gorostiza, J. Veciana, C. Rovira, *A robust molecular platform for non-volatile memory devices with optical and magnetic responses*, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 359-364, DOI: 10.1038/nchem.1013.
- [307] P. M. Beaujuge, J. R. Reynolds, *Color control in π -conjugated organic polymers for use in electrochromic devices*, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 268-320, DOI: 10.1021/cr900129a.
- [308] M. Higuchi, *Stimuli-responsive metallo-supramolecular polymer films: design, synthesis and device fabrication*, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9331-9341, DOI: 10.1039/C4TC00689E.
- [309] H. Lim, S. Seo, S. Pascal, Q. Bellier, S. Rigaut, C. Park, H. Shin, O. Maury, C. Andraud, E. Kim, *Nir electrofluorochromic properties of aza-boron-dipyrromethene dyes*, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 18867, DOI: 10.1038/srep18867.
- [310] R. Sakamoto, K.-H. Wu, R. Matsuoka, H. Maeda, H. Nishihara, *π -Conjugated bis(terpyridine)metal complex molecular wires*, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7698-7714, DOI: 10.1039/C5CS00081E.
- [311] D. Sakamaki, A. Ito, K. Furukawa, T. Kato, M. Shiro, K. Tanaka, *A polymacrocyclic oligoarylamine with a pseudobeltane motif: towards a cylindrical multispin system*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12776-12781, DOI: 10.1002/anie.201206831; *A Polymacrocyclic Oligoarylamine with a Pseudobeltane Motif: Towards a Cylindrical Multispin System*, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12948-12953, DOI: 10.1002/ange.201206831.
- [312] T. G. Sun, Z. L. Gong, J. Y. Shao, Y. W. Zhong, *A Star-Shaped Solvatofluorochromic Pyrene-Triarylamine Derivative as a Fluorescent Thermometer over a Wide Temperature Range*, *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 1515-1520, DOI: 10.1002/cjoc.202000238.
- [313] B. Dumat, G. Bordeau, E. Faurel-Paul, F. Mahuteau-Betzer, N. Saettel, G. Metge, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, M.-P. Teulade-Fichou, *DNA switches on the two-photon efficiency of an ultrabright triphenylamine fluorescent probe specific of AT regions*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12697-12706, DOI: 10.1021/ja404422z.
- [314] T. Jiang, N. Lu, Y. Hang, J. Yang, J. Mei, J. Wang, J. Hua, H. Tian, *Dimethoxy triarylamine-derived terpyridine-zinc complex: a fluorescence light-up sensor for citrate detection based on aggregation-induced emission*, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 10040-10046, DOI: 10.1039/C6TC03042D.
- [315] Y. Zuo, Z. Gou, Y. Zhang, T. Yang, W. Lin, *Thermally responsive materials for bioimaging*, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 67-75, DOI: 10.1002/asia.201801305.

- [316] X.-d. Wang, O. S. Wolfbeis, R. J. Meier, *Luminescent probes and sensors for temperature*, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7834-7869, DOI: 10.1039/C3CS60102A.
- [317] B. Hu, X. Chen, Y. Wang, P. Lu, Y. Wang, *Structure–Property Investigations of Substituted Triarylamines and Their Applications as Fluorescent pH Sensors*, *Chem. Asian J.* **2013**, 8, 1144-1151, DOI: 10.1002/asia.201300028.
- [318] S. Wang, H. Xu, Q. Yang, Y. Song, Y. Li, *A triphenylamine-based colorimetric and “turn-on” fluorescent probe for detection of cyanide anions in live cells*, *RSC Adv.* **2015**, 5, 47990-47996, DOI: 10.1039/C5RA05807D.
- [319] F. Kolcu, D. Erdener, İ. Kaya, *A Schiff base based on triphenylamine and thiophene moieties as a fluorescent sensor for Cr(III) ions: Synthesis, characterization and fluorescent applications*, *Inorganica Chim. Acta* **2020**, 509, 119676, DOI: 10.1016/j.ica.2020.119676.
- [320] X. Wang, W. Shi, L. Feng, J. Ma, Y. Li, X. Kong, Y. Chen, Y. Hui, Z. Xie, *A highly selective and sensitive Schiff-base based turn-on optical sensor for Cu²⁺ in aqueous medium and acetonitrile*, *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, 79, 50-54, DOI: 10.1016/j.inoche.2017.03.006.
- [321] X. Wang, G. Ding, Y. Wang, S. Mao, K. Wang, Z. Ge, Y. Zhang, X. Li, C.-H. Hung, *Novel application of a fluorescent dye based on triphenylamine: Rapid detection of hydrazine in living cells and in vitro*, *Tetrahedron* **2020**, 76, 131726, DOI: 10.1016/j.tet.2020.131726.
- [322] Y. Duan, G. Ding, M. Yao, Q. Wang, H. Guo, X. Wang, Y. Zhang, J. Li, X. Li, X. Qin, *Novel triphenylamine-based fluorescent chemo-sensors for fast detection of thiophenols in vitro and in vivo*, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2020**, 236, 118348, DOI: 10.1016/j.saa.2020.118348.
- [323] A. Karak, S. K. Manna, A. K. Mahapatra, *Triphenylamine-based small-molecule fluorescent probes*, *Anal. Methods* **2022**, 14, 972-1005, DOI: 10.1039/D2AY00134A.
- [324] H. N. Abdelhamid, G. A.-E. Mahmoud, W. Sharmoukh, *Correction: a cerium-based MOFzyme with multi-enzyme-like activity for the disruption and inhibition of fungal recolonization*, *J. Mater. Chem. B* **2020**, 8, 7557-7557, DOI: 10.1039/D0TB90139C.
- [325] M. C. Jennings, M. E. Forman, S. M. Duggan, K. P. C. Minbiole, W. M. Wuest, *Efflux Pumps Might Not Be the Major Drivers of QAC Resistance in Methicillin-Resistant Staphylococcus aureus*, *ChemBioChem* **2017**, 18, 1573-1577, DOI: 10.1002/cbic.201700233.
- [326] J. Liang, W. Yue, Z. Sun, A. Tong, *Two Novel Ca(II)-Carboxylate Coordination Polymers: Crystal Structures and Antimyeloma Activity Evaluation*, *J. Struct. Chem.* **2019**, 60, 1842-1849, DOI: 10.1134/S0022476619110192.
- [327] E. Riedel, C. Janiak, *Übungsbuch: Allgemeine und Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **2015**.
- [328] P. M. Dewick, *Essentials of Organic Chemistry: For Students of Pharmacy, Medicinal Chemistry and Biological Chemistry*, John Wiley & Sons Verlag, Chichester, **2006**.
- [329] J. W. B. Fyfe, N. J. Fazakerley, A. J. B. Watson, *Chemoselective Suzuki–Miyaura Cross-Coupling via Kinetic Transmetalation*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1249-1253, DOI: 10.1002/anie.201610797; *Chemoselective Suzuki–Miyaura Cross-Coupling via Kinetic Transmetalation*, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 1269-1273, DOI: 10.1002/ange.201610797.
- [330] S. Nave, R. P. Sonawane, T. G. Elford, V. K. Aggarwal, *Protodeboronation of tertiary boronic esters: asymmetric synthesis of tertiary alkyl stereogenic centers*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17096-17098, DOI: 10.1021/ja1084207.
- [331] K. Billingsley, S. L. Buchwald, *Highly efficient monophosphine-based catalyst for the palladium-catalyzed suzuki-miyaura reaction of heteroaryl halides and heteroaryl boronic acids and esters*, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3358-3366, DOI: 10.1021/ja068577p.
- [332] D. Lumpi, B. Holzer, J. Binting, E. Horkel, S. Waid, H. D. Wanzenböck, M. Marchetti-Deschmann, C. Hametner, E. Bertagnolli, I. Kymissis, *Substituted triphenylamines as*

