

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 40204 Düsseldorf
Dekanat der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

An alle
hauptamtlichen Professoren/innen
und Privatdozenten/innen
des Faches Chemie der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Mathematisch-
Naturwissenschaftliche
Fakultät

Dekanat

Promotionsangelegenheiten

Universitätsstraße 1
40225 Düsseldorf
Telefon: +49 (0)211 81 15092
E-Mail: promotionmnf@hhu.de

20.06.2024

Promotionsverfahren von **Herrn M.Sc. Wladislaw Pisetsky**
Auslage der Dissertation und Gutachten sowie Termin der mündlichen Prüfung
Anlage: Einseitige Zusammenfassung der Dissertation

Sehr geehrte Damen und Herren,

in dem oben genannten Promotionsverfahren wird die Annahme der Dissertation

Synthese und photophysikalische Eigenschaften von Phenothiazinyl-Chromophor-substituierten Polyacetylenen

von den Berichterstattenden Prof. Dr. T. J. J. Müller und PD Dr. K. Schaper beantragt. Sie kann zusammen mit den Gutachten in der Zeit

vom 29.06.2024 bis 10.07.2024

eingesehen werden. Bitte wenden Sie sich zur Einsicht an das Promotionsbüro (promotionmnf@hhu.de).

Einsprüche gegen diese Dissertation können nur zwei Tage nach der vorgenannten Frist geltend gemacht werden. Erfolgt kein Einspruch, so gilt die Dissertation als angenommen (§ 7 Ziffer (5) PO).

Sofern die Dissertation angenommen wird, findet die mündliche Prüfung am

15.07.2024 um 13:00 Uhr

im **Raum 26.43.00.34** statt. Als Prüferinnen bzw. Prüfer sind vorgesehen:
Prof. Dr. C. Czekelius, Prof. Dr. P. Gilch und Juniorprof. Dr. M. Suta.

Die Öffentlichkeit ist bei der Befragung zugelassen.

Mit freundlichen Grüßen
im Auftrag

Silke Krispin

Wladislaw Pisetsky

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese 7-substituierter 3-Ethynyl-Phenothiazine, deren Polymerisation zu den entsprechenden monosubstituierten Polyacetylenen sowie der Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften. Zur Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und Erweiterung der bereits im Rahmen der Masterarbeit etablierten Substanzklasse der Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene konnten sechs Serien unterschiedlich substituierter Ethynyl-Phenothiazine mit variablen Ligationsmustern dargestellt werden. Als Ausgangsverbindung fungierte der bereits etablierte Baustein des unsymmetrisch substituierten 7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyds. Um der bekannten Löslichkeitsproblematik von Oligophenothiazinen und Polyacetylenen entgegenzuwirken, erfolgte die Funktionalisierung des Phenothiazins mittels *N*-Alkylierung mit einer löslichkeitsvermittelnden verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoff-Kette, dem sogenannten „Schwalbenschwanz“.

Die Synthese der alkylierten Phenothiazine erfolgte über eine lineare Reaktionssequenz, beginnend mit einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion des unsymmetrischen Phenothiazins zu den Phenothiazinyl-Aldehyden. Dabei lieferte die *Suzuki*-Kupplung die 3-arylierten Phenothiazine, die *Sonogashira*-Kupplung die 3-alkylierten Derivate, die *Buchwald-Hartwig*- und *Ullmann*-Kupplung die *N*-arylierten Derivate und die *Heck*-Kupplung die vinylierten Derivate in moderaten bis guten Ausbeuten. Im nächsten Schritt wurden die Phenothiazin-Aldehyde mittels *Ohira-Bestmann*-Reaktion zu den entsprechenden alkylierten Phenothiazinen transformiert. Die Synthese der Acceptor-substituierten Monomere erfolgte ebenfalls ausgehend vom bifunktionalen Phenothiazin. Die Funktionalisierung in 7-Position mit Acceptoren wurde mittels einer *Knoevenagel*-Kondensation realisiert. Die alkylierten Phenothiazine konnten im finalen Schritt über eine bereits im Rahmen der Masterarbeit durchgeführte rhodiumkatalysierte lebende Polymerisation nach *Taniguchi* zu den gewünschten Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylenen umgesetzt werden. Abhängig vom Substitutionsmuster konnten die Polymere in Form von intensiv farbigen Feststoffen unterschiedlicher Morphologien erhalten werden. Dabei erstreckte sich das Farbspektrum von orange bis blau. Die Molekulargewichte aller Polymere wurden mittels GPC bestimmt und zeigten mit Ausnahme der Acceptor-substituierten Derivate hohe Polymerisationsgrade und enge Molekulargewichtsverteilungen mit Polydispersitäten von kleiner als 1.2. Die Monomere und die entsprechenden Polymere wurden umfassend photophysikalisch untersucht und deren optische Eigenschaften verglichen. Dabei zeigte sich, dass die optischen Eigenschaften der Phenothiazinyl-substituierten Polyacetylene maßgeblich durch den Phenothiazinyl-Chromophor bestimmt werden. Für ausgewählte Polymere konnte eine ausgeprägte Emission in unpolaren Lösungsmitteln mit Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 0.15, eine positive Emissionssolvatochromie und eine Festkörperemission beobachtet werden.