

Synthese und Untersuchung photochromer

Diarylethene für

photoschaltbare Fluorophore

Dissertation

Zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

der Fakultät für Chemie

Universität Bielefeld

vorgelegt von

Oliver Tasic

Bielefeld 2011

1. Gutachter: Prof. Dr. Jochen Mattay

2. Gutachter: Prof. Dr. Markus Sauer

Tag der mündlichen Prüfung: 11.02.2011

Diese Doktorarbeit wurde in der Zeit von Januar 2007 bis Dezember 2010 unter der Anleitung von Prof. Dr. Jochen Mattay an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Mattay für die interessante und abwechslungsreiche Aufgabe und für die Möglichkeit, diese in größtmöglicher Freiheit zu bearbeiten. Als selbstständiger Forscher konnte ich mir keinen besseren Chef wünschen.

Bei Prof. Dr. Markus Sauer möchte ich mich für die freundliche Übernahme des zweiten Gutachtens bedanken.

Meiner Freundin Janina Lenger danke ich für ihre Liebe und ihr Verständnis. Im Laufe der Jahre haben viele Leute ihren Teil zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen. Diesen möchte ich danken (in einer Reihenfolge, die nichts über die Wichtigkeit aussagt!).

Meiner Mutter Milka, meinem Vater Vladimir und meinem Bruder Daniel sowie meiner zweiten Familie Marlies und Rolf, Marcus und Dagny, Daniela und Thorsten mit allen Kindern möchte ich für ihre immerwährende Unterstützung danken.

Die Arbeit in der OCI hat mir immer sehr viel Freude gemacht, ich danke meinen sehr geschätzten Kollegen für diese tolle Zeit, die freundschaftliche Zusammenarbeit im Labor, für feucht-fröhliche Grillabende bei jedem Wetter und fürs Bosseln.

Speziell bei Sebastian Bringmann bedanke ich mich für über 20 Jahre Freundschaft, wovon wir zehn Jahre gemeinsam studiert und vier Jahre zusammen im Labor verbracht haben. Ich danke Marlene Paletta ebenfalls für die super Nachbarschaft im Labor, für das gemeinsame Segeln und die geselligen Abende. Ich danke Kai Alenhöner für die spitzenmäßige Zusammenarbeit und den gegenseitigen Austausch nicht nur über die Arbeit.

Ein ganz, ganz, ganz großes Dankeschön an Britta Seefeldt, die so unglaublich viel gemessen, geplottet, gerechnet und ausgewertet hat, auch nachdem unsere Kooperation bereits offiziell beendet war.

Ich danke Michael Peter für die lange Freundschaft und die gemeinsam verbrachten Stunden während des Studiums, der Promotion und privat und für unsere Abende im Irish Pub.

Ich danke meinen Kampfgefährten aus alten Tagen, Björn Decker, Michael Klaes, Christian Schäfer und Björn Schnatwinkel für die gute Ausbildung und Aufnahme in die OCI, tolle Abende im Kaffeeraum, draußen oder drinnen vor dem F-Zahn und allerlei zusammen verbrachte Freizeit, egal ob in Bielefeld, in der Eifel oder in Kanada.

Ich möchte mich besonders bei Thomas Geisler bedanken, dem Hansdampf in allen Gassen, für Bestellungen, für die GC-Betreuung, für die helfende Hand am Reaktionskolben und für seine Feuerzangenbowle. Dieter Barth danke ich für die wunderbare Einführung in die technischen Abläufe im Labor, für Kleinteile und Werkzeuge, für zahlreiche Gespräche und wie immer für die frischen Handtücher.

Vielen Dank an das Chemikalienlager um Heike Kosellek und Stefanie Boese für einen kurzen Schnack zwischendurch und tausend kleine und große Hilfsmittel.

Ich danke meinen Padawanen Sarah Ihrig, Nina Brinkmann, Denise Jahns und Nils Wittenbrink für ihre Hilfe im Labor während ihrer Praktika bzw. Bachelorarbeit.

Der Abteilung Massenspektrometrie, d.h. Oliver Kollas, Sandra Heitkamp und Mathias Letzel, danke ich für die Messung unzähliger Spektren. Ohne die NMR-Fachleute, allen voran Klaus-Peter Mester, wäre nichts möglich gewesen, vielen Dank.

Vielen Dank an Masahiro Irie und Zeon Company für eine großzügige Spende von C_5F_8 .

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

In Fachzeitschriften:

O. Tasic, K. Altenhöner, J. Mattay, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 128: „Photochromic Dithienylethenes with Extended π -Systems“.

O. Tasic, J. Mattay, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 371: „New Photochromic Dithienylethenes through a Click Chemistry Approach“.

Auf Fachtagungen:

International Bunsen Discussion Meeting on Light Harvesting and Solar Energy Conversion, Stuttgart, März **2010**, *Posterpräsentation*.

Bio-Imaging - 4. CeBiTec-Symposium, Bielefeld, August **2009**, *Posterpräsentation*.

21. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Photochemie, Bielefeld, Oktober **2008**, *Vortrag*.

^{xxii}IUPAC Symposium on Photochemistry, Göteborg, Juli **2008**, *Posterpräsentation*.

International Symposium on Photochromism, Vancouver, Oktober **2007**, *Posterpräsentation*.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
abs.	absolutiert
Abs.	Absorption
anschl.	anschließend
Ac	Acyl
ArH	Proton eines Aromaten (NMR)
aq.	Wässrig
br	breites Signal (NMR)
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
CCD	<i>charge-coupled device</i>
CH	Cyclohexan
CuAAC	<i>copper catalyzed azide alkyne cycloaddition</i>
Cu/C	Kupfer auf Aktivkohle
DC	Dünnschichtchromatographie
d	Dublett (NMR)
dest.	destilliert
Dest.	Destillation
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DSOM	<i>dynamic saturation optical microscopy</i>
DTE	Dithienylethen
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EE	Ethylacetat (Essigester)
EI	<i>electron ionisation</i>
ESI	<i>electrospray ionisation</i>
ET	Energietransfer
em	<i>emission</i>
ex	<i>excitation</i>
(F)RET	(Förster) Resonanzenergietransfer
GC	Gaschromatographie

ges.	gesättigt
Gew.	Gewicht
griech.	griechisch
Int.	Intensität (Fluoreszenzspektrum)
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
konz.	konzentriert
m	Multipllett (NMR)
MALDI	<i>matrix assisted laser desorption ionisation</i>
Me	Methyl
MFB	Massenfeinbestimmung
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
norm.	normiert
PALM	<i>photoactivated localization microscopy</i>
PCMI	<i>Photochromic Micro Image</i>
PET	<i>photoinduced electron transfer</i>
Ph	Phenyl
PMMA	Polymethylmethacrylat
Pyr ⁺	Pyridinium
PTK	Phasentransferkatalyse
q	Quartett (NMR)
rel.	Relativ
RESOLFT	<i>reversible saturable optical (fluorescence) transitions</i>
Rho	Rhodamin
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
s.	siehe
sog.	so genannte
STED	<i>stimulated emission depletion</i>
STORM	<i>stochastic optical reconstruction microscopy</i>
t	Triplett (NMR)
TFA	Trifluoressigsäure

Abkürzungsverzeichnis

therm.	thermisch
THF	Tetrahydrofuran
TMS(A)	Trimethylsilyl(acetylen)
ToF	<i>time of flight</i>
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
Vis	sichtbarer Bereich des Spektrums/sichtbares Licht
z. B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Allgemeiner Teil.....	2
2.1	Photochromie.....	2
2.1.1	Definition der Photochromie und photochrome Verbindungen.....	2
2.1.2	Ermüdung.....	5
2.2	Dithienylethene.....	6
2.2.1	Eigenschaften.....	6
2.2.2	Synthese von Diarylperfluorcyclopenten.....	11
2.3	Photoschaltbare Fluoreszenz.....	13
2.3.1	Prinzipien.....	13
2.3.2	Photoschaltbare Fluorophore zur Auflösungserhöhung in der Mikroskopie	18
3	Aufgabenstellung.....	22
4	Ergebnisse und Diskussion.....	24
4.1	Die Verknüpfung funktioneller molekularer Bausteine mit Dithienylethenen.....	24
4.1.1	Bisheriger Kenntnisstand.....	24
4.1.2	Eigene Arbeiten zur Funktionalisierung von Dithienylethenen.....	27
4.1.3	Zusammenfassung der drei verfolgten Synthesestrategien.....	50
4.2	Dithienylethene mit Absorption im Sichtbaren.....	51
4.2.1	Bisheriger Kenntnisstand.....	51
4.2.2	Eigene Arbeiten zu Vis-Photoschaltern.....	54
4.2.3	Zusammenfassung.....	64
4.3	Photoschaltbare Fluorophore auf Basis von Dithienylethenen.....	64
4.3.1	Bisheriger Kenntnisstand.....	65
4.3.2	Eigene Arbeiten zu Fluoreszenzphotoschaltern.....	67
4.3.3	Zusammenfassung.....	93
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	95
6	Experimentelles.....	101
6.1	Allgemeine Arbeitsmethoden.....	101
6.2	Funktionalisierung durch Suzuki-Kupplungen.....	105
6.2.1	Kommerziell erhältliche Edukte.....	105
6.2.2	Vorstufen.....	105

6.2.3	Synthese der photochromen Zielverbindungen	114
6.3	Funktionalisierung durch Wittig-Reaktionen	121
6.3.1	Kommerziell erhältliche Edukte	121
6.3.2	Vorstufen	121
6.3.3	PTK-Wittig-Reaktion, allgemeine Arbeitsvorschrift	133
6.3.4	Synthese der photochromen Zielverbindungen	133
6.4	Funktionalisierung durch Click-Reaktionen	142
6.4.1	Kommerziell erhältliche Edukte	142
6.4.2	Vorstufen	142
6.4.3	Click-Reaktionen mit $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}]$, allgemeine Arbeitsvorschrift	149
6.4.4	Synthese der photochromen Zielverbindungen	150
6.5	Anthracendiarylethen 38	155
6.5.1	Kommerziell erhältliche Edukte	155
6.5.2	Vorstufen	155
6.5.3	Zielverbindung	156
	Literaturverzeichnis	158

1 Einleitung

Licht ist ein elementarer Bestandteil unseres Lebens. Durch Licht nehmen wir die Welt um uns herum wahr. Das Sonnenlicht wärmt unseren Planeten, lässt Wind und Wetter entstehen und unsere Nahrung gedeihen.

Schon seit frühester Zeit ist es unser Bestreben, uns das Licht zum Werkzeug zu machen. Sei es zur Darstellung und Verbreitung von Information, zur Kommunikation, für das reine Vergnügen oder aber für die Erforschung dessen, was uns umgibt. Mit Teleskopen machen wir uns ein Bild vom Kosmos und seiner Entstehung. Satellitengestützte Kameras zeigen uns die Welt in der wir leben und uns bewegen. Mikroskope lassen uns einen Blick auf Tiere, Pflanzen und Materialien werfen, die zu klein sind, um sie mit bloßem Auge zu erkennen. Dabei haben wir das Bestreben immer noch winzigere Details aufzulösen und damit an detailliertere Informationen zu gelangen. Die moderne Mikroskopie liefert erstaunliche Ergebnisse bei der Darstellung kleinster Strukturen. Wie weit beziehungsweise wie „klein“ können wir sehen? Gibt es eine Grenze dessen, was wir mit Licht erreichen können? Diese Arbeit soll einen kleinen Beitrag dazu leisten, das Potenzial des Lichts als Werkzeug in der hochaufgelösten Mikroskopie zu vergrößern. Dabei kommen Strukturen ins Spiel, die ihrerseits so klein sind, dass sie wir sie immer noch nicht gänzlich verstehen: Moleküle. Diese sollen organisch-synthetisch hergestellt und mit Licht nicht nur beobachtet, sondern auch manipuliert und sinnvoll genutzt werden.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Photochromie

2.1.1 Definition der Photochromie und photochrome Verbindungen

Der Begriff Photochromie leitet sich von den griech. Wörtern *phos* (Licht) und *chroma* (Farbe) ab und bezeichnet die durch Lichtabsorption ausgelöste reversible Umwandlung zweier molekularer Spezies A und B ineinander (Abb. 2.1).

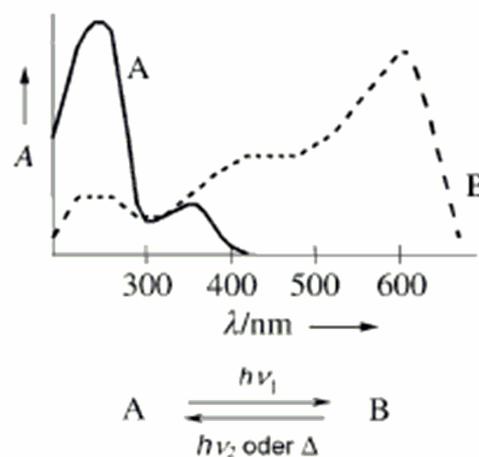


Abb. 2.1: Absorptionsspektren (A = Absorption) zweier photochromer Isomere A und B. Die photochrome Hinreaktion erfolgt ausschließlich photochemisch, die Rückreaktion photochemisch oder thermisch.^[1]

Damit verbunden ist auch eine Änderung des Absorptionsspektrums (der Farbe) und anderer chemischer und physikalischer Eigenschaften, z. B. der geometrischen Struktur, der Oxidations- und Reduktionspotenziale und der Brechungsindizes.^[2] Die Verbindung A reagiert bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $h\nu_1$ zu B. Die Rückreaktion ($B \rightarrow A$) kann thermisch (Δ , T-Typ Photochromie) oder photochemisch ($h\nu_2$, P-Typ Photochromie) erfolgen. Ob A vollständig in B umgewandelt wird oder nur teilweise ist von Verbindung zu Verbindung unterschiedlich. Die für die Umwandlung der Spezies A und B ineinander und für die Rückreaktion geeigneten Wellenlängen sind ebenfalls vom betrachteten System abhängig und erstrecken sich vom UV- bis zum IR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die obigen Reaktionen $A \rightarrow B$ bzw. $B \rightarrow A$, die durch die externen Stimuli Licht oder Wärme ausgelöst werden, werden auch als „Schalten“ einer Verbindung von Zustand A nach Zustand B (bzw. umgekehrt) bezeichnet.