- building blocks for star shaped organic electronic materials*, *New J. Chem.* **2015**, 39, 1840-1851, DOI: 10.1039/C4NJ01695E.
- [333] H. Doucet, J. C. Hierso, *Palladium-based catalytic systems for the synthesis of conjugated enynes by Sonogashira reactions and related alkynylations*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 834-871, DOI: 10.1002/anie.200602761; *Palladium-Katalysatorsysteme für die Synthese von konjugierten Eninen durch Sonogashira-Kupplungen und verwandte Alkinylierungen*, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 850-888, DOI: 10.1002/ange.200602761.
- [334] P. Y. Bruice, *Organische Chemie - Studieren kompakt*, Pearson Verlag, München, **2011**.
- [335] C. G. Swain, E. C. Lupton, *Field and resonance components of substituent effects*, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4328-4337, DOI: 10.1021/ja01018a024.
- [336] B. W. D'Andrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M. E. Thompson, *Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors*, *Org. Electron.* **2005**, 6, 11-20, DOI: 10.1016/j.orgel.2005.01.002.
- [337] D. D. Méndez-Hernández, P. Tarakeshwar, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, V. Mujica, *Simple and accurate correlation of experimental redox potentials and DFT-calculated HOMO/LUMO energies of polycyclic aromatic hydrocarbons*, *J. Mol. Model.* **2013**, 19, 2845-2848, DOI: 10.1007/s00894-012-1694-7.
- [338] D. Ostermann, *Neue Fluoreszenzfarbstoffe mit Pyrrolo[3,4-c]pyrrol-Grundgerüst*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2001**.
- [339] R. Katoh, K. Suzuki, A. Furube, M. Kotani, K. Tokumaru, *Fluorescence quantum yield of aromatic hydrocarbon crystals*, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 2961-2965, DOI: 10.1021/jp807684m.
- [340] C. Reichardt, *Empirical Parameters of Solvent Polarity as Linear Free-Energy Relationships*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, 18, 98-110, DOI: 10.1002/anie.197900981; *Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität als lineare „Freie Enthalpie“-Beziehungen*, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 119-131, DOI: 10.1002/ange.19790910206.
- [341] M. Bragato, G. F. Rudorff, O. A. Lilienfeld, *Data enhanced Hammett-equation: reaction barriers in chemical space*, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 11859-11868, DOI: 10.1039/D0SC04235H.
- [342] A. D. Laurent, D. Jacquemin, *TD-DFT benchmarks: a review*, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, 113, 2019-2039, DOI: 10.1002/qua.24438.
- [343] P. C. Varras, P. S. Gritzapis, K. C. Fylaktakidou, *An explanation of the very low fluorescence and phosphorescence in pyridine: a CASSCF/CASMP2 study*, *Mol. Phys.* **2018**, 116, 154-170, DOI: 10.1080/00268976.2017.1371800.
- [344] I. Yamazaki, K. Sushida, H. Baba, *Vapor-phase fluorescence emissions of pyridine and its methyl derivatives: Excitation-energy dependence of nonradiative electronic relaxation*, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 381-387, DOI: 10.1063/1.438081.
- [345] M. Chachisvilis, A. H. Zewail, *Femtosecond dynamics of pyridine in the condensed phase: Valence isomerization by conical intersections*, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 7408-7418, DOI: 10.1021/jp991821x.
- [346] D. Fichou, *Handbook of oligo- and polythiophenes*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1999**,
- [347] I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl, *Light-emitting polythiophenes*, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2281-2305, DOI: 10.1002/adma.200500461.
- [348] S. C. Rasmussen, S. J. Evenson, C. B. McCausland, *Fluorescent thiophene-based materials and their outlook for emissive applications*, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4528-4543, DOI: 10.1039/C4CC09206F.
- [349] M. C. Chen, Y. L. Lee, Z. X. Huang, D. G. Chen, P. T. Chou, *Tuning Electron-Withdrawing Strength on Phenothiazine Derivatives: Achieving 100% Photoluminescence Quantum Yield by NO₂ Substitution*, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 7124-7130, DOI: 10.1002/chem.202000754.

- [350] L. N. Kloeters, *Synthese und Untersuchung neuartiger Phenothiazinyl- und Diarylamino-Acceptor-Konjugate mit konformativer Torsion als TADF-Emitter-Moleküle*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2022**.
- [351] C. Grewer, H.-D. Brauer, *Mechanism of the triplet-state quenching by molecular oxygen in solution*, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4230-4235, DOI: 10.1021/j100067a006.
- [352] H. Zhang, J. Feng, X. Ai, X. Zhang, Z. Yu, J. Zhang, *Spectroscopic study on the photophysical properties of chlorine substituted tetraphenylporphyrin-histidine and its zinc (II) complexes*, *Chin. Agric. Sci. Bull.* **2003**, *48*, 1794-1799, DOI: 10.1007/BF03184056.
- [353] R. Battino, *Oxygen and Ozone: Solubility Data Series*, Elsevier Verlag, Dayton, **2015**.
- [354] A. M. Wallace, C. Curiac, J. H. Delcamp, R. C. Fortenberry, *Accurate determination of the onset wavelength (λ_{onset}) in optical spectroscopy*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2021**, *265*, 107544, DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107544.
- [355] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [356] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865, DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [357] C. Adamo, V. Barone, *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model*, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170, DOI: 10.1063/1.478522.
- [358] 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: 10.1063/1.438955.
- [359] G. Scalmani, M. J. Frisch, *Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism*, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110, DOI: 10.1063/1.3359469.
- [360] R. L. Martin, *Natural transition orbitals*, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4775-4777, DOI: 10.1063/1.1558471.
- [361] A. Hantzsch, *Über die Halochromie und »Solvatochromie« des Dibenzal-acetons und einfacherer Ketone, sowie ihrer Ketochloride*, *Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 953-979, DOI: 10.1002/cber.19220550420.
- [362] C. Reichardt, *Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators*, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358, DOI: 10.1021/cr00032a005.
- [363] S. Schmode, *Entwicklung und Charakterisierung von Farbstoffen als Sonden zur Bestimmung der Lösungsmittleigenschaften von molekularen und ionischen Flüssigkeiten*, Dissertation, Universität Rostock, Rostock, **2018**.
- [364] R. Cinar, *Synthese, Struktur und Eigenschaften neuartiger 2-substituierter Chinoline und Bichromophore auf Pyrazolbasis*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2018**.
- [365] A. P. Demchenko, Y. Mély, G. Duportail, A. S. Klymchenko, *Monitoring biophysical properties of lipid membranes by environment-sensitive fluorescent probes*, *Biophys. J.* **2009**, *96*, 3461-3470, DOI: 10.1016/j.bpj.2009.02.012.
- [366] L. Onsager, *Electric moments of molecules in liquids*, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486-1493, DOI: 10.1021/ja01299a050.

- [367] J. G. Kirkwood, *Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special application to zwitterions*, *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 351-361, DOI: 10.1063/1.1749489.
- [368] M. W. Wong, M. J. Frisch, K. B. Wiberg, *Solvent effects. 1. The mediation of electrostatic effects by solvents*, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4776-4782, DOI: 10.1021/ja00013a010.
- [369] M. W. Wong, K. B. Wiberg, M. Frisch, *Hartree–Fock second derivatives and electric field properties in a solvent reaction field: Theory and application*, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 8991-8998, DOI: 10.1063/1.461230.
- [370] M. W. Wong, K. B. Wiberg, M. J. Frisch, *Solvent effects. 2. Medium effect on the structure, energy, charge density, and vibrational frequencies of sulfamic acid*, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 523-529, DOI: 10.1021/ja00028a019.
- [371] M. W. Wong, K. B. Wiberg, M. J. Frisch, *Solvent effects. 3. Tautomeric equilibria of formamide and 2-pyridone in the gas phase and solution: an ab initio SCRF study*, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1645-1652, DOI: 10.1021/ja00031a017.
- [372] M. J. Wildervanck, R. Hecht, A. Nowak-Król, *Synthesis and strong solvatochromism of push-pull thienylthiazole boron complexes*, *Mol.* **2022**, 27, 5510, DOI: 10.3390/molecules27175510.
- [373] T. Förster, K. Kasper, *Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz*, *Z. Phys. Chem.* **1954**, 1, 275-277, DOI: 10.1524/zipch.1954.1.5_6.275.
- [374] Y. Chen, J. W. Y. Lam, R. T. K. Kwok, B. Liu, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission: fundamental understanding and future developments*, *Mater. Horiz.* **2019**, 6, 428-433, DOI: 10.1039/C8MH01331D.
- [375] J. Mei, Y. Hong, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Tang, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission: the whole is more brilliant than the parts*, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5429-5479, DOI: 10.1002/adma.201401356.
- [376] H. Zhang, Z. Zhao, P. R. McGonigal, R. Ye, S. Liu, J. W. Y. Lam, R. T. K. Kwok, W. Z. Yuan, J. Xie, A. L. Rogach, *Clusterization-triggered emission: Uncommon luminescence from common materials*, *Mater. Today.* **2020**, 32, 275-292, DOI: 10.1016/j.mattod.2019.08.010.
- [377] C. Zhu, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission: a trailblazing journey to the field of biomedicine*, *ACS Appl. Bio Mater.* **2018**, 1, 1768-1786, DOI: 10.1021/acsabm.8b00600.
- [378] B. He, B. Situ, Z. Zhao, L. Zheng, *Promising applications of AIEgens in animal models*, *Small Methods.* **2020**, 4, 1900583, DOI: 10.1002/smt.201900583.
- [379] J. Li, J. Wang, H. Li, N. Song, D. Wang, B. Z. Tang, *Supramolecular materials based on AIE luminogens (AIEgens): construction and applications*, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 1144-1172, DOI: 10.1039/C9CS00495E.
- [380] L. Biesen, L. May, N. Nirmalanathan-Budau, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *Communication of Bichromophore Emission upon Aggregation-Aroyl-S,N-ketene Acetals as Multifunctional Sensor Merocyanines*, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 13426, DOI: 10.1002/chem.202102052.
- [381] A. Lapini, P. Fabbrizzi, M. Piccardo, M. di Donato, L. Lascialfari, P. Foggi, S. Cicchi, M. Biczysko, I. Carnimeo, F. Santoro, *Ultrafast resonance energy transfer in the umbelliferone-alizarin bichromophore*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 10059-10074, DOI: 10.1039/C3CP54609H.
- [382] A. S. Klymchenko, V. G. Pivovarenko, T. Ozturk, A. P. Demchenko, *Modulation of the solvent-dependent dual emission in 3-hydroxychromones by substituents*, *New J. Chem.* **2003**, 27, 1336-1343, DOI: 10.1039/B302965D.
- [383] A. S. Klymchenko, D. A. Yushchenko, Y. Mély, *Tuning excited state intramolecular proton transfer in 3-hydroxyflavone derivative by reaction of its isothiocyanate group with an amine*, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, 192, 93-97, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.05.009.
- [384] Z. Zhang, Y.-S. Wu, K.-C. Tang, C.-L. Chen, J.-W. Ho, J. Su, H. Tian, P.-T. Chou, *Excited-state conformational/electronic responses of saddle-shaped N,N'*

