

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

16.12.2024

Promotionsverfahren von **Frau M.Sc. Simone Theresia Hauer**
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

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

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

vom 20.12.2024 bis 14.01.2025

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

Einsprüche gegen diese Dissertation können nur zwei Tage nach der vorgeannten 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

17.01.2025 um 13.30 Uhr

im **Raum 26.43.00.34** statt. Als Prüferinnen bzw. Prüfer sind vorgesehen:
Prof. Dr. C. Ganter, Juniorprof. Dr. M. Suta und Juniorprof. Dr. J. Meisner.

Die Öffentlichkeit ist bei der Befragung zugelassen.

Mit freundlichen Grüßen
im Auftrag

Daniela Schleiffer

Simone Theresia Hauer

Mit dem Ziel funktionelle Donoren für eine potentielle Anwendung in der Organischen Elektronik zu finden, wurden die zu den *S,N*-Heteropentacenen gehörigen *anti-anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine (BBTT) durch rationales Moleküldesign im Sinne einer forcierten Konformationsplanarisierung weiterentwickelt. Diese Systeme weisen klassisch eine gefaltete *butterfly*-Struktur auf, welche sowohl im Festkörper als auch in Lösung im elektronischen Grundzustand zu Gunsten einer Planarisierung möglichst vollständig unterdrückt werden sollte. Mittels einer quantenchemischen Konformationsanalyse wurden die *anti-anti-N-(ortho,ortho')*-(di)substituierten-Phenyl-BBTT, mit einer intramolekular hohen sterischen Restriktion durch ihre hoch dekorierten *N*-Arylsubstituenten, als potente Zielverbindungen identifiziert. Es wurden 20 Zielverbindungen mit elektronenziehenden bis -schiebenden Substituenten über palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen und metallorganische Reagenzien synthetisiert. Kristallstrukturanalysen bestätigen die beabsichtigte Planarisierung des BBTT-Grundkörpers mit maximalen Faltungswinkeln von bis zu 180° im Festkörper. Einhergehend damit tritt für diese BBTT ein antiaromatischer Charakter des zentralen 1,4-Thiazinrings auf, welcher quantenchemisch über NICS-Analyse identifiziert wurde. Eine Untersuchung dieser BBTT in ihren (opto)-elektronischen Eigenschaften erlaubte das Aufstellen von qualitativen und quantitativen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Cyclovoltammetrische Messungen bewiesen, dass es sich bei BBTT um zweistufige Redoxsysteme handelt. Durch jeweils reversible Ein-Elektronenübergänge mit Nernst-Verhalten kommt es zur Ausbildung der entsprechenden Radikalkationen und Dikationen. Dabei umspannen die ersten Redoxpotentiale $E_0^{0/+1}$ ein Fenster von -100 bis 250 mV. Es entstehen Radikalkationen, deren Semichinonbildungskonstanten K_{sem} von 10^{13} - 10^{15} eine hohe thermodynamische Stabilität nachweisen. Eine hohe kinetische Stabilität wurde weiterhin durch spektroelektrochemische Messungen über die *in-situ* Generierung des Radikalkations bewiesen. Mittels UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektroskopie wurden die photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Die BBTT weisen jeweils vier Absorptionsbanden mit fallenden Absorptionskoeffizienten ϵ_λ von ~ 100.000 bis $3.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf, wobei das am meisten bathochrom verschobene Absorptionsmaximum bei $\sim 450 \text{ nm}$ liegt. Die Emission kann abhängig von der Natur der Substituenten eingestellt werden. Donorsubstituenten führen zu einer starken Emission bei $\sim 530 \text{ nm}$ mit Emissionsquantenausbeuten von bis zu 33%, während Acceptorsubstituenten das Ausbleiben messbarer Emission bedingen. Ein Vergleich der Stokes Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ der *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT mit ihren *para*-substituierten Vorgängern offenbart verringerte Werte. Die Verringerung lässt, auf Grund der vergleichbaren Geometrie der BBTT-Grundgerüste im angeregten S_1 -Zustand, auf ein geringes Ausmaß der Faltung des BBTT-Rückgrats im S_0 -Grundzustand für die *anti-anti-N-ortho,ortho'*-disubstituierten-Phenyl-BBTT schließen. Somit wurde die beabsichtigte Konformationsplanarisierung auch in Lösung erfolgreich induziert.