Demzufolge spricht man bei photochromen Verbindungen oft von Schaltern oder Photoschaltern.

Wenn das Absorptionsmaximum von B bei größeren Wellenlängen liegt, als das von A ($\lambda_{\max}(B) > \lambda_{\max}(A)$), wie in Abb. 2.1), spricht man von positiver Photochromie (meist zu beobachten bei Spiropyranen, Fulgiden, Dithienylethenen). Das Gegenteil wird negative oder inverse Photochromie genannt (z. B. zu finden bei Anthracen und seinen Derivaten).^[1]

Die frühesten bekannten photochromen Verbindungen wurden Ende des 19. Jahrhunderts entdeckt; 1867 beobachtete FRITZSCHE, dass eine orange Lösung von Tetracen im Sonnenlicht ihre Farbe verliert und im Dunkeln wieder zurück erhält.^[3] Wenige Jahre später berichtete TER MEER über den Farbwechsel des Kaliumsalzes des Dinitroethans von gelb im Dunkeln zu rot im Tageslicht.^[4] Weitere frühe Berichte über Photochromie lieferten PHIPSON 1881^[5] und MARKWALD 1899,^[6] obwohl der Terminus „Photochromie“ damals noch nicht definiert war.

In der Folgezeit wurden photochrome Verbindungen kontinuierlich, jedoch in begrenztem Umfang erforscht. Zwischen 1940 und 1960 verstärkte sich das Interesse, 1950 wurde von HIRSHBERG der heute noch gültige Begriff „Photochromie“ geprägt.^[7] In den 1960er Jahren wurde die Entwicklung des Forschungsfeldes parallel zu derjenigen der physikalischen Methoden (z. B. IR-, NMR-, Röntgen-, UV-, zeitaufgelöste und Blitzlichtspektroskopie) und der organischen Synthese vorangetrieben. Photochrome Gläser und Anwendungen wie der photochrome Mikrobildprozess (*Photochromic Micro Image*, PCMI) gaben viele Impulse für die Forschung und Entwicklung. Jedoch schmälerte das Problem der Photozersetzung das Potenzial der damaligen organischen photochromen Substanzklassen erheblich. Erst in den 1980er Jahren führte die Entwicklung von ermüdungsresistenten Photochromen (s. Kap. 2.1.2) wie Spirooxazinen und Chromenen (Abb. 2.2) zu einer Wiederbelebung des Gebietes und zur kommerziellen Nutzung photochromer Materialien, z. B. in Brillengläsern. Ab diesem Zeitpunkt vergrößerten sich das Interesse und auch das Wissen kontinuierlich, viele neue photochrome Materialien wurden synthetisiert und in zahlreichen Büchern und Fachartikeln veröffentlicht.^[1]

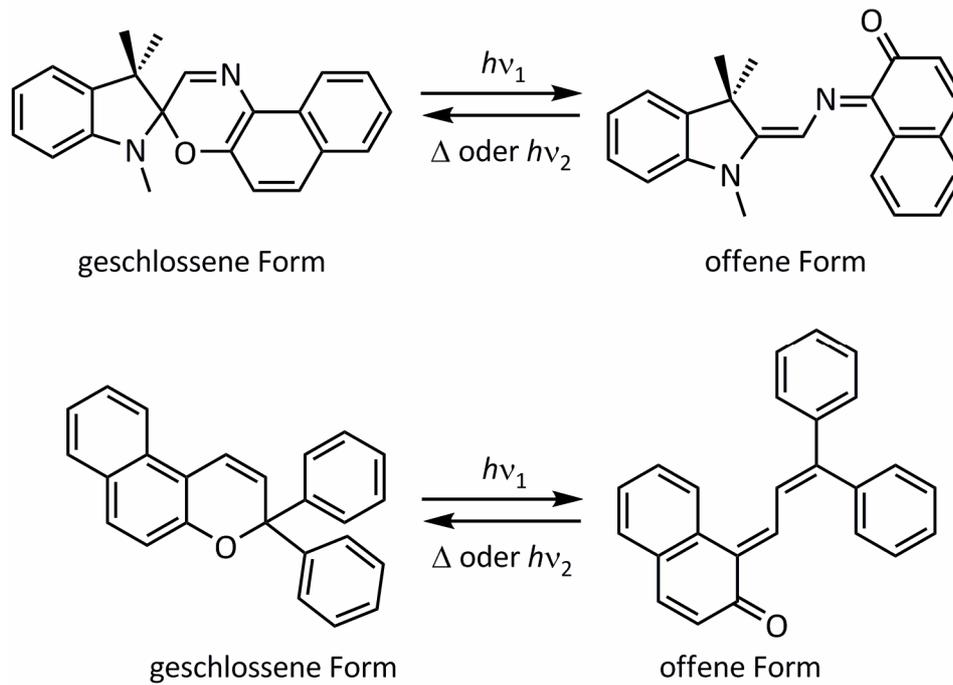


Abb. 2.2: Die Spirooxazine (oben) und Chromene (unten) sind frühe Vertreter ermüdungsresistenter photochromer Materialien.^[1]

Es sind viele weitere photochrome Verbindungsklassen bekannt, von denen einige hier beispielhaft genannt werden. Azoverbindungen (Abb. 2.3), wie auch Stilbene oder Azine zeigen photochromes Verhalten auf Grund von *cis-trans*-Isomerisierung einer Doppelbindung.

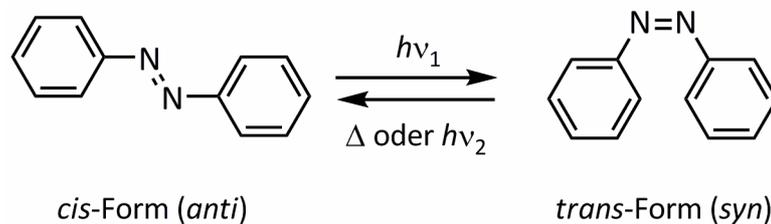


Abb. 2.3: Azobenzol ist wegen der lichtinduzierten *cis-trans*-Isomerisierung um die Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung photochrom.^[1]

Spiropyrane (Abb. 2.4) gehen bei Bestrahlung elektrocyclische Reaktionen ein. Diese Art photochromen Verhaltens findet sich ebenfalls bei Diarylethenen (s. Kap. 2.2), Spirooxazinen (Abb. 2.2), Hexa-1,3,5-trienen, Chromenen (Abb. 2.2) und Cyclohexa-1,3-dienen.

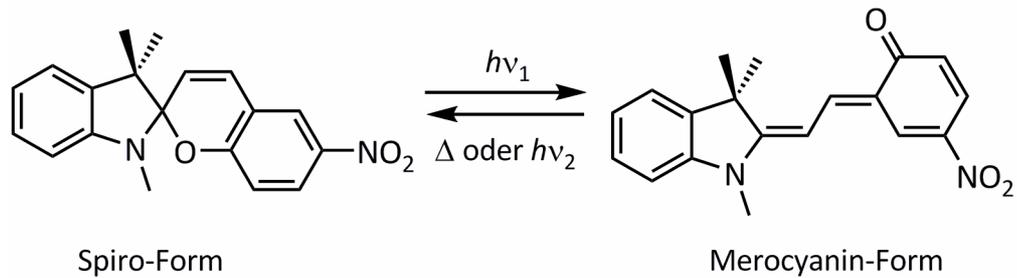


Abb. 2.4: Spiropyrane können lichtinduziert von einem Spiro-Isomer in ein Merocyanin umgewandelt werden.^[1]

Des Weiteren kann Photochromie auch durch intramolekularen Wasserstofftransfer, wie er z. B. bei Anilen auftritt (Abb. 2.5), Elektronentransferprozesse, Dissoziationsprozesse, die man bei Triarylmethenen und Hydrazinen beobachtet oder intramolekularen Gruppentransfer, welcher bei polycyclischen Chinonen für Photochromie verantwortlich ist, hervorgerufen werden.^[1,8]

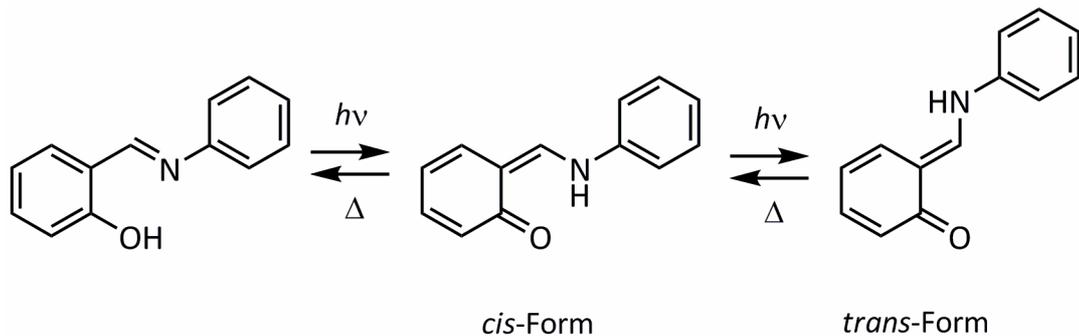


Abb. 2.5: Intramolekularer Wasserstofftransfer bei einem Anil mit anschließender *cis-trans*-Isomerisierung.^[1]

2.1.2 Ermüdung

Photochrome Reaktionen sind in der Theorie zerstörungsfreie Prozesse, jedoch kommt es bei jedem organischen photochromen System zu chemischen Abbaureaktionen, die die photochrome Leistungsfähigkeit herabsetzen. Als Ermüdung bezeichnet man die Abnahme der Effizienz eines photochromen Systems mit der Zeit durch solche Abbauprozesse. Der wichtigste chemische Vorgang, durch den photochrome Substanzen zerstört werden, ist die Oxidation bei Lichteinwirkung durch Luftsauerstoff, Lösungsmittel usw.^[9]

Ein Beispiel für ein sehr ermüdungsresistentes Biomolekül ist Bacteriorhodopsin aus der Purpurmembran von *Halobacterium halobium*. Als Vertreter der synthetischen photochromen Verbindungen zeigen methylierte Dithienylperfluorocyclopentene ein ähnlich effizientes Verhalten. Beide können mehr als 10^4 Isomerisierungen von Zustand A in Zustand B und zurück

(auch Färbung/Entfärbung genannt) durchlaufen, wobei 80 % der Moleküle intakt bleiben.^[1] In diesem Zusammenhang finden zur Charakterisierung manchmal Begriffe wie Zyklenzahl, Z_{50} -Wert, Halbwertszeit und Auslesewert Verwendung, die an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden, da sie eher für technische Anwendungen von Bedeutung sind.^[1]

2.2 Dithienylethene

2.2.1 Eigenschaften

Die in dieser Arbeit als Photoschalter eingesetzten Dithienylethene bilden eine Unterklasse der Diarylethene, genauer der 1,2-Diarylethene (1,1-Diarylethene sind nicht photochrom). Der einfachste Vertreter der 1,2-Diarylethene ist das Stilben; *cis*-Stilben kann in einer photoinduzierten konrotatorischen Cyclisierung (Ringschluss) zu Dihydrophenanthren reagieren (Abb. 2.6), welches im Dunkeln wieder zurück reagiert.^[8,10]

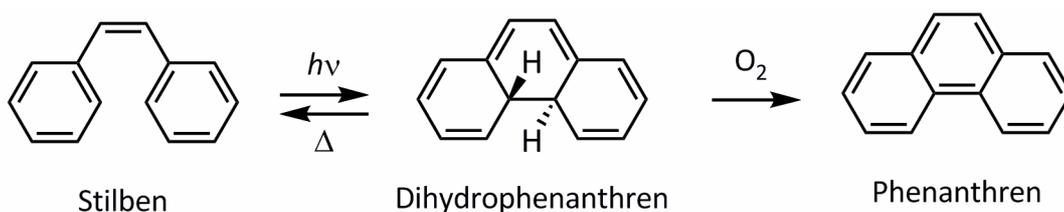


Abb. 2.6: Photocyclisierung von Stilben zu Dihydrophenanthren. Bei Anwesenheit von Sauerstoff wird Phenanthren gebildet.^[11]

Die Rückreaktion findet jedoch nicht bei Anwesenheit von Sauerstoff statt. Unter aeroben Bedingungen erfolgt stattdessen eine irreversible Wasserstoffeliminierung und es entsteht Phenanthren. Diese Eliminierung lässt sich durch die Substitution der 2- und 6-Positionen der Phenylringe des Stilbens mit Methylgruppen unterdrücken. So photocyclisiert die antiparallele Form von *cis*-2,3-Dimesityl-2-buten reversibel auch in Gegenwart von Sauerstoff (Abb. 2.7).