- disubstituted-dihydrodibenzo[a,c]phenazines: wide-tuning emission from red to deep blue and white light combination*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8509-8520, DOI: 10.1021/jacs.5b03491.
- [385] M. Denißen, *Festkörperemittierende Oxindol-Merocyanine und blaufluoreszente Naphthalene und Pyrazole - Multikomponentensynthese und photophysikalische Charakterisierung*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2015**.
- [386] S. W. Wright, D. L. Hageman, L. D. McClure, *Fluoride-mediated boronic acid coupling reactions*, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6095-6097, DOI: 10.1021/jo00099a049.
- [387] J. J. Molloy, C. P. Seath, M. J. West, C. McLaughlin, N. J. Fazakerley, A. R. Kennedy, D. J. Nelson, A. J. B. Watson, *Interrogating Pd(II) anion metathesis using a bifunctional chemical probe: A transmetalation switch*, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 126-130, DOI: 10.1021/jacs.7b11180.
- [388] D. Jacquemin, E. A. Perpète, *On the basis set convergence of TD-DFT oscillator strengths: Dinitrophenylhydrazones as a case study*, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* **2007**, *804*, 31-34, DOI: 10.1016/j.theochem.2006.10.012.
- [389] I. V. Alabugin, *Stereoelectronic effects: a bridge between structure and reactivity*, John Wiley & Sons Verlag, Chichester, **2016**, DOI: 10.1002/9781118906378.
- [390] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)*, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57, DOI: 10.1016/j.cplett.2004.06.011.
- [391] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615-6620, DOI: 10.1039/B810189B.
- [392] Z. Li, Z. R. Li, H. Meng, *Organic light-emitting materials and devices*, CRC Press, Boca Raton, **2006**, DOI: 10.1201/9781420017069.
- [393] L. Calió, S. Kazim, M. Grätzel, S. Ahmad, *Hole-transport materials for perovskite solar cells*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14522-14545, DOI: 10.1002/anie.201601757; *Lochtransportmaterialien für Perowskit-Solarzellen*, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14740-14764, DOI: 10.1002/ange.201601757.
- [394] K. P. Carter, A. M. Young, A. E. Palmer, *Fluorescent sensors for measuring metal ions in living systems*, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4564-4601, DOI: 10.1021/cr400546e.
- [395] S. W. Thomas, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chemical sensors based on amplifying fluorescent conjugated polymers*, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339-1386, DOI: 10.1021/cr0501339.
- [396] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley Verlag, New York, **1980**.
- [397] G. D. Scholes, G. R. Fleming, *Energy transfer and photosynthetic light harvesting*, *Adv. Chem. Phys.* **2006**, *132*, 57-130, DOI: 10.1002/0471759309.
- [398] M. Humbert-Droz, C. Piguet, T. A. Wesolowski, *Fluorescence quantum yield rationalized by the magnitude of the charge transfer in π -conjugated terpyridine derivatives*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 29387-29394, DOI: 10.1039/C6CP04252J.
- [399] T. Lippert, *Sequenzielle Palladium-katalysierte Multikomponentensynthese von meta-biaryl-substituierten Triarylaminen*, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2024**.
- [400] S. Hauptmann, *Reaktion und Mechanismus in der organischen Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Stuttgart, **2013**.
- [401] B. Ertugrul, H. Kilic, F. Lafzi, N. Saracoglu, *Access to C5-alkylated indolines/indoles via Michael-type Friedel-Crafts alkylation using aryl-nitroolefins*, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 9018-9038, DOI: 10.1021/acs.joc.8b00973.
- [402] R. J. Sundberg, Academic Press Limited Verlag, Virginia, **1996**.
- [403] M. C. D. Qin, H. Joshi, R. Tangirala, S. R. Bethi, *Novel compounds as diacylglycerol acyltransferase inhibitors*, Patentnummer WO2012162129A1, **2012**.

- [404] V. P. J. A. Branstrom, N. Venkata, M. A. Arnold, A. Gerasyuto, G. Karp, J. Wang, G. Chen, O. Ginzburg, S. Huang, J. Narasimhan, S. Peddi, S. W. Smith, A. A. Turpoff, M. G. Woll, N. Zhang, X. Zhang, *Antibacterial compounds and methods for use*, Patentnummer WO2013033228, **2013**.
- [405] E. Sperotto, G. P. M. van Klink, G. van Koten, J. G. de Vries, *The mechanism of the modified Ullmann reaction*, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10338-10351, DOI: 10.1039/C0DT00674B.
- [406] I. Papadopoulos, M. J. Álvaro-Martins, D. Molina, P. M. McCosker, P. A. Keller, T. Clark, Á. Sastre-Santos, D. M. Guldi, *Solvent-dependent singlet fission in diketopyrrolopyrrole dimers: a mediating charge transfer versus a trapping symmetry-breaking charge separation*, *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10, 2001496, DOI: 10.1002/aenm.202001496.
- [407] C. D. Cruz, E. L. Chronister, C. J. Bardeen, *Using temperature dependent fluorescence to evaluate singlet fission pathways in tetracene single crystals*, *J. Chem. Phys.* **2020**, 153, DOI: 10.1063/5.0031458.
- [408] H. Hopf, M. S. Sherburn, *Cross Conjugation: Modern Dendralene, Radialene and Fulvene Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2016**.
- [409] T. Chen, L. Zheng, J. Yuan, Z. An, R. Chen, Y. Tao, H. Li, X. Xie, W. Huang, *Understanding the control of singlet-triplet splitting for organic exciton manipulating: a combined theoretical and experimental approach*, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 10923-10934, DOI: 10.1038/srep10923.
- [410] R. Chen, Y. Tang, Y. Wan, T. Chen, C. Zheng, Y. Qi, Y. Cheng, W. Huang, *Promoting singlet/triplet exciton transformation in organic optoelectronic molecules: role of excited state transition configuration*, *Sci. Rep.* **2017**, 7, 1-11, DOI: 10.1038/s41598-017-05339-4.
- [411] D. G. Truhlar, P. C. Hiberty, S. Shaik, M. S. Gordon, D. Danovich, *Orbitals and the interpretation of photoelectron spectroscopy and (e,2e) ionization experiments*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 12332-12338, DOI: 10.1002/anie.201904609; *Angew. Chem.* **2019**, 58, 12332-12338, DOI: 10.1002/ange.201904609.
- [412] P. Kimber, F. Plasser, *Energy component analysis for electronically excited states of molecules: why the lowest excited state is not always the HOMO/LUMO transition*, *J. Chem. Theory Comput.* **2023**, 19, 2340-2352, DOI: 10.1021/acs.jctc.3c00125.
- [413] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Thermally activated delayed fluorescence from Sn⁴⁺-porphyrin complexes and their application to organic light emitting diodes - A novel mechanism for electroluminescence*, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4802-4806, DOI: 10.1002/adma.200900983.
- [414] T. J. Penfold, *On predicting the excited-state properties of thermally activated delayed fluorescence emitters*, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 13535-13544, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03530.
- [415] H. Schröder, *Sequenziell Palladium-katalysierte Mehrkomponentensynthese von ortho-biaryl-substituierten Triarylaminen*, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2022**.
- [416] L. J. Farrugia, *WinGX and ORTEP for Windows: an update*, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45, 849-854, DOI: 10.1107/S0021889812029111.
- [417] A. R. Mallia, R. Ramakrishnan, M. A. Niyas, M. Hariharan, *Crystalline triphenylamine substituted arenes: solid state packing and luminescence properties*, *CrystEngComm.* **2017**, 19, 817-825, DOI: 10.1039/C6CE02321E.
- [418] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2022**, DOI: 10.1515/9783110694444.
- [419] P. Cias, C. Slugovc, G. Gescheidt, *Hole transport in triphenylamine based OLED devices: from theoretical modeling to properties prediction*, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 14519-14525, DOI: 10.1021/jp207585j.
- [420] K. Dongha, P. Jungcheol, J. Jinuk, B. Jangyeol, K. Wonsam, L. Eunkyung, C. Daehyuk, P. Junghwan, *Compound including indole derivative in which two tertiary amines are*