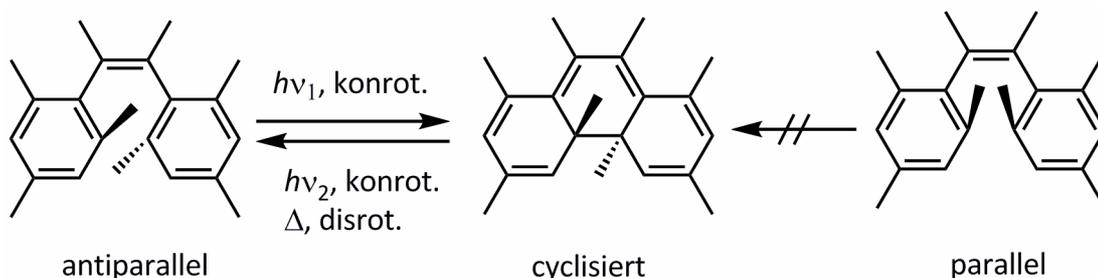


Abb. 2.7: Photochrome Reaktion von *cis*-2,3-Dimesityl-2-buten zur cyclisierten Form.^[11]

Es handelt sich dabei um eine Variante der Photocyclisierung von 1,3,5-Hexatrien zu Cyclohexadien, die entsprechend den auf π -Orbitalsymmetrie basierenden Woodward-Hoffmann-Regeln konrotatorisch verläuft.^[12,13] *Cis*-2,3-Dimesityl-2-buten existiert in zwei Isomeren, einem antiparallelen Isomer, bei dem die Methylgruppen in 2-Position der Phenylringe in unterschiedliche Richtungen zeigen, und einem parallelen Isomer, bei dem diese Methylgruppen in die gleiche Richtung zeigen. Da es sich um eine konrotatorische Cyclisierung handelt, kann einzig das antiparallele Isomer (auch offene Form genannt) durch Lichteinwirkung in die cyclisierte Form (auch geschlossene Form genannt) überführt werden.^[13] Die Stabilität des cyclisierten Octamethylstilbens (Abb. 2.7) ist jedoch äußerst gering, die Lebenszeit beträgt nur 3 min bei 30 °C im Dunkeln.^[14] KELLOG entdeckte, dass die Lebenszeiten der cyclisierten Formen länger werden, wenn die Phenylringe durch Thiophenringe ersetzt werden.^[15] Auf Grund dieser Erkenntnis wurden gezielt einige Diarylethene mit Thiophenringen, so genannte Dithienylethene synthetisiert (Abb. 2.8).^[14]

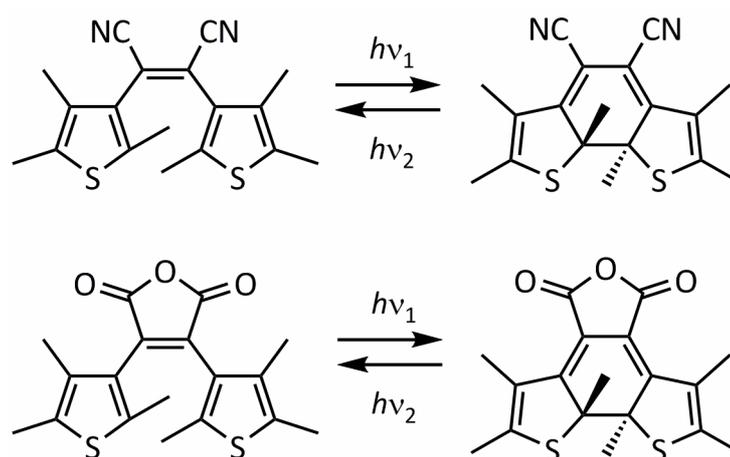


Abb. 2.8: Die ersten thermisch stabilen P-Typ photochromen Dithienylethene.^[11]

Die Dicyano- und Maleinsäureanhydridgruppen wurden ausgewählt, weil sie das Absorptionsmaximum des geschlossenen Isomers zu längeren Wellenlängen verschieben. Das Maleinsäureanhydrid verhindert zusätzlich die *cis-trans*-Isomerisierung in der offenen Form, die sich störend auswirken würde, weil das *trans*-Isomer nicht photochrom ist.^[14] Die geschlossenen Isomere reagieren auch nach drei Monaten in der Dunkelheit bei 80 °C nicht in die offenen Verbindungen zurück. Diese bilden sich jedoch spontan bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 450$ nm). Die in Abbildung 2.8 dargestellten Verbindungen sind die ersten Beispiele für thermisch stabile, also P-Typ-photochrome Dithienylethene.^[11] Theoretische Untersuchungen ergaben, dass die thermische Stabilität der photogenerierten geschlossenen

Dithienylethene im Wesentlichen von der aromatischen Stabilisierungsenergie der Arylringe abhängt. Je niedriger diese Stabilisierungsenergie (E_s) ist, desto stabiler ist das geschlossene Isomer, da die Tendenz zur spontanen Rückbildung des aromatischen Systems, also der offenen Form, geringer ist. Daraus folgt, dass Thiophenderivate von Diarylethenen im Vergleich die stabilsten sind ($E_s(\text{Thiophen}) = 5 \text{ kcal/mol}$), gefolgt von Difurylethenen ($E_s(\text{Furan}) = 9 \text{ kcal/mol}$), Dipyrrolylethenen ($E_s(\text{Pyran}) = 14 \text{ kcal/mol}$) und Stilbenen ($E_s(\text{Benzol}) = 28 \text{ kcal/mol}$).^[14]

Die photochromen Eigenschaften der Dithienylethene werden anhand des gut untersuchten Modellsystems 1,2-Bis(2-methylbenzo[*b*]thiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten vorgestellt. Hierbei wird nur das antiparallele Isomer berücksichtigt. In Abb. 2.9 sind die UV/Vis-Absorptionsspektren und Strukturen der offenen (schwarz) und der geschlossenen Form (blau) gezeigt.^[16] Im offenen Isomer sind die Benzo[*b*]thiophenuntereinheiten elektronisch nicht miteinander konjugiert, da sie sich auf Grund sterischer Effekte aus der Ebene der Cyclopenten-Doppelbindung drehen. Demzufolge zeigt dieses Isomer auch nur Absorption im UV-Bereich ($\lambda < 350 \text{ nm}$) des Spektrums, wie für aromatische Systeme zu erwarten. Bei Bestrahlung mit UV-Licht, z. B. 313 nm, erfolgt die photochemische Cyclisierung und das geschlossene Isomer wird gebildet. In diesem sind die π -Elektronen über das gesamte Molekülgerüst hinweg konjugiert. Die Energie der Orbitale ist abgesenkt und die Anregung der Elektronen geschieht mit Licht geringerer Energie. Daher hat die geschlossene Form eine deutliche Absorptionsbande im sichtbaren Bereich bei ca. 520 nm. Durch Einstrahlen in diese Bande mit Vis-Licht wird das offene Isomer wieder zurück gebildet. Die Verbindung ist sehr ermüdungsresistent, sie lässt sich mehr als $1.3 \cdot 10^4$ mal schließen und öffnen, wobei die Absorption der geschlossenen Form danach noch 80 % des Anfangswerts erreicht. Es handelt sich um P-Typ Photochromie, die Rückreaktion erfolgt nicht thermisch, so verbleibt die geschlossene Form auch nach 12 h bei 80 °C unverändert. Bei dauerhafter Bestrahlung der Probe mit UV-Licht stellt sich mit der Zeit ein Gleichgewicht zwischen offener und geschlossener Form ein, der sog. photostationäre Zustand (engl. *photostationary state*, PSS*), in Abb. 2.9 als rotes Spektrum gezeigt.

* Bei andauernder Bestrahlung der Lösung einer photoreaktiven Verbindung mit einer bestimmten Wellenlänge stellt sich nach einiger Zeit ein konstantes Verhältnis der einzelnen Isomerkonzentrationen ein. Falls alle Isomere bei dieser Wellenlänge absorbieren, ist dieses Verhältnis unabhängig von deren Anfangskonzentrationen und wird PSS genannt. Der PSS wird von den Extinktionskoeffizienten der Isomere und den Quantenausbeuten der entsprechenden Photoreaktionen bestimmt. Daher hängt er neben der Wellenlänge des Lichts auch vom Lösungsmittel ab.^[17]

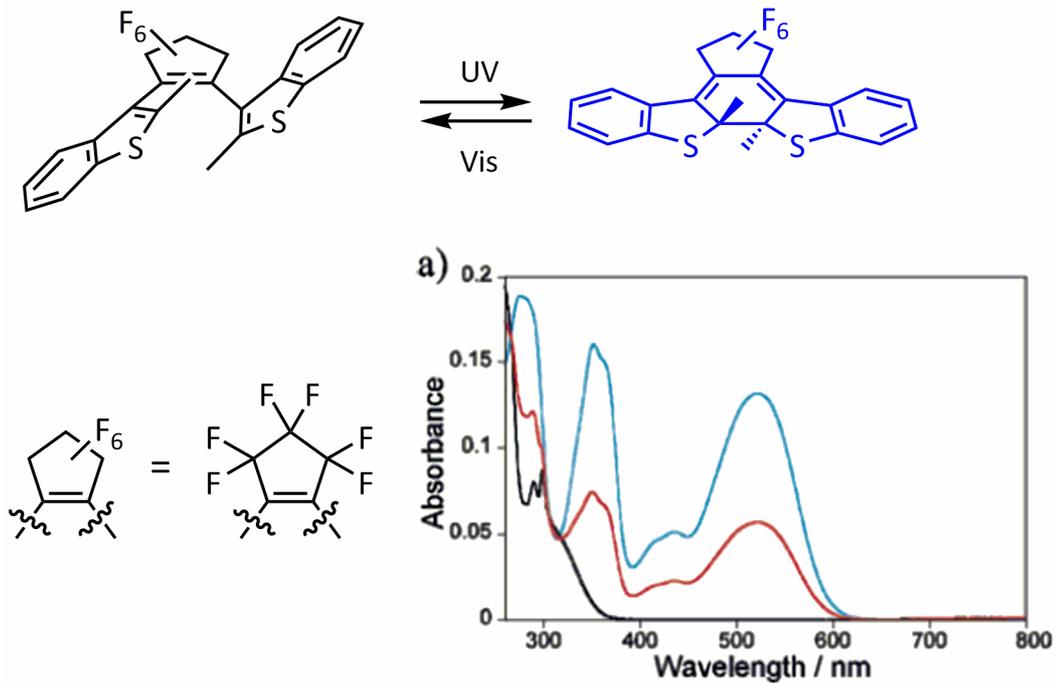


Abb. 2.9: Schematische Strukturen und UV/Vis-Absorptionsspektren von 1,2-Bis(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten. Schwarz: offene Form, blau: geschlossene Form, rot: Spektrum des photostationären Zustands bei dauerhafter Bestrahlung mit 313 nm Licht.^[16]

Im Allgemeinen zeigen die allermeisten in der Literatur beschriebenen offenen Dithienylethene Absorptionsbanden im UV-Bereich bei Wellenlängen kleiner als 350 nm, jedoch nicht darüber. Bei Bestrahlung mit UV-Licht bilden sich neue Absorptionsbanden bei größeren Wellenlängen im sichtbaren Bereich (positive Photochromie), die den geschlossenen Isomeren zuzuordnen sind. Es gibt auch (seltene) Beispiele für Dithienylethene, die negative Photochromie zeigen, z. B. ein IRIE vorgestelltes System (Abb. 2.10).^[18]

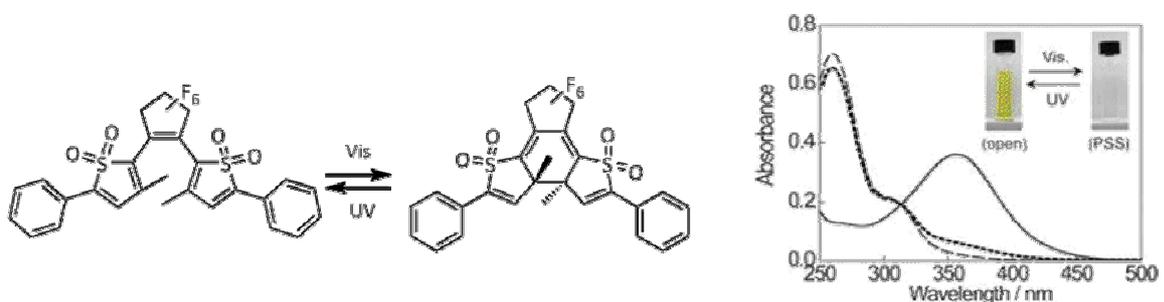


Abb. 2.10: Negativ photochromes Dithienylethen nach IRIE. Die geschlossene Form (gestrichelte Linie) wird durch Vis-Licht gebildet und absorbiert etwas kurzwelliger, als die offene Form (durchgezogene Linie).^[18]

Die Ringschlussreaktion wird hier durch sichtbares Licht ausgelöst, die Ringöffnung durch UV-Licht, also genau andersherum, als bei „normalen“ Dithienylethenen. Die Absorption der offenen Form (durchgezogene Linie) ist leicht langwelliger, als die der geschlossenen Form (gestrichelte Linie). Der Grund dafür ist, dass die elektronische Konjugation in der geschlossenen Form geringer ist, da die Thiophenringe in 2-Position mit dem Perfluorocyclopenten verbunden sind.

Darüber hinaus hängen die Absorptionsspektren der Diarylethene im Wesentlichen von der Ringgröße der zentralen Cycloalkeneinheit ab. Bei Dibenzo[*b*]thiophenylperfluorocycloalkenen mit kleinen zentralen Ringen liegen die Absorptionsmaxima der geschlossenen Isomere bei größeren Wellenlängen, als bei denen mit größeren Ringen (Tabelle 2.1).

Alken	Ringatome	λ_{\max} in nm
Perfluorocyclobuten	4	532
Perfluorocyclopenten	5	526
Perfluorocyclohexen	6	510

Tabelle 2.1: Abhängigkeit der Lage der Vis-Absorptionsbande cyclisierter Dibenzo[*b*]thiophenylperfluorocycloalkene von der Ringgröße des Cycloalkens.^[19]

Es wird angenommen, dass die Ringgröße die Planarität und damit das Ausmaß der elektronischen Konjugation im geschlossenen Isomer bestimmt. Bei großen Ringen ist der Diederwinkel auf Grund von Verdrillung zwischen den beiden Thiophenringen groß und die Überlappung der p-Orbitale klein. Das π -System ist weniger stark konjugiert als bei kleinen, eher starren Ringen. Je besser die Konjugation, desto stärker fällt die bathochrome Verschiebung der Absorption aus.^[19]

Neben der Größe des zentralen Cycloalkenrings sind auch dessen Substituenten entscheidend für die spektroskopischen Eigenschaften eines Dithienylethens. Mit der Einführung elektronenziehender Gruppen verschiebt sich das Absorptionsmaximum der geschlossenen Form zu größeren Wellenlängen.^[11] Es ist oft von Vorteil, wenn die Absorptionsmaxima des offenen und geschlossenen Isomers so weit wie möglich auseinander liegen, es also nicht zu Koabsorption kommt, denn dann können der Ringschluss und die Ringöffnung ohne gegenseitige Beeinflussung durchgeführt werden. Viele in der Literatur beschriebene

Diarylethene enthalten Perfluorcyclopentenringe, da Perfluorcyclopenten synthetisch vergleichsweise gut zugänglich und stabil ist und Fluor stark elektronenziehend ist.

Im Allgemeinen sind Dithienylethene vielen anderen photochromen Systemen überlegen, da sie sich durch vergleichsweise hohe Ermüdungsresistenz, P-Typ Photochromie und Stabilität gegenüber Oxidation und thermischer Zersetzung auszeichnen.^[2,11]

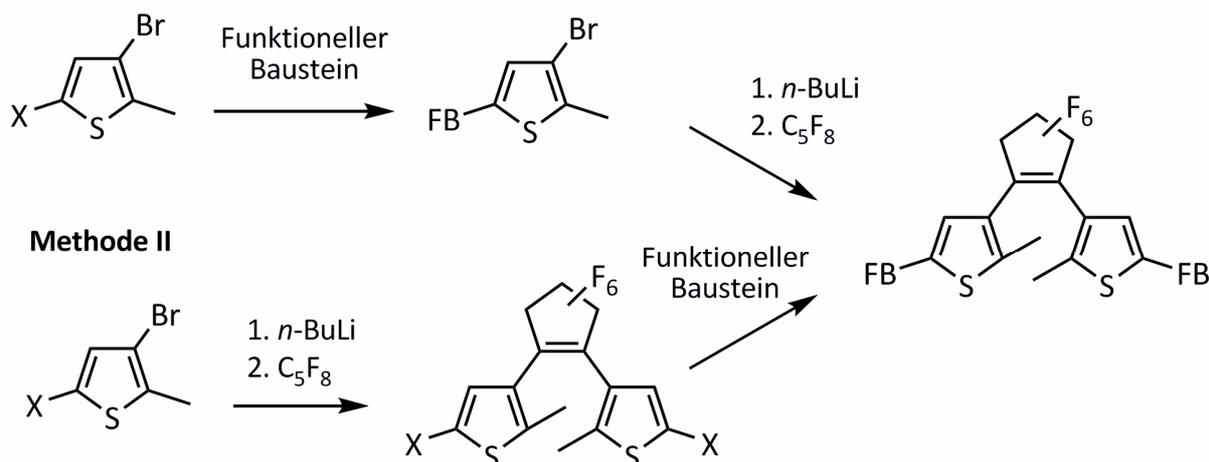
2.2.2 Synthese von Diarylperfluorcyclopenten

In dieser Arbeit werden ausschließlich 1,2-Diarylperfluorcyclopentene als Photoschalter eingesetzt. Daher wird auf literaturbekannte Synthesen anderer Diarylethene (z. B. Meleinimide,^[20] Maleinanhydride^[14]) nicht weiter eingegangen.

Die Synthese von photochromen 1,2-Diarylperfluorcyclopenten wurde zuerst von IRIE *et al.* beschrieben.^[19] Sowohl symmetrische als auch asymmetrische Diarylethene mit verschiedenen heteroaromatischen Substituenten werden durch Substitutionsreaktionen von Perfluorcyclopenten mit Aryllithiumverbindungen hergestellt. In Abb. 2.11 ist die Synthese für symmetrische Dithienylperfluorcyclopentene veranschaulicht. Es stehen generell zwei Strategien zur Verfügung. Entweder werden bromierte Thiophenderivate mit den gewünschten funktionellen Gruppen chemisch verknüpft und anschließend mit *n*-Butyllithium (Lithiierung an der Bromposition) und Perfluorcyclopenten (zweifache Substitution von Fluorid) zum entsprechenden Dithienylperfluorcyclopenten umgesetzt (Methode I); oder ein bereits fertiger und mit geeigneten Anknüpfungsstellen versehener Photoschalter wird mit bestimmten funktionellen molekularen Bausteinen umgesetzt (Methode II). Im Falle der Methode I ist essentiell, dass die eingesetzten funktionellen Gruppen FB unempfindlich gegenüber Lithiierungsreagenzien sind, was die Auswahl stark einschränkt. Bei Methode II wird das Problem umgangen indem eine unempfindliche oder geschützte Gruppe X eingesetzt wird und die Funktionalisierung am Schluss steht. Allerdings lassen sich mit Methode I bei geeigneter Wahl der Reaktionspartner auch asymmetrische Konjugate darstellen, was mit Methode II nur eingeschränkt, oft gar nicht möglich ist. Darüber hinaus stellt die Reaktion mit Perfluorcyclopenten meistens den „Flaschenhals“ einer Syntheseroute dar, da sie teilweise schlechte Ausbeuten liefert (s. unten). Es ist deswegen oft vorteilhaft diesen Schritt an den Schluss einer Synthese zu stellen (Methode I). Bei den Gruppen X handelt es sich oft um Halogene, da sich diese leicht einführen lassen. Halogenierte Verbindungen lassen sich durch

metallorganische Reagenzien oder metallvermittelte Kreuzkupplungen weiter modifizieren. Im Falle von Methode II kommt als Halogen allerdings nur Chlor in Frage (bei tiefen Temperaturen wird nur Brom lithiiert, Chlor nicht), bei Methode I auch Brom und Iod. Die Wahl der Methode ist demzufolge stark von den eingesetzten funktionellen Bausteinen abhängig, in der Literatur finden sich für beide Methoden zahlreiche Beispiele.

Methode I



X = Gruppe zur chemischen Anbindung
 FB = Funktioneller Baustein

Abb. 2.11: Funktionalisierte Dithienylperfluorocyclopentene lassen sich grundsätzlich über zwei Routen darstellen. Methode I: Funktionalisierte Thiophene werden zum Photoschalter umgesetzt; Methode II: Eine bereits photochrome Verbindung wird nachträglich funktionalisiert.

Der Schlüsselschritt ist wie erwähnt bei beiden Methoden die Reaktion der Aryllithiumspezies mit Perfluorocyclopenten. Dabei kann das Dithienylethen je nach Beschaffenheit des Thiophens als antiparalleles oder paralleles Isomer oder als Mischung beider Isomere entstehen. Da sich Perfluorocyclopenten auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften schlecht handhaben lässt,^[21] sind die Ausbeuten im Allgemeinen durchschnittlich bis gut (in einem Ausnahmefall wird jedoch über sehr hohe Ausbeuten von 99 % berichtet^[22]). Dieser Umstand brachte die Arbeitsgruppe um FERINGA dazu, eine alternative Synthesestrategie für 1,2-Diaryl(perfluor)cyclopentene zu entwickeln (Abb. 2.12).^[23,24]

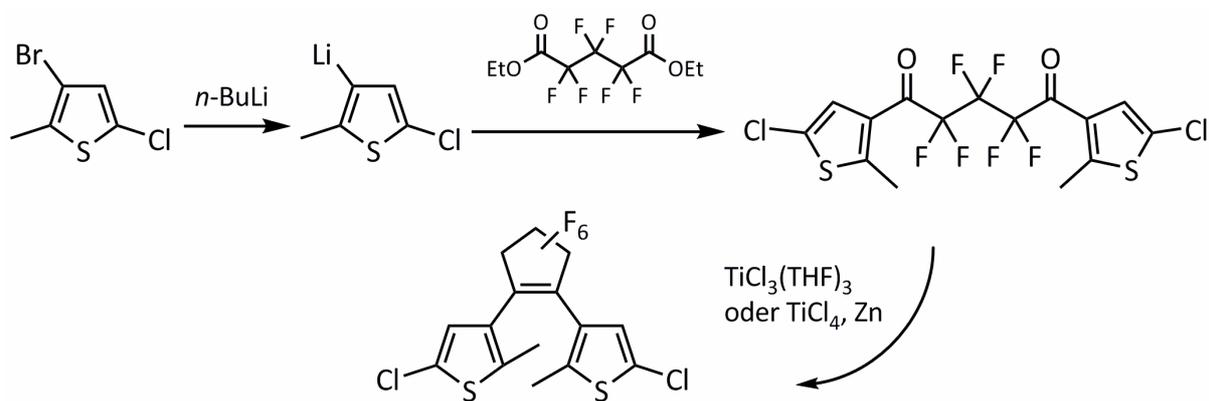


Abb. 2.12: Synthese eines Dithienylperfluorocyclopentens mittels McMurry-Kupplung nach FERINGA. Es kann auch ein nicht-fluorierter Glutarsäureester eingesetzt werden, was zu Perhydrocyclopenten führt.^[23,24]

Zuerst wird ein in 3-Position lithiiertes 2-Methylthiophen mit Hexafluoroglutarsäurediethylester zu einem Diketon umgesetzt, welches anschließend mittels Titan und Zink in einer McMurry-Reaktion reduktiv zum Hexafluorocyclopenten cyclisiert wird. Die Vorteile dieser Reaktionsführung sind die guten Ausbeuten und die Tatsache, dass sowohl perfluorierte als auch perhydrierte Dithienylethene zugänglich sind. Zusätzlich wird der Dichlorphotoschalter ausschließlich als antiparalleles Isomer gebildet. Ein Nachteil ist, dass nur Chloride als funktionelle Gruppen die Lithiierung und besonders die harschen Reaktionsbedingungen der McMurry-Kupplung überstehen.

In dieser Arbeit wird auf die von IRIE entwickelte Route mit n -Butyllithium und Perfluorocyclopenten zurückgegriffen. Hierbei werden beide beschriebenen Methoden (I und II, Abb. 2.11) angewendet.

2.3 Photoschaltbare Fluoreszenz

2.3.1 Prinzipien

Durch die Kombination einer photochromen Verbindung mit einem Fluorophor lässt sich in vielen Fällen die Fluoreszenz der neuen Verbindung (im Folgenden auch Konjugat genannt) bis zu einem gewissen Grad durch Licht geeigneter Wellenlänge an- bzw. ausschalten (modulieren).^[25] Die Grundlage dafür ist, dass photochrome Verbindungen, wie z. B. Dithienylethene, in zwei definierten Zuständen existieren (Kap. 2.1.1) aber nur einer dieser Zustände die Emission eines Fluorophors löscht („aus“), während der andere Zustand die

Emission nicht beeinflusst („an“). Wird der Photoschalter durch Licht zwischen diesen Zuständen hin- und hergeschaltet, wird gleichzeitig die Fluoreszenz an- bzw. ausgeschaltet (moduliert). Das ist in Abb. 2.13 schematisch für ein Dithienylethen gezeigt, dass in seiner geschlossenen Form die Fluoreszenz eines Fluorophors löscht, in der offenen nicht. Im offenen Isomer wird das Fluorophor durch das Anregungslicht ($h\nu_{\text{ex}}$) angeregt und emittiert sein charakteristisches Emissionslicht ($h\nu_{\text{em}}$). Der geschlossene Photoschalter interagiert jedoch mit dem Fluorophor und unterdrückt die Emission.

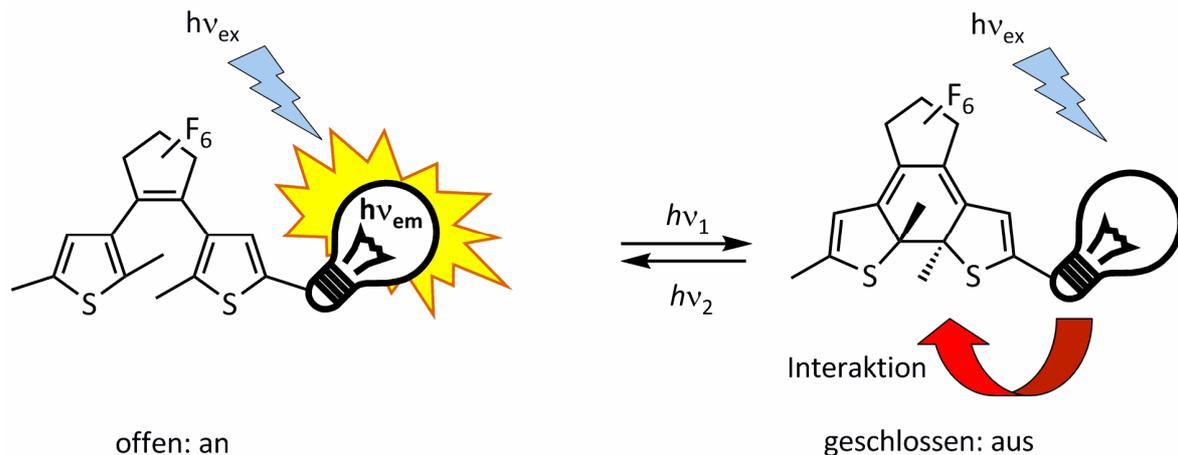


Abb. 2.13: Schematische Darstellung eines photoschaltbaren Fluorophors. Im offenen Zustand des Dithienylethens (an) ist die Emission unbeeinflusst, im geschlossenen Zustand wird sie durch Interaktion von Photoschalter und Fluorophor gelöscht.

Es gibt mehrere Mechanismen, die für die Fluoreszenzlöschung in einem der beiden Isomere in Frage kommen. Einige werden im Folgenden anhand von aktuellen Literaturbeispielen erläutert. Die Emission eines Fluorophors kann durch lichtinduzierten Elektronentransfer (engl. *photoinduced electron transfer*, PET, auch *intramolecular electron transfer*, IET, genannt) gelöscht werden.^[25-27] Die zwei Isomere einer photochromen Spezies unterscheiden sich sehr oft in ihren Redox-Potentialen.^[2] Daher kann die lichtinduzierte reversible Änderung entweder des Oxidations- oder des Reduktionspotentials eines Photoschalters in einem Konjugat Elektronentransfer begünstigen oder unterdrücken.^[28] In Abb. 2.14 ist beispielsweise ein Konjugat aus einem Porphyrin (Fluorophor) und einem photochromen Spiroindolizin dargestellt.^[29] Bei Anregung mit 650 nm zeigt das Porphyrin Emission bei 720 nm. Wird das Konjugat mit UV-Licht bestrahlt, dann wird das Spiroindolizin in seine zwitterionische Form überführt, dabei wird dessen Reduktionspotential um ca. 0.5 V erniedrigt. Das führt dazu, dass der Elektronentransfer von dem angeregten Porphyrin zum Photoschalter thermodynamisch günstig ist und dadurch die Fluoreszenz gelöscht wird. Durch Überführen des Zwitterions zurück

in die Spiro-Form mit sichtbarem Licht, wird der PET energetisch ungünstig und die Fluoreszenz wird wieder hergestellt.