- substituted organic electronic using same, and terminal thereof*, WO2011111996, **2011**.
- [421] 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: 10.1021/ic951428f.
- [422] D. den Boer, D. G. H. Hetterscheid, *Correlations between the Electronic Structure and Energetics of the Catalytic Steps in Homogeneous Water Oxidation Catalysis*, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23057-23067, DOI: 10.1021/jacs.3c05741.
- [423] A. V. Marenich, J. Ho, M. L. Coote, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Computational electrochemistry: prediction of liquid-phase reduction potentials*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 15068-15106, DOI: 10.1039/c4cp01572j.
- [424] J.-S. Yang, Y.-D. Lin, Y.-H. Lin, F.-L. Liao, *Zn(II)-induced ground-state π -deconjugation and excited-state electron transfer in N,N-bis(2-pyridyl)amino-substituted arenes*, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3517-3525, DOI: 10.1021/jo049902z.
- [425] A. W. Varnes, R. B. Dodson, E. L. Wehry, *Interactions of transition-metal ions with photoexcited states of flavines. Fluorescence quenching studies*, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 946-950, DOI: 10.1021/ja00758a037.
- [426] R. Czolk, J. Reichert, H. J. Ache, *An optical sensor for the detection of heavy metal ions*, *Sens. Actuator. B Chem.* **1992**, *7*, 540-543, DOI: 10.1016/0925-4005(92)80360-A.
- [427] R. R. Aleti, A. A. Festa, L. G. Voskressensky, E. V. Van der Eycken, *Synthetic strategies in the preparation of phenanthridinones*, *Molecules* **2021**, *26*, 5560, DOI: 10.3390/molecules26185560.
- [428] R. P. Kreher, A. T. Balaban, W. Dölling, W. Flitsch, M. Konrad, *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry - Supplement Heteroarenes II (Six-Membered Rings with One Heteroatom in the Ring System) - Part 2*, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, **2014**.
- [429] H. L. Pan, T. L. Fletcher, *6(5H)-phenanthridinones. II. Preparation of substituted 6(5H)-phenanthridinones from 9-oxofluorenes*, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 313-321, DOI: 10.1002/jhet.5570070210.
- [430] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, John Wiley & Sons Verlag, Hannover, **2011**.
- [431] B. E. Zaitsev, G. I. Migachev, O. V. Koval'chukova, G. V. Sheban, V. V. Matyushenko, *Spectral characteristics, structure, and properties of phenanthridone derivatives*, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1992**, *28*, 1159-1165, DOI: 10.1007/BF00529580.
- [432] H. Bestian, L. Birkhofer, A. Dorlars, H. Freytag, J. Goerdeler, J. Nentwig, E. Niemann, F. Möller, R. Müller, G. Pieper, H. Schnell, A. Schöberl, H. Söll, A. Wagner, T. Wieland, *Houben-Weyl - Methoden der Organischen Chemie - Stickstoffverbindungen II und III*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1958**, DOI: 10.1055/b-003-113750.
- [433] M. J. Cook, A. R. Katritzky, P. Linda, R. D. Tack, *Aromaticity and tautomerism. Part I. The aromatic resonance energy of 2-pyridone and the related thione, methide, and imine*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 1295-1301, DOI: 10.1039/P29720001295.
- [434] J. Buddrus, B. Schmidt, *Grundlagen der Organischen Chemie*, De Gruyter Verlag, Berlin, **2011**.
- [435] A. F. Holleman, F. Richter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, De Gruyter Verlag, Berlin, **2019**.
- [436] N. N. Voinovskaya, M. I. Terekhova, T. V. Sakhno, G. A. Val'kova, L. F. Rybakova, É. S. Petrov, A. I. Shatenshtein, *Equilibrium NH acidities of acridan, phenanthridone, 9-acridone, and substituted 9-acridones*, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1982**, *18*, 957-960, DOI: 10.1007/BF00513441.
- [437] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie - Chemie-Basiswissen II*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, **2008**.
- [438] N. Ogata, *The Resonance Effect of Amide Group on the Polymerizability of Lactam Derivatives. II. The Basicity of Amide Group of Lactams*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 248-254, DOI: 10.1246/bcsj.34.248.

- [439] R. L. d. Costa, D. A. F. da Silva, N. C. d. Lucas, S. J. Garden, *Synthesis of Phenanthridinone Derivatives by direct Arylation. Characterization of the Absorption and Emission Spectra for Representative Examples*, *Quim. Nova* **2016**, *39*, 310-319, DOI: 10.5935/0100-4042.20160025.
- [440] M. Guérette, A. Najari, J. Maltais, J. R. Pouliot, S. Dufresne, M. Simoneau, S. Besner, P. Charest, M. Leclerc, *New Processable Phenanthridinone-Based Polymers for Organic Solar Cell Applications*, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1502094, DOI: 10.1002/aenm.201502094.
- [441] A. Poletti, *Searching for the ideal SERM*, *Pharmacol. Res* **1999**, *39*, 333, DOI: 10.1006/phrs.1999.0482.
- [442] R. S. Theobald, K. Schofield, *The chemistry of phenanthridine and its derivatives*, *Chem. Rev.* **1950**, *46*, 170-189, DOI: 10.1021/cr60143a004.
- [443] H. Beyer, W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch für Organische Chemie*, Hirzel Verlag, Stuttgart, **1998**.
- [444] A. Corsaro, V. Librando, U. Chiacchio, V. Pistarà, A. Rescifina, *Cycloaddition of nitrile oxides to aza-analogues of phenanthrene*, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 9187-9194, DOI: 10.1016/S0040-4020(98)00556-0.
- [445] E. C. Horning, V. L. Stromberg, H. A. Lloyd, *Beckmann rearrangements. An investigation of special cases*, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5153-5155, DOI: 10.1021/ja01140a048.
- [446] X. Guo, Q. Xing, K. Lei, D. Zhang-Negrerie, Y. Du, K. Zhao, *A Tandem Ring Opening/Closure Reaction in A BF₃-Mediated Rearrangement of Spirooxindoles*, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 4393-4398, DOI: 10.1002/adsc.201700728.
- [447] C. C. Woodroffe, B. Zhong, X. Lu, R. B. Silverman, *Anomalous Schmidt reaction products of phenylacetic acid and derivatives*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 55-59, DOI: 10.1039/A907337J.
- [448] S. Sharma, M. Kumar, S. Sharma, O. S. Nayal, N. Kumar, B. Singh, U. Sharma, *Microwave assisted synthesis of phenanthridinones and dihydrophenanthridines by vasicine/KO^tBu promoted intramolecular C–H arylation*, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 8536-8544, DOI: 10.1039/C6OB01362G.
- [449] R. Ferraccioli, D. Carezni, O. Rombola, M. Catellani, *Synthesis of 6-Phenanthridinones and Their Heterocyclic Analogues through Palladium-Catalyzed Sequential Aryl–Aryl and N-Aryl Coupling*, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4759-4762, DOI: 10.1021/ol0479949.
- [450] L. Donati, S. Michel, F. Tillequin, F.-H. Porée, *Selective unusual Pd-mediated biaryl coupling reactions: solvent effects with carbonate bases*, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 156-158, DOI: 10.1021/ol902570s.
- [451] G. Wurz, O. Hofer, H. Greger, *Structure and synthesis of phenaglydon, a new quinolone derived phenanthridine alkaloid from *Glycosmis cyanocarpa**, *Nat. Prod. Lett.* **1993**, *3*, 177-182, DOI: 10.1080/10575639308043859.
- [452] Y. Kuwata, M. Sonoda, S. Tanimori, *Facile Synthesis of Phenanthridinone Alkaloids via Suzuki–Miyaura Cross-coupling*, *J. Heterocycl. Chem.* **2017**, *54*, 1645-1651, DOI: 10.1002/jhet.2725.
- [453] V. H. Thorat, N. S. Upadhyay, M. Murakami, C. H. Cheng, *Nickel-Catalyzed Denitrogenative Annulation of 1,2,3-Benzotriazin-4-(3H)-ones with Benzyne for Construction of Phenanthridinone Scaffolds*, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 284-289, DOI: 10.1002/adsc.201701143.
- [454] H. R. Arthur, W. H. Hui, Y. L. Ng, *803. An examination of the rutaceae of Hong Kong. Part III. The alkaloid, avicine, from *Zanthoxylum avicennae**, *J. Am. Chem. Soc. (Resumed)* **1959**, 4007-4009, DOI: 10.1039/JR9590004007.
- [455] H. R. Arthur, W. H. Hui, Y. L. Ng, *365. An examination of the rutaceae of Hong Kong. Part II. The alkaloids, nitidine and oxynitidine, from *Zanthoxylum nitidum**, *J. Am. Chem. Soc. (Resumed)* **1959**, 1840-1845, DOI: 1959/jr/jr9590001840.
- [456] T. Kametani, K. Kigasawa, M. Hiragi, O. Kusama, *Studies on the syntheses of heterocyclic compounds. Part DVI. Synthesis of oxynilidine and nitidine*, *J. Heterocycl. Chem.* **1973**, *10*, 31-33, DOI: 10.1002/jhet.5570100107.