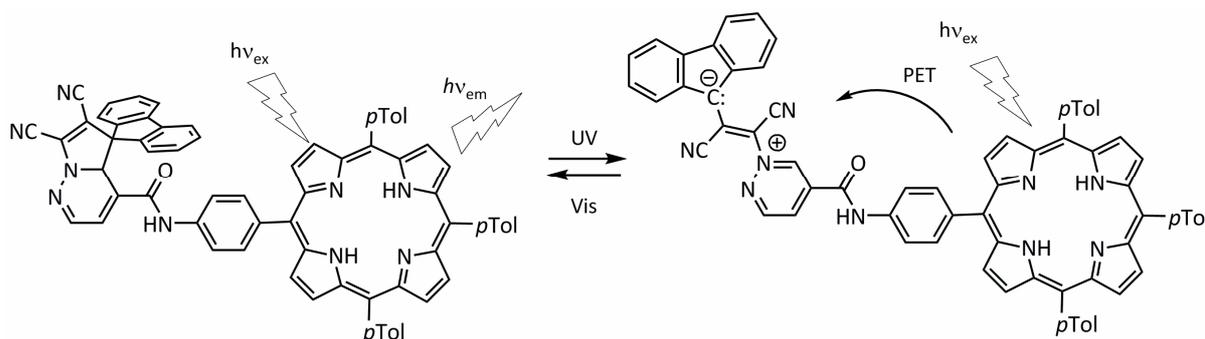


Abb. 2.14: Photoschalten der Emission eines Porphyrins durch reversible Änderung des Reduktionspotentials eines Spiroindolizins. In der zwitterionischen Form wird das Spiroindolizin vom angeregten Fluorophor reduziert (PET).^[29]

Die Emission von Fluorophor-Photoschalter-Konjugaten kann ebenfalls durch Energietransferprozesse (ET) moduliert werden.^[30-34] Wie schon erwähnt (Kap. 2.1.1) unterscheiden sich die beiden Isomere einer photochromen Verbindung in ihren Absorptionsspektren. Der Photoschalter kann so gewählt werden, dass eins der beiden Isomere in einem Wellenlängenbereich absorbiert, in dem ein Fluorophor emittiert. Dabei wird von spektraler Überlappung der Emissionsbande des Donors mit der Absorptionsbande des Akzeptors gesprochen. In diesem Fall kann durch die lichtinduzierte reversible Umwandlung der beiden Isomere ineinander die Übertragung der Energie des angeregten Fluorophors kontrolliert werden. Es handelt sich hierbei um einen strahlungslosen sog. Resonanzenergietransfer (engl. *resonance energy transfer*, RET), der auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen durch den Raum beruht.^[35] Neben der spektralen Überlappung, ausgedrückt durch das Überlappungsintegral J spielen hierbei auch der Abstand r zwischen Donor und Akzeptor sowie deren Orientierung zueinander eine Rolle.*

Ein Beispiel für ein entsprechendes Konjugat ist in Abb. 2.15 gezeigt.^[34] Ein photochromes Dithienylethen ist über eine Adamantylbrücke mit einem Anthracenderivat verbunden.

* Das Überlappungsintegral J lässt sich aus dem Absorptionsspektrum des Akzeptors $\epsilon_A(\lambda)$ und dem Emissionsspektrum des Donors $F_D(\lambda)$ berechnen nach $J = \int F_D(\lambda)\epsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda$. Daraus lassen sich der Abstand r und der sog. Förster-Radius R_0 berechnen. Der Förster-Radius gibt an, bei welchem Abstand die Effizienz des RET gerade 50 % beträgt. Auch eine RET-Effizienz $E = R_0^6 / (R_0^6 + r^6)$ lässt sich berechnen.^[36] Auf die physikalischen Prozesse (und die Mathematik), die bei Resonanzenergietransfer eine Rolle spielen, soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, es wird stattdessen auf die Literatur verwiesen.^[37,38]

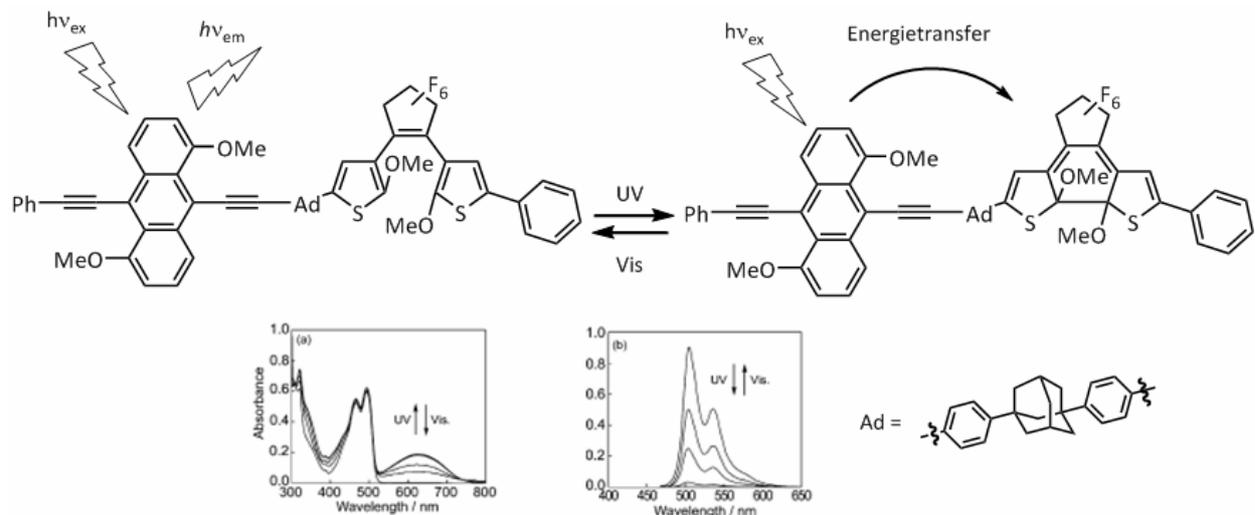


Abb. 2.15: Photoschalten der Emission eines Anthracens durch Energietransfer. Nur das geschlossene Dithienylethen hat eine Absorptionsbande, die mit der Emissionsbande des Fluorophors weitestgehend überlappt. Unten links: Absorptionsspektren, unten Mitte: Emissionsspektren.^[34]

In der offenen Form hat die Absorption des Photoschalters fast keine Überlappung mit der Emissionsbande des Fluorophors, die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt $\Phi = 0.73$. Nach dem Ringschluss absorbiert das Dithienylethen im sichtbaren Bereich zwischen 520 nm und 750 nm, die Emission des Anthracens (ca. 475 nm bis 600 nm) wird effektiv gelöscht, da das geschlossenen Dithienylethen nun in der Lage ist, die Energie strahlungslos aufzunehmen. Als Konsequenz daraus fällt die Fluoreszenzquantenausbeute auf $\Phi = 0.001$. Durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht (Ringöffnung) kann die Fluoreszenz vollständig wieder hergestellt werden.

Ein weiterer Mechanismus der reversiblen Fluoreszenzlöschung beruht darauf, dass bei photochromen Reaktionen immer auch chemische Bindungen verändert werden. Ein sehr einfaches Beispiel ist die Dimerisierung des Anthracens auf Grund von photochemischer [4+4]-Cycloaddition (Abb. 2.16).

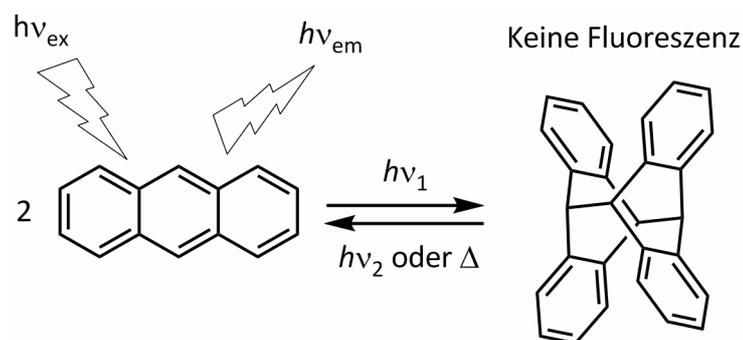


Abb. 2.16: Photochrome Dimerisierung von Anthracen.

Während das monomere Anthracen bei ca. 450 nm fluoresziert ist die elektronische Konjugation der Ringe im Dimer unterbrochen und es zeigt keine Emission mehr.^[39,40]

Ein ganz ähnlicher Mechanismus ist in einem synthetischen Fluorophor von TRAVEN *et al.* für Fluoreszenzmodulation verantwortlich.^[41] Es wurde ein Thiazol synthetisiert, das an der Doppelbindung zwischen C4 und C5 asymmetrisch substituiert ist (Abb. 2.17). An C5 befindet sich ein 3'-Cumarin und an C4 ein 3'-Thiophen. Das elektronische Motiv (Hexatrien) ist das gleiche, wie bei Dithienylethenen und auch die photochrome Ringschlussreaktion erfolgt unter identischen Bedingungen. In der offenen Form ist das Cumarin vollständig konjugiert (Doppelbindung zwischen C3' und C4') und das Molekül zeigt eine starke Fluoreszenz. Nach Bestrahlen mit UV-Licht und electrocyclischem Ringschluss ist die Konjugation im Cumarin aufgehoben (Einfachbindung zwischen C3' und C4') und die Fluoreszenz wird vollständig gelöscht. Durch Bestrahlen mit Vis-Licht werden die Hexatrien-Struktur und die Fluoreszenz wieder hergestellt.

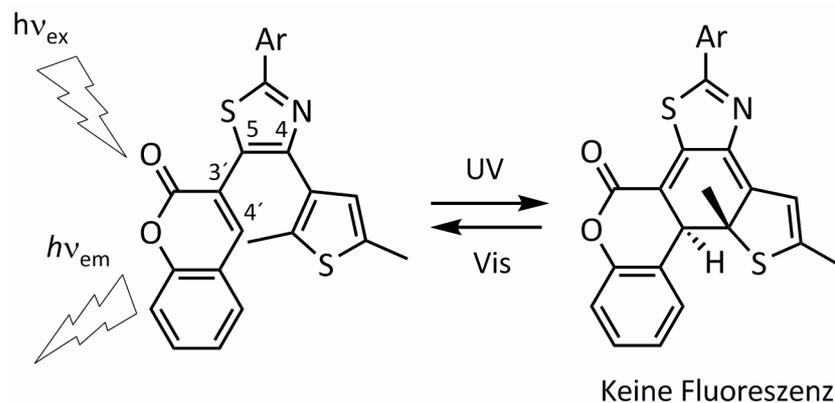


Abb. 2.17: Photoschaltbares Cumarin nach TRAVEN *et al.*^[41]

Alle bis hierhin vorgestellten Mechanismen zur Fluoreszenzlöschung hängen entscheidend von der photochromen Reaktion des zu Grunde liegenden Photoschalters ab: Die Modulation der Fluoreszenz ist direkt von dem Maß der Photoschalterumwandlung abhängig. Für eine vollständige Fluoreszenzmodulation werden also Photoschalter benötigt, die entweder ganz in Zustand A oder ganz in Zustand B vorliegen können.

Ein ebenfalls wichtiger Aspekt hinsichtlich photoschaltbarer Fluorophore ist die so genannte Reabsorption. Dabei ist nicht ein intramolekularer, sondern ein intermolekularer Prozess für Fluoreszenzmodulation verantwortlich, bei dem die Emission eines Fluorophors als Strahlung von einem Nachbarmolekül (Fluorophor oder Photoschalter mit geeigneter Absorptionsbande) absorbiert wird. Da die Reabsorption dem Lambert-Beerschen-Gesetz folgt ($A = \epsilon \cdot c \cdot d$, wobei $A =$

Absorption, ϵ = Extinktionskoeffizient, c = Konzentration und d = Schichtdicke) hängt sie von der Konzentration und Schichtdicke der absorbierenden Spezies ab. Folglich lässt sich Reabsorption vermeiden oder unterdrücken, indem die Konzentration oder die Schichtdicke einer zu untersuchenden Probe vergleichsweise gering gewählt werden.^[42]

2.3.2 Photoschaltbare Fluorophore zur Auflösungserhöhung in der Mikroskopie

Seit dem 17. Jahrhundert war das Lichtmikroskop das wichtigste Instrument der modernen Wissenschaft, dies gilt besonders für die Biologie. Optische Mikroskopie mit fokussiertem Licht unterliegt jedoch der Beugungsgrenze. D.h. Objekte, die weniger als etwa die halbe Lichtwellenlänge auseinander liegen, können nicht mehr unterschieden (aufgelöst) werden, sie erscheinen im Mikroskop als ein Objekt. Für mehr als ein Jahrhundert hat ein von ERNST ABBE 1873 erstmals formuliertes Gesetz* die Auflösung von Lichtmikroskopen auf ca. 200 nm in der Bildebene (x, y) und ca. 500 nm entlang der optischen Achse (z) limitiert.^[44,45] Dieses Gesetz galt über hundert Jahre als unüberwindbar, bis der deutsche Physiker STEFAN W. HELL 1994 neue Ideen zur Umgehung dieser Barriere vorstellte.^[46] Dem von ihm entwickelten und allen darauf aufbauenden Konzepten zur Auflösungserhöhung ist die Nutzung von reversiblen, sättigbaren molekularen Zuständen bzw. Übergängen (engl. *reversible saturable optical (fluorescence) transitions*, RESOLFT) gemeinsam. Damit ist gemeint, dass die zu betrachtenden Objekte in zwei ineinander überführbaren aber unterscheidbaren Zuständen vorliegen müssen, z. B. einem fluoreszierenden Zustand (an) und einem dunklen Zustand (aus, engl. *dark state*). Diese Zustände müssen sättigbar sein, d. h. dass entweder alle photoschaltbaren Fluorophore der Probe an oder alle aus sein müssen.

Die erste Technik, die erfolgreich zur Auflösungserhöhung angewendet werden konnte, ist die sog. STED Mikroskopie (von engl. *stimulated emission (and) depletion*, dt. stimulierte Emission (und) Abregung), die eine Auflösung biologischer Proben *in vivo* mit 50 nm ermöglicht und unter speziell angepassten Bedingungen *in vitro* sogar weniger als 20 nm erreicht.^[43] Bei der STED-Methode wird ausgenutzt, dass Moleküle durch Licht nicht nur angeregt werden können, sondern das Licht auch bereits angeregte Moleküle mit gleicher Effizienz wieder abregen kann.

* Der Abstand zweier zu unterscheidender Objekte kann nicht kleiner sein als $\Delta d = \lambda / (2n \cdot \sin \alpha)$, weil der am Fokus entstehende Lichtfleck nicht kleiner als Δd sein kann. λ ist die Wellenlänge des Lichts, n der Brechungsindex des umgebenden Mediums, α der halbe Öffnungswinkel des Lichtkegels.^[43]

Bei dieser sog. stimulierten Emission (Abb. 2.18 a) wird die Energie als Photon abgegeben und zwar mit der Wellenlänge des abregenden Lichts und nicht als Fluoreszenzlicht.

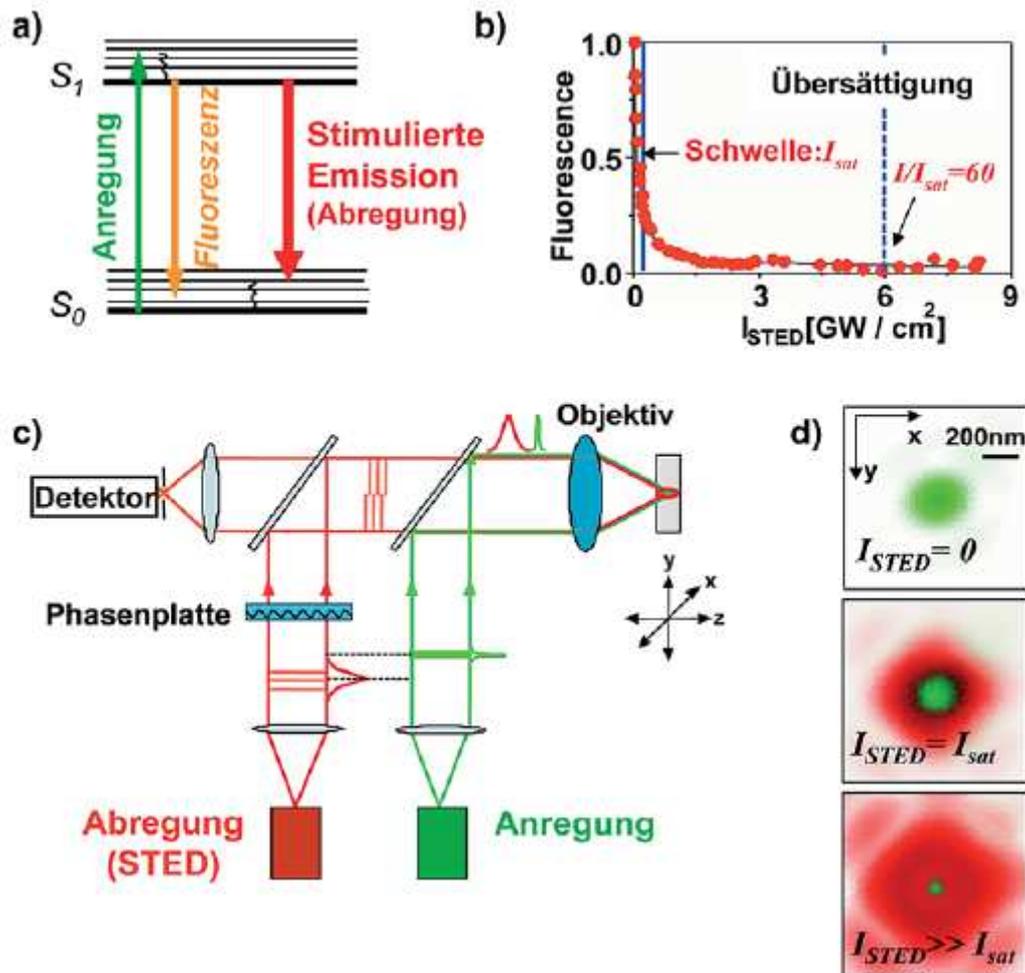


Abb. 2. 18: a) Jablonski-Diagramm zur stimulierten Emission. b) Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Intensität des stimulierenden Lichts. c) Schematischer Aufbau eines STED-Mikroskops, Anregungslicht (grün) und Abregungslaser (rot) werden gleichzeitig eingekoppelt. d) Ringförmige Überlagerung des Abregungslichts (rot) mit dem Anregungslicht (grün). Je höher die Anregungsenergie I_{STED} , desto kleiner wird der fluoreszierende Punkt im Fokus.^[43]

Entscheidend ist, dass die stimulierte Emission einer fluoreszierenden Probe übersättigt werden kann, d. h. es wird eine höhere Lichtintensität verwendet, als zur totalen Abregung benötigt wird. Damit wird sichergestellt, dass jedes Fluorophor, welches angeregt wird, sofort wieder abgeregt wird, weil sehr viele Photonen zur stimulierten Abregung zur Verfügung stehen. Experimentell konnte gezeigt werden, dass die Population des angeregten Zustands (aus dem Fluoreszenz und Abregung stattfinden) etwa exponentiell mit der Intensität des Abregungslasers abnimmt (Abb. 2.18 b).

Wenn ein bestimmter Schwellenwert an Intensität überschritten wird, ist das Abregen komplett (Übersättigung). Bei der STED-Mikroskopie werden das gepulste Anregungs- und Abregungslicht gleichzeitig in das Objektiv eingekoppelt (Abb. 2.18 c). Das Anregungslicht ergibt erwartungsgemäß auf Grund von Beugung einen Lichtfleck von über 200 nm (Abb. 2.18 d, oben). Der Abregungslichtstrahl wird so modifiziert, dass er eine Nullstelle im Zentrum hat und den Anregungslichtfleck ringförmig überlagert (Doughnut-Form, rot). Die Fluoreszenz im Randbereich wird durch stimulierte Emission verhindert, bleibt in der Mitte (Nullstelle) aber erhalten. Der fluoreszierende Bereich wird bei intensiverem Abregungslicht weiter bis unterhalb der klassischen Auflösungsgrenze nach ABBE verkleinert (Abb. 2.18 d, unten). Mit dem verkleinerten Fleck lässt sich die Probe Stück für Stück abrastern (engl. *scanning*) und das punktförmig detektierte Fluoreszenzlicht liefert ein deutlich schärferes Bild. Die Auflösungserhöhung hängt dabei von der Intensität I des Abregungslichts ab.* In Abb. 2.19 ist der Vergleich eines herkömmlichen Fluoreszenzflecks mit der STED-Variante gezeigt. Bei der verwendeten Intensität I wird der Durchmesser des Lichtflecks Δd von 254 nm auf 48 nm verkleinert, die Auflösung wird um den Faktor 25 erhöht.

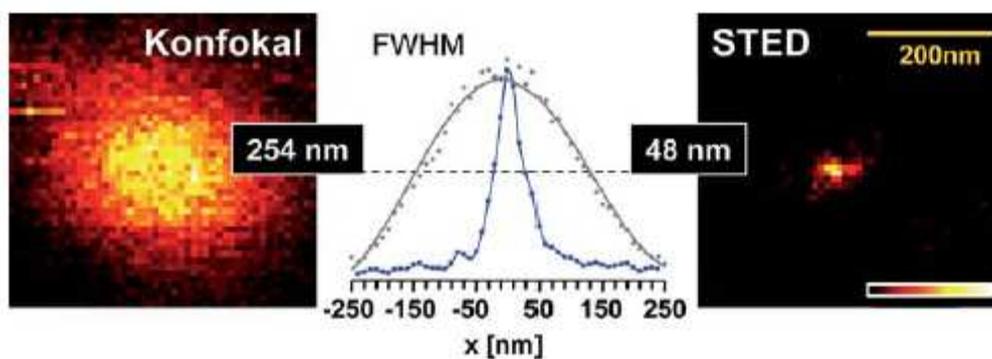


Abb. 2.19: Vergleich eines konfokalmikroskopisch detektierten Fluoreszenzpunkts (links) mit einer STED-Aufnahme (rechts). Der Durchmesser beträgt mit STED etwa ein Fünftel (Mitte), die Fläche wird um den Faktor 25 reduziert.^[43]

In Abb. 2.20 ist die räumliche Verteilung des fluoreszenzmarkierten Proteins SNAP 25 auf einer Zellmembran einer Säugerzelle gezeigt. Die STED-Aufnahme zeigt im Vergleich mit einer konfokalen Aufnahme mehr Details und schärfere Konturen, die erreichte Auflösung liegt bei ca. 65 nm.

* Die Auflösung folgt dem von HELL erweiterten Gesetz $\Delta d = \lambda / 2n \cdot \sin \alpha (1 + I / I_{\text{sat}})^{1/2}$. Sie hängt von dem Verhältnis I / I_{sat} ab, I ist die Intensität des Abregungslichts und I_{sat} ist die Intensitätsschwelle, bei der die Fluoreszenz mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit verhindert wird. Dieser Wert ist charakteristisch für den Fluoreszenzfarbstoff. Wird I / I_{sat} erhöht, verbessert sich die Auflösung: $\Delta d \rightarrow 0$.^[43]

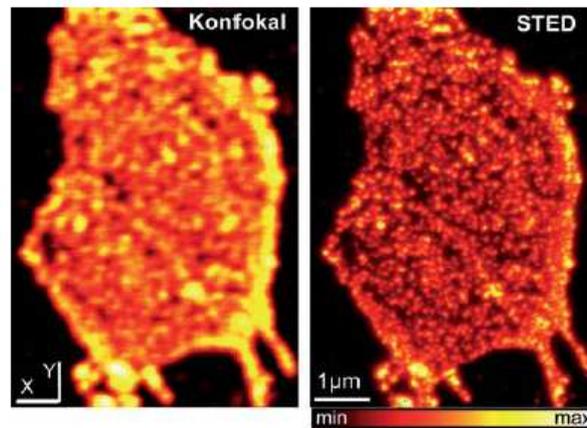


Abb. 2.20: Diese Aufnahme einer Zelle zeigt die Lokalisation fluoreszierender Proteine auf der Zellmembran (links). Bei aktiviertem STED-Verfahren ist die Auflösung deutlich erhöht (rechts).^[43]

Neben STED gibt es auch mehrere andere auflösungserhöhende Methoden in der Fluoreszenzmikroskopie, die sich das RESOLFT-Prinzip zu Nutze machen, z. B. STORM (*stochastic optical reconstruction microscopy*), PALM (*photoactivated localization microscopy*), DSOM (*dynamic saturation optical microscopy*).^[35,47-49] Bei diesen Methoden ist es prinzipiell nicht wichtig, wie die Fluorophore zwischen dem hellen und dem dunklen Zustand geschaltet werden, so dass auch Konjugate aus photochromen Verbindungen und Fluorophoren, wie sie grundlegend in Kap. 2.3.1 beschrieben wurden, zum Einsatz kommen können.^[32,50,51] Solche Konjugate bieten darüber hinaus einen entscheidenden Vorteil. Wie in 2.18 b) zu erkennen ist, werden für die Übersättigung eines Farbstoffs bei STED sehr große Laserleistungen im Bereich Gigawatt pro Quadratmeter benötigt. Außerdem muss die Probe kontinuierlich abgeregt werden, also permanent mit hoher Leistung bestrahlt werden. Würde das An- und Aus-Schalten mit einem in beiden Zuständen thermisch stabilen Photoschalter geschehen, müsste die Probe nur zu bestimmten Zeiten „angeblitzt“ werden und die dafür benötigten Laserleistungen lägen im Bereich Milliwatt pro Quadratmeter, d.h. 15 Größenordnungen geringer, als bei STED.

3 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit sollen funktionelle molekulare Schalter auf Basis der photochromen Diarylethene dargestellt und untersucht werden. Im Vordergrund steht dabei die Entwicklung neuer photoschaltbarer Fluorophore für auflösungserhöhende Verfahren mittels der RESOLFT-Technik. Die dafür benötigten Materialien sollen thermisch und photochemisch stabile P-Typ Photochrome sein, die entweder an gängige Fluorophore gebunden werden, um deren Fluoreszenz schaltbar zu machen, oder die selbst über inhärente Fluoreszenz verfügen. Für zukünftige Anwendungen *in vivo* ist dabei eine Schaltbarkeit mit sichtbarem Licht wünschenswert, da energiereiche UV-Strahlung biologisches Gewebe stark schädigt.

Zunächst sollen synthetische Zugangswege zu funktionalisierten Photoschaltern erarbeitet und getestet werden. Einerseits müssen zur Untersuchung grundlegender Eigenschaften photochrome Grundbausteine synthetisiert werden, andererseits müssen diese mit passenden funktionellen Gruppen versehen sein, die eine chemische Anbindung an andere Verbindungen ermöglichen. Hierbei sollen literaturbekannte präparative Methoden als Anregung für die eigenen Arbeiten dienen und falls möglich adaptiert werden. Eventuell müssen neue Zugangswege zu photochromen Materialien und deren chemische Variation erforscht werden. Die photochromen Grundkörper sollen dabei nach der in Kap. 2.2.2 vorgestellten Synthesestrategie von IRIE *et al.* aufgebaut werden, die schon in der eigenen Diplomarbeit verfolgt wurde. Diese Grundkörper sollen dann durch gezielte chemische Modifikation an die entsprechenden Vorgaben angepasst werden.

Die Veränderungen an den Diarylethen-Grundgerüsten sollen so geschehen, dass die exzellenten photochromen Eigenschaften der Diarylethene erhalten bleiben und die UV-Absorption wenn möglich in den sichtbaren Bereich des Spektrums verschoben wird. Die grundlegende Strategie für die Veränderung der Absorptionseigenschaften ist dabei die Beeinflussung der konjugierten π -Systeme der Diarylethene mit Hilfe funktioneller Gruppen.

Die Anbindung funktionalisierter Bausteine sollte die vorteilhaften Eigenschaften der Diarylethene nicht negativ beeinflussen; im Gegenzug soll die Photoschalter-Charakteristik auf die angebondenen Bausteine, wie z. B. Fluorophore, übertragen werden. Die moderne organische Synthesechemie bietet dabei viele mögliche Strategien zur Anbindung, so dass sich diese nach Bedarf wählen und anpassen lassen sollten.