- [457] X. Li, Q. Wang, L. Liu, Y. Shi, Y. Hong, W. Xu, H. Xu, J. Feng, M. Xie, Y. Li, *The Therapeutic Potential of Four Main Compounds of Zanthoxylum nitidum (Roxb.) DC: A Comprehensive Study on Biological Processes, Anti-Inflammatory Effects, and Myocardial Toxicity*, *Pharm.* **2024**, *17*, 524, DOI: 10.3390/ph17040524.
- [458] S. F. Martin, *The amaryllidaceae alkaloids*, Elsevier Verlag, San Diego, **1987**, DOI: 10.1016/S0099-9598(08)60208-4.
- [459] J. Bastida Armengol, S. Berkov, L. Torras Claveria, N. B. Pigni, J. P. d. Andrade, V. Martínez, C. Codina Mahrer, F. Viladomat Meya, *Recent Advances in Pharmaceutical Sciences*, Transworld Research Network, Barcelona, **2011**.
- [460] G. Van Goietsenoven, A. Andolfi, B. Lallemand, A. Cimmino, D. Lamoral-Theys, T. Gras, A. Abou-Donia, J. Dubois, F. Lefranc, V. Mathieu, *Amaryllidaceae alkaloids belonging to different structural subgroups display activity against apoptosis-resistant cancer cells*, *J. Nat. Prod.* **2010**, *73*, 1223-1227, DOI: 10.1021/np9008255.
- [461] G. Van Goietsenoven, V. Mathieu, F. Lefranc, A. Kornienko, A. Evidente, R. Kiss, *Narciclasine as well as other Amaryllidaceae isocarboxystyrils are promising GTP-ase targeting agents against brain cancers*, *Med. Res. Rev.* **2013**, *33*, 439-455, DOI: 10.1002/med.21253.
- [462] A. Evidente, A. S. Kireev, A. R. Jenkins, A. E. Romero, W. F. A. Steelant, S. Van Slambrouck, A. Kornienko, *Biological evaluation of structurally diverse amaryllidaceae alkaloids and their synthetic derivatives: discovery of novel leads for anticancer drug design*, *Planta Med.* **2009**, *75*, 501-507, DOI: 10.1055/s-0029-1185340.
- [463] J. J. Nair, A. O. Aremu, J. van Staden, *Isolation of narciprimine from Cyrtanthus contractus (Amaryllidaceae) and evaluation of its acetylcholinesterase inhibitory activity*, *J. Ethnopharmacol.* **2011**, *137*, 1102-1106, DOI: 10.1016/j.jep.2011.07.028.
- [464] C. Fuganti, M. Mazza, *The absolute configuration of narciclasine: a biosynthetic approach*, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 239-239, DOI: 10.1021/c39720000239.
- [465] F. Piozzi, C. Fuganti, R. Mondelli, G. Ceriotti, *Narciclasine and narciprimine*, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1119-1131, DOI: 10.1016/0040-4020(68)88061-5.
- [466] C. Griffin, C. Hamm, J. McNulty, S. Pandey, *Pancreatistatin induces apoptosis in clinical leukemia samples with minimal effect on non-cancerous peripheral blood mononuclear cells*, *Cancer Cell Int.* **2010**, *10*, 1-7, DOI: 10.1186/1475-2867-10-6.
- [467] S. Ghosal, P. H. Rao, D. K. Jaiswal, Y. Kumar, A. W. Frahm, *Alkaloids of Crinum pratense*, *Phytochem.* **1981**, *20*, 2003-2007, DOI: 10.1016/0031-9422(81)84053-8.
- [468] M. M. A. Pereira, S. Prabhakar, A. M. Lobo, *A Synthesis of the amaryllidaceae alkaloid pratossine*, *J. Nat. Prod.* **1996**, *59*, 744-747, DOI: 10.1021/np9601869.
- [469] M. de Fatima Pereira, C. Rochais, P. Dallemagne, *Recent advances in phenanthroindolizidine and phenanthroquinolizidine derivatives with anticancer activities*, *Curr. Med. Chem. Anticancer Agents* **2015**, *15*, 1080-1091, DOI: 10.2174/1871520615666150520143600.
- [470] D. Weltin, J. Marchal, P. Dufour, E. Potworowski, D. Oth, P. Bischoff, *Effect of 6(5H)-phenanthridinone, a poly (ADP-ribose) polymerase inhibitor, and ionizing radiation on the growth of cultured lymphoma cells*, *Int. J. Radiat. Biol.* **1997**, *72*, 685-692, DOI: 10.1080/095530097142843.
- [471] J.-H. Li, L. Serdyuk, D. V. Ferraris, G. Xiao, K. L. Tays, P. W. Kletzly, W. Li, S. Lautar, J. Zhang, V. J. Kalish, *Synthesis of substituted 5[H]phenanthridin-6-ones as potent poly(ADP-ribose)polymerase-1 (PARP1) inhibitors*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, *11*, 1687-1690, DOI: 10.1016/S0960-894X(01)00281-5.
- [472] H. C. Ha, S. H. Snyder, *Poly(ADP-ribose) polymerase-1 in the nervous system*, *Neurobiol. Dis.* **2000**, *7*, 225-239, DOI: 10.1006/nbdi.2000.0324.
- [473] F. Fiß, *PARP-Hemmung sensibilisiert humane endometriale Karzinomzellen für Chemotherapie-induzierte Apoptose*, Dissertation, Universität Greifswald, Greifswald, **2022**.
- [474] P. Jagtap, F. G. Soriano, L. Virág, L. Liaudet, J. Mabley, É. Szabó, G. Haskó, A. Marton, C. B. Lorigados, F. Gallyas Jr, *Novel phenanthridinone inhibitors of poly(adenosine5'-*

- diphosphate-ribose) synthetase: potent cytoprotective and antishock agents*, *Crit. Care Med.* **2002**, 30, 1071-1082, DOI: 10.1097/00003246-200205000-00019.
- [475] B. Zingarelli, S. Cuzzocrea, Z. Zsengeller, A. L. Salzman, C. Szabó, *Protection against myocardial ischemia and reperfusion injury by 3-aminobenzamide, an inhibitor of poly(ADP-ribose)synthetase*, *Cardiovasc. Res.* **1997**, 36, 205-215, DOI: 10.1016/S0008-6363(97)00137-5.
- [476] S. Patil, S. Kamath, T. Sanchez, N. Neamati, R. F. Schinazi, J. K. Buolamwini, *Synthesis and biological evaluation of novel 5(H)-phenanthridin-6-ones, 5(H)-phenanthridin-6-one diketo acid, and polycyclic aromatic diketo acid analogs as new HIV-1 integrase inhibitors*, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, 15, 1212-1228, DOI: 10.1016/j.bmc.2006.11.026.
- [477] F. Dyda, A. B. Hickman, T. M. Jenkins, A. Engelman, R. Craigie, D. R. Davies, *Crystal structure of the catalytic domain of HIV-1 integrase: similarity to other polynucleotidyl transferases*, *Science* **1994**, 266, 1981-1986, DOI: 10.1126/science.7801124.
- [478] J. DeRuiter, B. E. Swearingen, V. Wandrekar, C. A. Mayfield, *Synthesis and in vitro aldose reductase inhibitory activity of compounds containing an N-acylglycine moiety*, *J. Med. Chem.* **1989**, 32, 1033-1038, DOI: 10.1021/jm00125a017.
- [479] H. J. Crowley, B. Yaremko, W. M. Selig, D. R. Janero, C. Burghardt, A. F. Welton, M. O'Donnell, *Pharmacology of a potent platelet-activating factor antagonist: Ro 24-4736*, *J. Pharm. Exp. Ther.* **1991**, 259, 78-85, DOI: 0022-3565/91/2591-0078\$03.00/O.
- [480] S. Pegoraro, M. Lang, T. Dreker, J. Kraus, S. Hamm, C. Meere, J. Feurle, S. Tasler, S. Prütting, Z. Kuras, *Inhibitors of potassium channels KV1.3 and IK-1 as immunosuppressants*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, 19, 2299-2304, DOI: 10.1016/j.bmcl.2009.02.077.
- [481] F. Karaki, K. Ohgane, H. Fukuda, M. Nakamura, K. Dodo, Y. Hashimoto, *Structure-activity relationship study of non-steroidal NPC1L1 ligands identified through cell-based assay using pharmacological chaperone effect as a readout*, *Bioorg. Med. Chem.* **2014**, 22, 3587-3609, DOI: 10.1016/j.bmc.2014.05.022.
- [482] T.-K. Li, P. J. Houghton, S. D. Desai, P. Daroui, A. A. Liu, E. S. Hars, A. L. Ruchelman, E. J. LaVoie, L. F. Liu, *Characterization of ARC-111 as a novel topoisomerase I-targeting anticancer drug*, *Cancer Res.* **2003**, 63, 8400-8407, DOI: 63(23):8400-7.
- [483] F. Meng, X.-T. Nguyen, X. Cai, J. Duan, M. Matteucci, C. P. Hart, *ARC-111 inhibits hypoxia-mediated hypoxia-inducible factor-1 α accumulation*, *Anticancer drugs.* **2007**, 18, 435-445, DOI: 10.1097/CAD.0b013e328013ffed.
- [484] A. L. Ruchelman, P. J. Houghton, N. Zhou, A. Liu, L. F. Liu, E. J. LaVoie, *5-(2-Aminoethyl)dibenzo[c,h][1,6]naphthyridin-6-ones: variation of N-alkyl substituents modulates sensitivity to efflux transporters associated with multidrug resistance*, *J. Med. Chem.* **2005**, 48, 792-804, DOI: 10.1021/jm049447z.
- [485] F. X. Bosch, J. Ribes, R. Cléries, M. Díaz, *Epidemiology of Hepatocellular Carcinoma*, *Clin. Liver. Dis.* **2005**, 9, 191-211, DOI: 10.1016/j.cld.2004.12.009.
- [486] K. Y. Chiu, T. X. Su, J. H. Li, T.-H. Lin, G.-S. Liou, S.-H. Cheng, *Novel trends of electrochemical oxidation of amino-substituted triphenylamine derivatives*, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 575, 95-101, DOI: 10.1016/j.jelechem.2004.09.005.
- [487] W. Tang, A. G. Capacci, X. Wei, W. Li, A. White, N. D. Patel, J. Savoie, J. J. Gao, S. Rodriguez, B. Qu, *A general and special catalyst for Suzuki-Miyaura coupling processes*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5879-5883, DOI: 10.1002/anie.201002404; *A General and Special Catalyst for Suzuki-Miyaura Coupling Processes*, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6015-6019, DOI: 10.1002/ange.201002404.
- [488] T. Flessner, S. Doye, *Cesium carbonate: a powerful inorganic base in organic synthesis*, *J. prakt. Chem.* **1999**, 341, 186-190, DOI: 10.1002/(SICI)1521-3897(199902)341:2<186::AID-PRAC186>3.0.CO;2-6.
- [489] J. T. Dalton, C. Barrett, D. D. Miller, S. S. Hong, Y. He, M. L. Mohler, R. Narayanan, Z. Wu, *Nuclear receptor binding agents*, *Patentnummer WO2007/62230 A2*, **2007**.

- [490] Y. Sunesson, E. Lime, S. O. Nilsson Lill, R. E. Meadows, P.-O. Norrby, *Role of the base in Buchwald-Hartwig amination*, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11961-11969, DOI: 10.1021/jo501817m.
- [491] H.-J. Li, Y.-C. Wu, J.-H. Dai, Y. Song, R. Cheng, Y. Qiao, *Regioselective electrophilic aromatic bromination: theoretical analysis and experimental verification*, *Molecules* **2014**, *19*, 3401-3416, DOI: 10.3390/molecules19033401.
- [492] D. D. Adhikari, T. Thakuria, C. Medhi, *MCSCF calculations on metal ion (Li^+ , Na^+ , Be^{2+}) affinities of a few carbonyl molecules in the ground and $^{1,3}\pi\pi^*$ excited states*, *Indian J. Chem.* **2000**, *39*, 792-801,
- [493] S. Yamada, D. Morizono, K. Yamamoto, *Mild oxidation of aldehydes to the corresponding carboxylic acids and esters: alkaline iodine oxidation revisited*, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4329-4332, DOI: 10.1016/S0040-4039(00)74252-3.
- [494] U. V. Mentzel, D. Tanner, J. E. Tønder, *Comparative study of the Kumada, Negishi, Stille, and Suzuki-Miyaura reactions in the synthesis of the indole alkaloids hippadine and pratosine*, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5807-5810, DOI: 10.1021/jo060729b.
- [495] R. W. Dorn, B. J. Wall, S. B. Ference, S. R. Norris, J. W. Lubach, A. J. Rossini, B. VanVeller, *Attached nitrogen test by ^{13}C - ^{14}N solid-state NMR spectroscopy for the structure determination of heterocyclic isomers*, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 5635-5640, DOI: 10.1021/acs.orglett.2c01576.
- [496] F. Ling, C. Zhang, C. Ai, Y. Lv, W. Zhong, *Metal-Oxidant-Free Cobalt-Catalyzed $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H Carbonylation of ortho-Arylanilines: An Approach toward Free (NH)-Phenanthridinones*, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 5698-5706, DOI: 10.1021/acs.joc.8b00730.
- [497] 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, DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [498] A. D. Becke, *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories*, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377, DOI: 10.1063/1.464304.
- [499] A. Shiroudi, J. Czub, M. Altarawneh, *Chemical Investigation on the Mechanism and Kinetics of the Atmospheric Degradation Reaction of Trichlorofluoroethene by $\text{OH}\cdot$ and Its Subsequent Fate in the Presence of O_2/NO_x* , *ChemPhysChem* **2024**, *25*, e202300665, DOI: 10.1002/cphc.202300665.
- [500] S. Vyazovkin, *Correlation between activation energy and reaction temperature as observed in thermal analysis kinetics*, *Thermochim. Acta.* **2025**, *743*, 179911, DOI: 10.1016/j.tca.2024.179911.
- [501] H. Eyring, *The activated complex in chemical reactions*, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107-115, DOI: 10.1063/1.1749604.
- [502] F. R. Jensen, D. S. Noyce, C. H. Sederholm, A. J. Berlin, *The rate of the chair-chair interconversion of cyclohexane*, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 386-389, DOI: 10.1021/ja00862a015.
- [503] D. Pan, D. L. Phillips, *Raman and density functional study of the S_0 state of phenothiazine and the radical cation of phenothiazine*, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4737-4743, DOI: 10.1021/jp990399h.
- [504] J. Mooney, P. Kambhampati, *Get the basics right: Jacobian conversion of wavelength and energy scales for quantitative analysis of emission spectra*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3316-3318, DOI: 10.1021/jz401508t.
- [505] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, *Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples*, *Nat. Protoc.* **2013**, *8*, 1535-1550, DOI: 10.1038/nprot.2013.087.
- [506] S. J. Strickler, R. A. Berg, *Relationship between absorption intensity and fluorescence lifetime of molecules*, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814-822, DOI: 10.1063/1.1733166.
- [507] M. A. El-Sayed, *Spin-orbit coupling and the radiationless processes in nitrogen heterocyclics*, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834-2838, DOI: 10.1063/1.1733610.