Die durch Kombination von Diarylethenen und Fluoreszenzfarbstoffen und durch inhärente fluoreszierende Schalter erhaltenen Konjugate sollen mittels UV/Vis-Absorptions- und

Fluoreszenzspektroskopie auf ihre photochromen Eigenschaften hin untersucht werden. Weiterführende Untersuchungen sollen in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Angewandte Laserphysik von Prof. Sauer in Bielefeld durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang soll auch die Möglichkeit zur Fluoreszenzmodulation in nicht-kovalenten Systemen auf Einzelmolekülebene untersucht werden. Auf diese Weise soll die Eignung der synthetisierten Verbindungen für die Erhöhung der optischen Auflösung in der Fluoreszenzmikroskopie nach dem RESOLFT-Prinzip überprüft werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Untersuchungen mit Diarylethenen anhand von drei Aspekten beschrieben. Unterkapitel 4.1 behandelt die Strategien zur Synthese und chemischen Modifikation photochromer Dithienylethene. Unterkapitel 4.2 hat die Absorptionseigenschaften der Photoschalter und Konjugate im Hinblick auf Schaltbarkeit mit sichtbarem Licht zum Inhalt und Unterkapitel 4.3 beschreibt deren Einsatz als photoschaltbare Fluorophore. In jedem Unterkapitel wird zunächst kurz auf die bekannte Literatur eingegangen, danach folgt die Diskussion der eigenen Arbeiten und am Schluss steht eine knappe Zusammenfassung der Ergebnisse.

4.1 Die Verknüpfung funktioneller molekularer Bausteine mit Dithienylethenen

Wenn photochrome Moleküle, wie Dithienylethene, in funktionelle Materialien eingebaut werden, lassen sich photoschaltbare funktionelle Verbindungen erhalten, deren Eigenschaften durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlängen verändert (geschaltet) werden können.^[2] Zum Aufbau solcher Verbindungen müssen Zugangswege zu funktionalisierten Dithienylethenen erarbeitet werden. Die synthetischen Methoden dazu umfassen die gesamte (moderne) organische und anorganische Synthesechemie. In diesem Kapitel werden zunächst einige Materialien auf Dithienylethenbasis aus der Literatur beispielhaft gezeigt und anschließend die eigenen Arbeiten vorgestellt.

4.1.1 Bisheriger Kenntnisstand

Beispiele für funktionelle molekulare Bausteine, die bereits mit Dithienylethenen verknüpft wurden sind Kronenether,^[52] Terpyridine,^[53,54] Gelatoren,^[55] Polymere,^[56] Flüssigkristalle^[57] und Fluorophore (s. Kap. 4.3).^[25,34,50,58,59] Die Art und Weise mit der Photoschalter und funktionelle Gruppen miteinander kombiniert wurden, kann grundsätzlich kovalent als auch nicht-kovalent sein, wobei die meisten in der Literatur beschriebenen Systeme kovalenter Natur sind, da sie sich leichter isolieren, aufreinigen und charakterisieren lassen.

Zum Aufbau kovalent verknüpfter Dithienylethen-Konjugate über die Route nach IRIE, wie sie in dieser Arbeit angewendet wird, stehen grundsätzlich zwei Synthesestrategien (Methode I und

II) zur Verfügung (Kap. 2.2). Beide Methoden finden in der Literatur Verwendung, wie nachfolgende Beispiele zeigen.

Ein von IRIE^[52] und Mitarbeitern vorgestelltes System bestehend aus einem Photoschalter mit zwei Kronenethereinheiten wurde analog Methode I dargestellt (Abb. 4.1). Zunächst wurde ein Iodid in die entsprechende Thiophenboronsäure überführt (nicht gezeigt), anschließend durch Suzuki-Kupplung mit einem Iodbenzolkronenether verknüpft und schließlich mit Perfluorocyclopenten zum entsprechenden symmetrischen Photoschalter umgesetzt, der in 13 %iger Ausbeute über drei Stufen als (untrennbare) 1:1 Mischung aus antiparallelem und parallelem Isomer isoliert werden konnte. Die geringe Ausbeute und die Bildung von zwei Isomeren sind die größten Nachteile dieser Route. Beide lassen sich auf sterische Effekte im letzten Syntheseschritt zurückführen. Nichtsdestotrotz ist diese Route zum Aufbau funktioneller Dithienylethene geeignet.

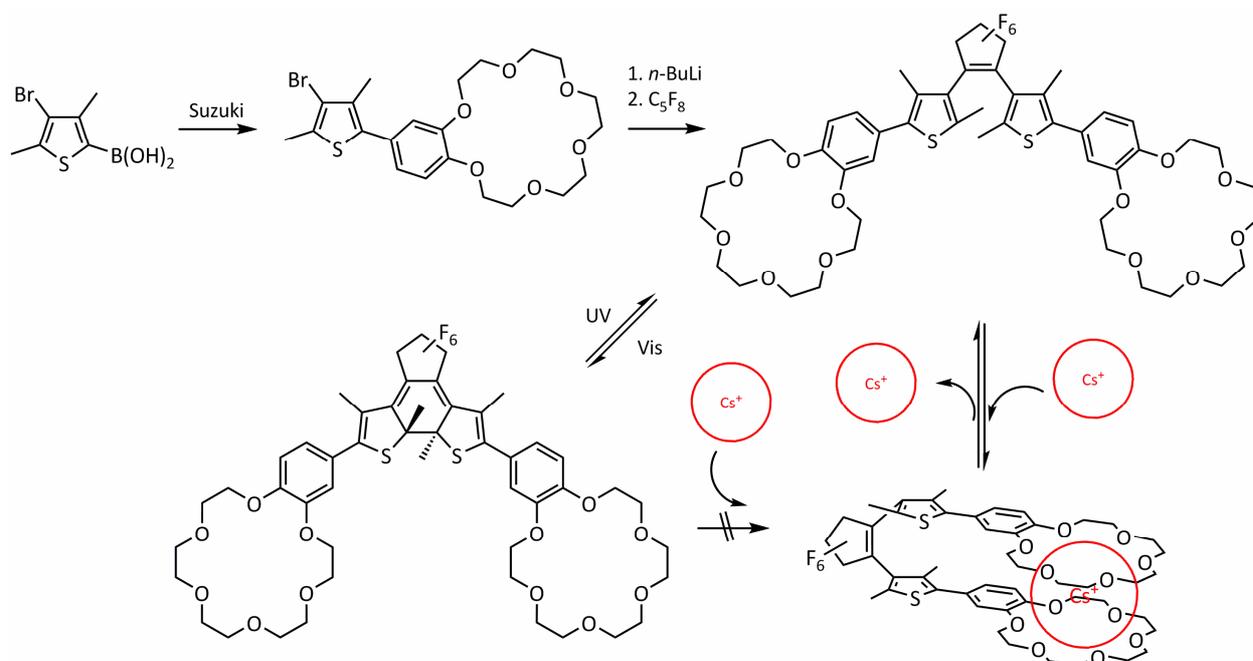


Abb. 4.1: Synthese eines supramolekularen Systems und photoschaltbare Komplexbildung von Cäsium nach IRIE.^[52]

Dieses als molekulare Pinzette betitelte Molekül kann in seiner offenen Form Cäsium- und andere Alkalimetallionen komplexieren, da die molekulare Geometrie flexibel genug ist, damit sich die beiden Kronenethereinheiten einander annähern können. Bei Bestrahlung mit UV-Licht wird diese Flexibilität jedoch aufgehoben: Das geschlossene Isomer kann große Ionen nicht mehr komplexieren. Dieses System verdeutlicht das Potential photochromer Dithienylethene zum Aufbau photoschaltbarer Wirt-Gast-Systeme.

Nach Methode II wurde ein von Pozzo *et al.*^[55] beschriebenes Konjugat aus Photoschalter und 11-Aminoundekansäure synthetisiert (Abb. 4.2). Aus einem Dithienylethen mit Carbonsäuregruppen und dem 11-Aminoundekansäureester wurde durch eine Kupplungsreaktion ein Amidester synthetisiert, welcher nach Hydrolyse die Säure und nach basischer Behandlung das entsprechende Natriumsalz ergab.

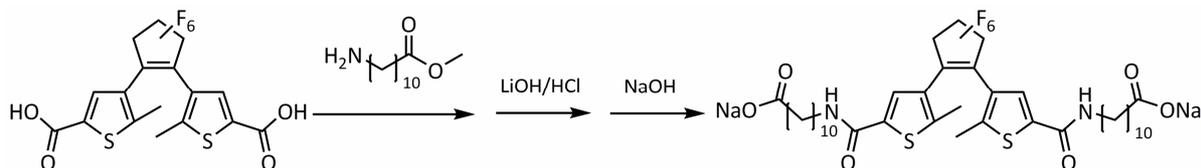


Abb. 4.2: Synthese eines photochromen Gelators nach Pozzo.^[55]

Diese Verbindung bildet in ihrer offenen Form in geeigneten Lösungsmitteln transparente, über Monate stabile Gele, während die geschlossene Form als Sol vorliegt. Durch Bestrahlung lässt sich ein Gel in ein Sol umwandeln und umgekehrt. Dieser Effekt lässt sich ebenfalls bei Änderung des pH-Werts beobachten. Solche „intelligenten“ Materialien sind für die Materialwissenschaften sehr interessant und sollen z. B. den Weg zu multi-adressierbaren Sensormaterialien ebnet.^[55] Die in diesem Beispiel gezeigte Kupplung eines Dithienylethen-Carboxylats, etwa einer Säure oder eines (Aktiv)esters über Amidbindungen ist eine weitere Strategie zum Aufbau von Dithienylethenderivaten.

Ebenfalls nach Methode II wurde von HELL *et al.* ein Konjugat aus einem Dithienylethen und einem Rhodamin 101-Fluorophor synthetisiert (Abb. 4.3).^[50] Der letzte Schritt der insgesamt mehr als zwölf Stufen umfassenden Synthese ist die Kondensation eines Aminodithienylethens mit einer Rhodamin-Carbonsäure. In diesem Konjugat lässt sich die Fluoreszenz des Rhodamins reversibel an- und ausschalten. Die Erweiterung des aromatischen Systems durch substituierte Thiophene in diesem Beispiel geschah ebenfalls über Suzuki-Kupplung mit Ausbeuten um 80 %. Der gravierendste Nachteil dieser Route ist die große Anzahl von Stufen und die damit verbundene starke Reduktion der finalen Ausbeute. Zurückzuführen ist dies auf die generellen Schwierigkeiten bei der Synthese asymmetrischer Dithienylethene auch und gerade bei dem Reaktionsschritt mit Perfluorocyclopenten (vgl. Kap. 2.2.2).

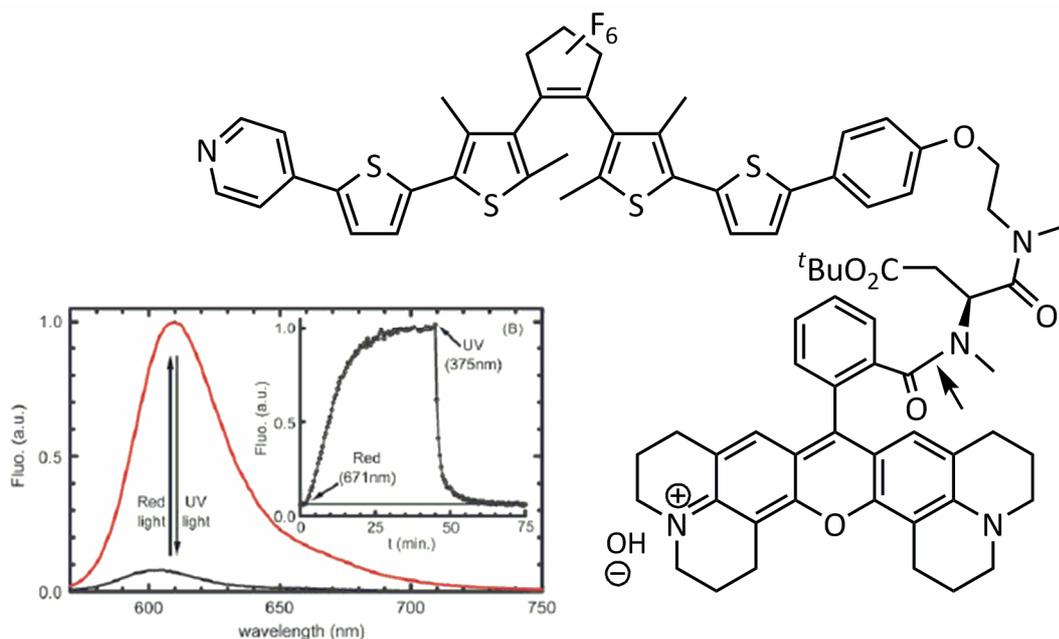


Abb. 4.3: Photochromes Konjugat aus Rhodamin 101 und einem Dithienylethen nach HELL. Der Pfeil zeigt die im letzten Syntheseschritt geknüpfte Amidbindung. Die Spektren zeigen das reversible Schalten der Emission des Konjugats.^[50]

4.1.2 Eigene Arbeiten zur Funktionalisierung von Dithienylethenen

Wie die Beispiele im vorherigen Kapitel zeigen, eignen sich die Suzuki-Kupplung und Kupplungen über Carbonsäurederivate prinzipiell zum Aufbau neuer Dithienylethene. Im Folgenden werden die darauf aufbauenden eigenen synthetischen Arbeiten auf diesem Gebiet beschrieben. Die Gliederung erfolgt dabei grundsätzlich nach den drei verwendeten Reaktionstypen Suzuki-Kupplung, Wittig-Reaktion und Click-Reaktion.

4.1.2.1 Suzuki-Kupplung

Die Suzuki-Kupplung ist eine palladiumkatalysierte C-C-Kreuzkupplungsreaktion, bei der Organoborverbindungen, meist aromatische Boronsäuren, mit Aryl-, Alkenyl- oder Alkynylhalogeniden umgesetzt werden (Abb. 4.4).^[60,61]

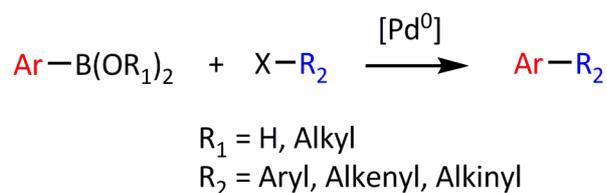


Abb. 4.4: Allgemeine Darstellung der Suzuki-Kupplung, einer C-C-Kreuzkupplungsreaktion.

In Bezug auf Dithienylethene sollte sich speziell die mögliche Erweiterung des konjugierten π -Systems ($R_2 = \text{Aryl}$, Abb. 4.4) vorteilhaft auf die angestrebte Absorption im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums auswirken. Mehrere halogenierte Thiophene als Ausgangsmaterialien für Dithienylethene sind in der Literatur beschrieben und lassen sich im Allgemeinen effizient aus günstigen Edukten herstellen (Abb. 4.5).