- [508] D. Das, R. Samanta, *Iridium (III)-Catalyzed Regiocontrolled Direct Amidation of Isoquinolones and Pyridones*, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 379-384, DOI: 10.1002/adsc.201701244.
- [509] W. H. Brown, T. Poon, *Einführung in die Organische Chemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2020**.
- [510] E. Hückel, *Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem*, *Z. Phys. Chem.* **1931**, 70, 204-286, DOI: 10.1007/BF01339530.
- [511] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenber, *Expanded porphyrin with a split personality: a Hückel–Möbius aromaticity switch*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7869-7873, DOI: 10.1002/anie.200700555; *Expanded Porphyrin with a Split Personality: A Hückel–Möbius Aromaticity Switch*, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8015-8019, DOI: 10.1002/ange.200700555.
- [512] 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: 10.1021/cr030088+.
- [513] A. Stanger, *Nucleus-independent chemical shifts (NICS): distance dependence and revised criteria for aromaticity and antiaromaticity*, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 883-893, DOI: 10.1021/jo051746o.
- [514] T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2003**.
- [515] X. Jin, S. Li, L. Guo, J. Hua, D.-H. Qu, J. Su, Z. Zhang, H. Tian, *Interplay of Steric Effects and Aromaticity Reversals to Expand the Structural/Electronic Responses of Dihydrophenazines*, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 4883-4896, DOI: 10.1021/jacs.1c12610.
- [516] L. N. Kloeters, L. May, B. Tengen, L. May, T. J. J. Müller, *Fluorescent phenothiazine-triazine donor-acceptor conjugates by facile consecutive nucleophilic displacement–Color tuning by substitution and protochromicity*, *Dyes Pigment.* **2022**, 206, 110564, DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110564.
- [517] M. Holzapfel, C. Lambert, C. Selinka, D. Stalke, *Organic mixed valence compounds with N,N-dihydrodimethylphenazine redox centres*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1553-1561, DOI: 10.1039/B204392K.
- [518] J. Chen, Y. Wu, X. Wang, Z. Yu, H. Tian, J. Yao, H. Fu, *A soluble cryogenic thermometer with high sensitivity based on excited-state configuration transformations*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 27658-27664, DOI: 10.1039/C5CP04400F.
- [519] Z. Zhang, C. L. Chen, Y. A. Chen, Y. C. Wei, J. Su, H. Tian, P. T. Chou, *Tuning the conformation and color of conjugated polyheterocyclic skeletons by installing ortho-methyl groups*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 9880-9884, DOI: 10.1002/anie.201806385; *Tuning the Conformation and Color of Conjugated Polyheterocyclic Skeletons by Installing ortho-Methyl Groups*, *Angew. Chem.* **2018**, 130, 10028-10032, DOI: 10.1002/ange.201806385.
- [520] W. Kaim, *The molecular geometry of the elusive 1,4-dihydropyrazine. An MNDO study*, *J. Mol. Struct. Theochem.* **1984**, 109, 277-286, DOI: 10.1016/0166-1280(84)80011-1.
- [521] B. Huang, H. Kang, X.-L. Zhao, H.-B. Yang, X. Shi, *Redox Properties of N,N'-Disubstituted Dihydrophenazine and Dihydrodibenzo[a,c]phenazine: The First Isolation of Their Crystalline Radical Cations and Dications*, *Cryst. Growth Des.* **2022**, DOI: 10.1021/acs.cgd.2c00259.
- [522] T. Kuwana, N. Winograd, *Homogeneous electron-transfer reactions studied by internal reflection spectroelectrochemistry*, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4343-4350, DOI: 10.1021/ja00747a001.
- [523] H. J. Haink, J. R. Huber, *Elektronenstruktur aromatischer Amine: Photoelektron-Spektren von 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin, 5-Methyl-10-phenyl-5,10-dihydrophenazin, Phenoxazin und Phenothiazin*, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 1118-1124, DOI: 10.1002/cber.19751080417.

- [524] S. Suzuki, T. Takeda, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, K. Okada, *Pyrene-dihydrophenazine bis(radical cation) in a singlet ground state*, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2816-2818, DOI: 10.1021/ol9009927.
- [525] K. Yazaki, S. Noda, Y. Tanaka, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa, *An M₂L₄ molecular capsule with a redox switchable polyradical shell*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15031-15034, DOI: 10.1002/anie.201608350; *An M₂L₄ molecular capsule with a redox switchable polyradical shell*, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15255-15258, DOI: 10.1002/ange.201608350.
- [526] M. Schorpp, T. Heizmann, M. Schmucker, S. Rein, S. Weber, I. Krossing, *Synthesis and application of a perfluorinated ammoniumyl radical cation as a very strong deelectronator*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9453-9459, DOI: 10.1002/anie.202002768; *Synthesis and application of a perfluorinated ammoniumyl radical cation as a very strong deelectronator*, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 9540-9546, DOI: 10.1002/ange.202002768.
- [527] D. A. Corbin, B. G. McCarthy, Z. van de Lindt, G. M. Miyake, *Radical cations of phenoxazine and dihydrophenazine photoredox catalysts and their role as deactivators in organocatalyzed atom transfer radical polymerization*, *Macromolecules* **2021**, *54*, 4726-4738, DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00640.
- [528] J. P. Cole, C. R. Federico, C.-H. Lim, G. M. Miyake, *Photoinduced organocatalyzed atom transfer radical polymerization using low ppm catalyst loading*, *Macromolecules* **2019**, *52*, 747-754, DOI: 10.1021/acs.macromol.8b02688.
- [529] G. Xie, N. M. Bojanowski, V. Brosius, T. Wiesner, F. Rominger, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *Stable N,N'-Diarylated Dihydrodiazacene Radical Cations*, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1976-1980, DOI: 10.1002/chem.202004548.
- [530] G. Kwon, S. Lee, J. Hwang, H.-S. Shim, B. Lee, M. H. Lee, Y. Ko, S.-K. Jung, K. Ku, J. Hong, *Multi-redox molecule for high-energy redox flow batteries*, *Joule* **2018**, *2*, 1771-1782, DOI: 10.1016/j.joule.2018.05.014.
- [531] G. Dai, Y. Liu, Z. Niu, P. He, Y. Zhao, X. Zhang, H. Zhou, *The design of quaternary nitrogen redox center for high-performance organic battery materials*, *Matter* **2019**, *1*, 945-958, DOI: 10.1016/j.matt.2019.05.009.
- [532] G. Dai, X. Wang, Y. Qian, Z. Niu, X. Zhu, J. Ye, Y. Zhao, X. Zhang, *Manipulation of conjugation to stabilize N redox-active centers for the design of high-voltage organic battery cathode*, *Energy Storage Mater.* **2019**, *16*, 236-242, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.06.005.
- [533] G. Dai, Y. He, Z. Niu, P. He, C. Zhang, Y. Zhao, X. Zhang, H. Zhou, *A dual-ion organic symmetric battery constructed from phenazine-based artificial bipolar molecules*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9902-9906, DOI: 10.1002/anie.201901040; *A dual-ion organic symmetric battery constructed from phenazine-based artificial bipolar molecules*, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 10007-10011, DOI: 10.1002/ange.201901040.
- [534] Q. Miao, T.-Q. Nguyen, T. Someya, G. B. Blanchet, C. Nuckolls, *Synthesis, assembly, and thin film transistors of dihydrodiazapentacene: an isostructural motif for pentacene*, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10284-10287, DOI: 10.1021/ja036466+.
- [535] S. Hiraoka, T. Okamoto, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Okada, *A stable radical-substituted radical cation with strongly ferromagnetic interaction: Nitronyl nitroxide-substituted 5,0-diphenyl-5,10-dihydrophenazine radical cation*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 58-59, DOI: 10.1021/ja0367748.
- [536] Y. Masuda, M. Kuratsu, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Hosokoshi, X.-Z. Lan, Y. Miyazaki, *A new ferrimagnet based on a radical-substituted radical cation salt*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4670-4673, DOI: 10.1021/ja808093z.
- [537] Y. Masuda, H. Takeda, M. Kuratsu, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Okada, *Radical-substituted dihydrophenazine radical cation salts: Molecular packing structure and bulk magnetic property*, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1025-1032, DOI: 10.1351/PAC-CON-09-10-04.

- [538] T. Bortolato, S. Cuadros, G. Simionato, L. Dell'Amico, *The advent and development of organophotoredox catalysis*, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 1263-1283, DOI: 10.1039/D1CC05850A.
- [539] J. C. Theriot, C.-H. Lim, H. Yang, M. D. Ryan, C. B. Musgrave, G. M. Miyake, *Organocatalyzed atom transfer radical polymerization driven by visible light*, *Science* **2016**, 352, 1082-1086, DOI: 10.1126/science.aaf3935.
- [540] J. C. Theriot, B. G. McCarthy, C. H. Lim, G. M. Miyake, *Organocatalyzed atom transfer radical polymerization: perspectives on catalyst design and performance*, *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, 38, 1700040, DOI: 10.1002/marc.201700040.
- [541] Y.-X. Che, Q. Xiao-Ni, Q. Lin, H. Yao, Y.-M. Zhang, T.-B. Wei, *Design strategies and applications of novel functionalized phenazine derivatives: a review*, *J. Mater. Chem. C* **2022**, DOI: 10.1039/D2TC02085H.
- [542] W. Song, W. Ye, L. Shi, J. Huang, Z. Zhang, J. Mei, J. Su, H. Tian, *Smart molecular butterfly: an ultra-sensitive and range-tunable ratiometric thermometer based on dihydrophenazines*, *Mater. Horiz.* **2020**, 7, 615-623, DOI: 10.1039/C9MH01167F.
- [543] W. Chen, C.-L. Chen, Z. Zhang, Y.-A. Chen, W.-C. Chao, J. Su, H. Tian, P.-T. Chou, *Snapshooting the excited-state planarization of chemically locked N,N'-disubstituted dihydrodibenzo[a,c]phenazines*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 1636-1644, DOI: 10.1021/jacs.6b11789.
- [544] G. Sun, H. Zhou, Y. Liu, Y. Li, Z. Zhang, J. Mei, J. Su, *Ratiometric indicator based on vibration-induced emission for in situ and real-time monitoring of gelation processes*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 20205-20212, DOI: 10.1021/acsami.8b06461.
- [545] J. Toldo, O. El Bakouri, M. Solà, P. O. Norrby, H. Ottosson, *Is Excited-State Aromaticity a Driving Force for Planarization of Dibenzannelated 8 π -Electron Heterocycles?*, *Chem. Plus Chem.* **2019**, 84, 712-721, DOI: 10.1002/cplu.201900066.
- [546] R. Kotani, L. Liu, P. Kumar, H. Kuramochi, T. Tahara, P. Liu, A. Osuka, P. B. Karadakov, S. Saito, *Controlling the S₁ energy profile by tuning excited-state aromaticity*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 14985-14992, DOI: 10.1021/jacs.0c05611.
- [547] M. Rosenberg, C. Dahlstrand, K. Kilsa, H. Ottosson, *Excited state aromaticity and antiaromaticity: opportunities for photophysical and photochemical rationalizations*, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 5379-5425, DOI: 10.1021/cr300471v.
- [548] R. Kohlbecher, *Multikomponentensynthesen und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Anilin basierten Luminophoren*, Arbeitsbericht VI, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2024**.
- [549] S. Fustero, I. Ibanez, P. Barrio, M. A. Maestro, S. Catalan, *Gold-catalyzed intramolecular hydroamination of o-alkynylbenzyl carbamates: a route to chiral fluorinated isoindoline and isoquinoline derivatives*, *Org. Lett.* **2013**, 15, 832-835, DOI: 10.1021/ol3035142.
- [550] A. A. Patchett, R. P. Nargund, *Privileged structures-an update*, *Annu. Rep. Med. Chem.* **2000**, 35, 289-298, DOI: 10.1016/S0065-7743(00)35027-8.
- [551] B. Portevin, C. Tordjman, P. Pastoureau, J. Bonnet, G. De Nanteuil, *1,3-Diaryl-4,5,6,7-tetrahydro-2H-isoindole derivatives: A new series of potent and selective COX-2 inhibitors in which a sulfonyl group is not a structural requisite*, *J. Med. Chem.* **2000**, 43, 4582-4593, DOI: 10.1021/jm990965x.
- [552] T. L. Stuk, B. K. Assink, R. C. Bates, D. T. Erdman, V. Fedij, S. M. Jennings, J. A. Lassig, R. J. Smith, T. L. Smith, *An efficient and cost-effective synthesis of pargocloner*, *Org. Proc. Res. Dev.* **2003**, 7, 851-855, DOI: 10.1021/op034060b.
- [553] J. Pérard-Viret, T. Prangé, A. Tomas, J. Royer, *A simple and efficient asymmetric synthesis of 3-alkyl-isoindolin-1-ones*, *Tetrahedron* **2002**, 58, 5103-5108, DOI: 10.1016/S0040-4020(02)00462-3.
- [554] K. Speck, T. Magauer, *The chemistry of isoindole natural products*, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 2048-2078, DOI: 10.3762/bjoc.9.243.
- [555] G. Pandey, R. Varkhedkar, D. Tiwari, *Efficient access to enantiopure 1,3-disubstituted isoindolines from selective catalytic fragmentation of an original desymmetrized rigid*

- overbred template*, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 4438-4448, DOI: 10.1039/C5OB00229J.
- [556] R. Csonka, G. Speier, J. Kaizer, *Isoindoline-derived ligands and applications*, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 18401-18419, DOI: 10.1039/C4RA15379K.
- [557] E. B. Faulkner, R. J. Schwartz, *High Performance Pigments*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2009**.
- [558] P. Kreitmeier, Universität Regensburg, *Einführung in die apparativen Methoden in der Organischen Chemie*, URL: <https://tu-dresden.de/mn/chemie/oc/oc2/ressourcen/dateien/moduloc2/versuchsvorschriften/Trocknung.pdf?lang=de> (aufgerufen am 19.07.2021).
- [559] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, *Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction*, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226-235, DOI: 10.1107/S1600576719014092.
- [560] G. Gritzner, J. Kúta, *Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents: IUPAC commission on electrochemistry*, *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 869-873, DOI: 10.1016/0013-4686(84)80027-4.
- [561] G. Gritzner, J. Kuta, *Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents (Provisional)*, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1527-1532, DOI: 10.1351/pac198254081527.
- [562] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C*, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97-102, DOI: 10.1016/S0020-1693(99)00407-7.
- [563] C. B. Baltus, I. S. Chuckowree, N. J. Press, I. J. Day, S. J. Coles, G. J. Tizzard, J. Spencer, *Olefin cross-metathesis/Suzuki–Miyaura reactions on vinylphenylboronic acid pinacol esters*, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1211-1217, DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.12.081.
- [564] I. E. Romero, B. Lantaño, A. Postigo, S. M. Bonesi, *Photoinduced [6π]-Electrocyclic Reaction of Mono-, Di-, and Trisubstituted Triphenylamines in Acetonitrile. A Steady-State Investigation*, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 13439-13454, DOI: 10.1021/acs.joc.2c00756.
- [565] T. Ishi-i, S. Amemori, C. Okamura, K. Yanaga, R. Kuwahara, S. Mataka, K. Kamada, *Self-assembled triphenylamine-hexaazatriphenylene two-photon absorption dyes*, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 29-37, DOI: 10.1016/j.tet.2012.10.070.
- [566] D. Gudeika, G. Sini, V. Jankauskas, G. Sych, J. V. Grazulevicius, *Synthesis and properties of the derivatives of triphenylamine and 1,8-naphthalimide with the olefinic linkages between chromophores*, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 2191-2201, DOI: 10.1039/C5RA24820E.
- [567] R. J. Bushby, D. R. McGill, K. M. Ng, N. Taylor, *Disjoint and coextensive diradical diions*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, *7*, 1405-1414, DOI: 10.1039/A605722E.
- [568] E. Grimley, D. H. Collum, E. G. Alley, B. the late Layton, *¹³C NMR study of ortho-, meta- and para-substituted phenyldiphenylamines: Substituent effect correlations*, *Org. Magn. Reson.* **1981**, *15*, 296-302, DOI: 10.1002/mrc.1270150318.
- [569] Z.-P. Wu, G.-J. Liu, C.-C. Zhu, Z.-M. Li, X.-C. Gao, Q.-Y. Cao, *Violet-blue-or pure-blue-emitting triphenylamine derivatives: synthesis and properties*, *Can. J. Chem.* **2013**, *91*, 1043-1047, DOI: 10.1139/cjc-2012-0473.
- [570] S. G. Modha, M. V. Popescu, M. F. Greaney, *Synthesis of triaryl amines via sequential C–N bond formation*, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11933-11938, DOI: 10.1021/acs.joc.7b01778.
- [571] L. Liang, J. Li, B. Shen, Y. Zhang, J. Liu, J. Chen, D. Liu, *The effect of carbonyl on the isomerization of a galanthan ring system and total synthesis of (±)-β-lycorane*, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 2767-2772, DOI: 10.1039/D0OB02398A.
- [572] M. Yang, Z. Xing, B. Fang, X. Xie, X. She, *Visible light photoredox catalyzed deprotection of 1,3-oxathiolanes*, *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 288-291, DOI: 10.1039/c9ob02517k.

- [573] C. A. Moore, B. F. Ohman, M. J. Garman, M. E. Liquori, D. M. Degan, K. B. Voellinger, M. J. DePersis, E. T. Pelkey, *Investigating the stereochemical outcome of a tandem cyclization-coupling reaction leading to a 3-arylmethylideneisobenzofuran-1-one*, *Arkivoc* **2018**, 50-69, DOI: 10.24820/ark.5550190.p010.480.
- [574] S. K. Bera, P. Mal, *Mechanochemical-Cascaded C–N Cross-Coupling and Halogenation Using N-Bromo- and N-Chlorosuccinimide as Bifunctional Reagents*, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 14144-14159, DOI: 10.1021/acs.joc.1c01742.
- [575] J. V. Suárez-Meneses, A. Oukhrib, M. Gouygou, M. Urrutigoñty, J.-C. Daran, A. Cordero-Vargas, M. C. Ortega-Alfaro, J. G. López-Cortés, *[N,P]-pyrrole PdCl₂ complexes catalyzed the formation of dibenzo- α -pyrone and lactam analogues*, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9621-9630, DOI: 10.1039/C6DT01022A.
- [576] D. Nageswar Rao, S. Rasheed, P. Das, *Palladium/Silver synergistic catalysis in direct aerobic carbonylation of C(sp²)-H bonds using DMF as a carbon source: Synthesis of pyrido-fused quinazolinones and phenanthridinones*, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3142-3145, DOI: 10.1021/acs.orglett.6b01292.
- [577] Y. Yang, H. Huang, L. Wu, *Palladium-catalyzed annulation of benzynes with N-substituted-N-(2-halophenyl)formamides: synthesis of phenanthridinones*, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 5351-5355, DOI: 10.1039/C4OB00997E.