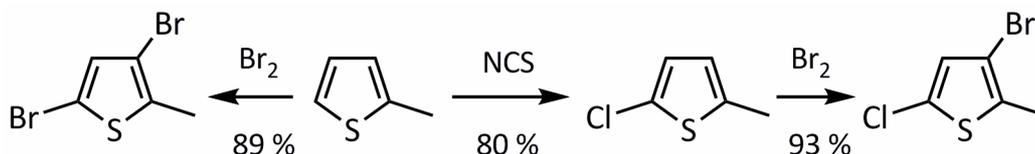


Abb. 4.5: In der Literatur beschriebene halogenierte Thiophene als Ausgangsmaterialien für funktionalisierte Dithienylethene.^[23, 62]

Kommerziell erhältliches 2-Methylthiophen lässt sich z. B. einfach in 3- und 5-Position bromieren^[62] oder in zwei aufeinander folgenden elektrophilen Halogenierungen zu 2-Chlor-4-brom-5-methylthiophen umsetzen.^[23]

Auch halogenierte photochrome Dithienylethene sind in der Literatur beschrieben, so z. B. das 1,2-Bis(6-iod-2-methyl-1-benzo[*b*]thiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**1**)^[21,63] und das 1,2-Bis(5-chlor-2-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten (**2**, Abb. 4.6).^[23] Beide wurden entsprechend der in Kap. 2.2.2 beschriebenen Route nach IRIE synthetisiert.

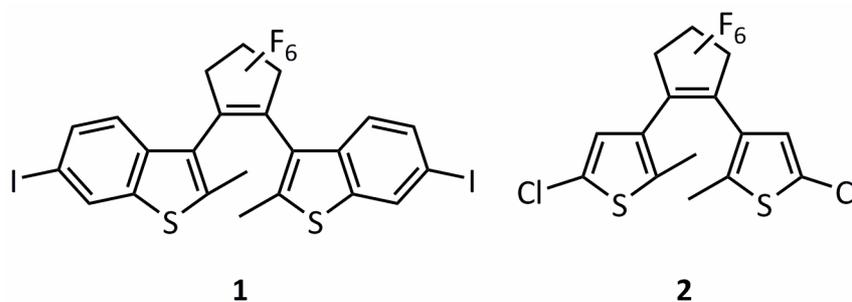


Abb. 4.6: Literaturbekannte halogenierte Dithienylethengrundkörper.^[21, 23, 63]

Ausgehend von dem Benzo[*b*]thiophenschalter **1**, der nach Vorschriften von IRIE und der eigenen Diplomarbeit erhalten wurde,^[19,21,63] konnte durch Suzuki-Kupplung mit 4-Isopropoxycarbonylphenylboronsäure ein photochromer Diester **3** in 14 %iger Ausbeute synthetisiert werden (Abb. 4.7).

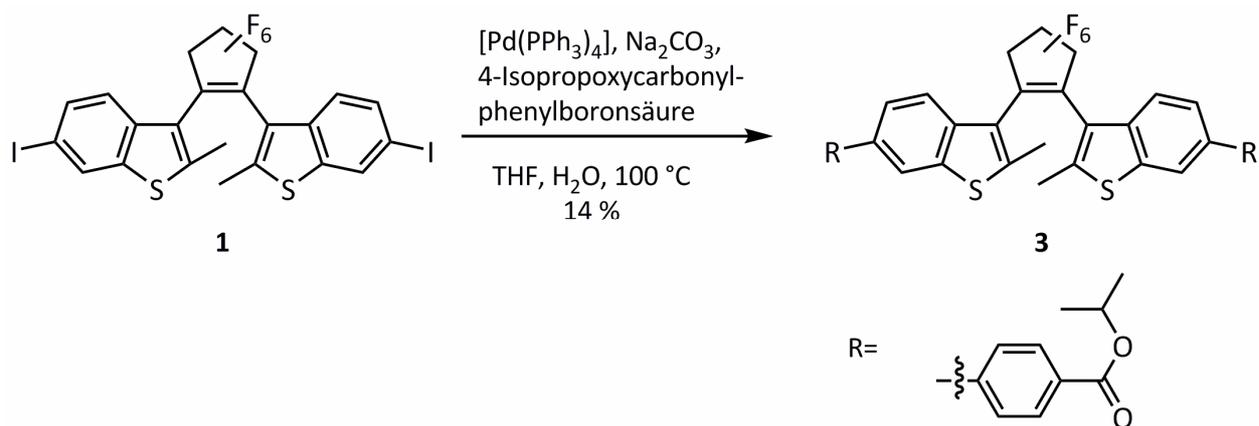


Abb. 4.7: Synthese des Diesters **3** durch Suzuki-Kupplung.

Die Reaktionsbedingungen wurden von IRIE *et al.* übernommen;^[63] der Photoschalter **1**, die Boronsäure und festes Natriumcarbonat wurden in einer 1:1 Mischung aus THF und Wasser suspendiert und entgast, anschließend wurde der Katalysator zugegeben und die Mischung zum Rückfluss erhitzt. Andere Bedingungen mit Cäsiumfluorid als Base und einem zweiwertigen Palladiumkatalysator wurden ebenfalls untersucht, zeigten jedoch keinerlei Umsatz. Vorhergehende Versuche mit der freien Carbonsäure anstelle des Isopropylesters zeigten ebenfalls keinerlei Umsatz, obwohl Suzuki-Kupplungen mit 4-Carboxyphenylboronsäuren literaturbekannt sind.^[64] Die Aufreinigung der Substanz erfolgte durch Flash-Säulenchromatographie mit Cyclohexan und Essigester. Die Synthese der Verbindung gestaltete sich als sehr aufwendig und zeitraubend, da der Ausschluss von Luftsauerstoff essentiell war. Die Darstellung von **3** gelang in einer Ausbeute von 14 %. Das Produkt konnte durch ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Verbindung wurde als Mischung aus antiparallelem und parallelem Isomer gewonnen. Obwohl die Verbindung **3** photochrom war, zeigte sie nicht die erwarteten Absorptionseigenschaften, s. Kap. 4.2. Deswegen und auf Grund der generell schlechten Erfahrungen bei Suzuki-Reaktionen mit **1** wurde die Untersuchung von Benzo[*b*]thiophensystemen nicht weiter verfolgt, ebenso wurden keine Versuche zur weiteren Funktionalisierung von **3** unternommen.

Stattdessen wurden im Folgenden Verbindungen auf Basis von Thiophen untersucht. Dazu wurden erst die Vorstufen **2**, **4**, **5** und **7** synthetisiert: Zunächst wurden aus 3,5-Dibrom-2-methylthiophen die biphenylähnlichen Verbindungen **4** und **5** hergestellt (Abb. 4.8). Analog einer Vorschrift von IRIE *et al.*^[65] wurde dazu das 3,5-Dibromthiophen bei tiefer Temperatur mit *n*-Butyllithium selektiv in 5-Position lithiiert und anschließend mit Tri-*n*-butylborat behandelt. Der dabei entstandene Thiophenboronsäureester musste nicht isoliert werden, was

erfahrungsgemäß oft schwierig ist, sondern wurde *in situ* mit *Tetrakis*(triphenylphosphin)palladium(0), wässriger Natriumcarbonat-Lösung und 4-Iodanisol bzw. 4-Iodbenzonnitril umgesetzt. Die Suzuki-Kupplung lieferte nach jeweils 60 h Reaktionszeit bei 80 °C die gewünschten Thiophene **4** und **5** in Ausbeuten von 53 bzw. 72 % nach einfacher Umkristallisation aus Methanol. Beide Produkte konnten durch Massenspektrometrie und NMR-spektroskopische Untersuchungen charakterisiert werden.

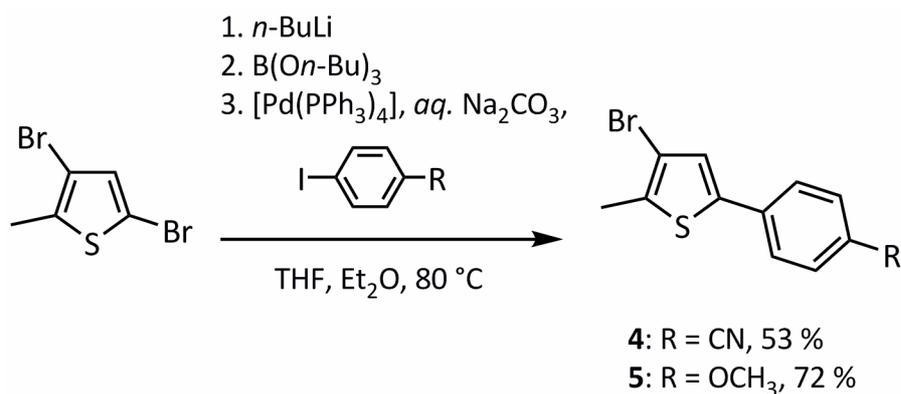


Abb. 4.8: Synthese der Thiophenvorstufen **4** und **5** durch Suzuki-Reaktion.

Als weitere Vorstufe wurde ausgehend von 2-Chlor-4-brom-5-methylthiophen analog der bekannten Methode von IRIE^[19] der Dichlorphotoschalter **2** synthetisiert (Abb. 4.9).

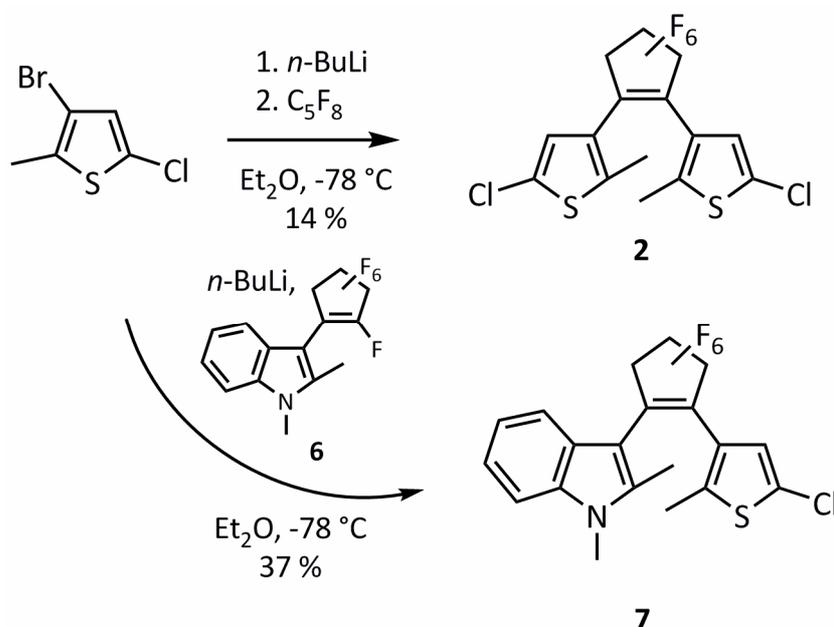


Abb. 4.9: Synthese der photochromen Vorstufen **2** und **7**.

Dazu wurde das Thiophen zunächst bei tiefer Temperatur mit *n*-Butyllithium selektiv an der Bromid-Position lithiiert, denn Chlor reagiert unter diesen Bedingungen sehr viel langsamer,

und anschließend mit Octafluorocyclopenten zum Photoschalter umgesetzt. Die Ausbeute betrug allerdings nur 14 % nach Umkristallisation, was sich nicht ausschließlich durch die generellen Komplikationen bei der Handhabung von Perfluorocyclopenten erklären lässt.^[21] Durch ¹H-NMR-Spektroskopie in Kombination mit UV-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass nur das photochrome antiparallele Isomer von **2** gebildet wurde. Im ¹H-NMR-Spektrum fand sich z. B. nur ein Singulett für die Methylgruppen bei 1.89 ppm.

2-Chlor-4-brom-5-methylthiophen wurde in Analogie dazu außerdem mit einem zuvor synthetisierten Indolderivat **6** des Octafluorocyclopentens (s. Abb. 4.10) zu einem asymmetrischen Photoschalter **7** umgesetzt (Abb. 4.9, der Einsatz von Indolen wirkte sich positiv auf die angestrebten Absorptionseigenschaften aus, s. Kap. 4.2.2). Das Produkt **7** wurde in 37 % Ausbeute nach Säulenchromatographie erhalten und durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Synthese des dafür benötigten Indols **6** stellte eine größere Herausforderung dar: Dieses wurde aus 1,2-Dimethylindol^[66] durch Bromierung/Lithiierung und Reaktion mit Perfluorocyclopenten dargestellt (Abb. 4.10).

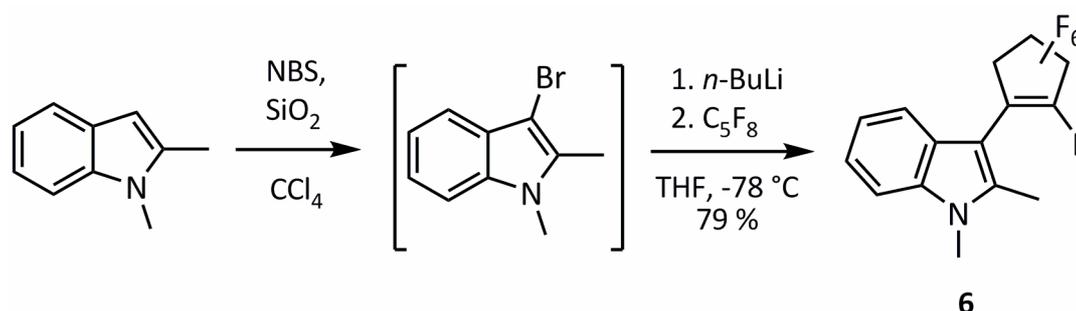


Abb. 4.10: Synthese des Indolderivats **6** mit 79 % Ausbeute über zwei Stufen. Das Bromindol wurde nicht isoliert, da es instabil ist.

Dabei ergab sich das Problem, dass 3-Brom-1,2-dimethylindol sehr instabil war, was in der Literatur selten erwähnt wird,^[67] einige Autoren schweigen sich darüber aus.^[68,69] Obwohl es manchmal als farbloser Feststoff isoliert werden konnte, zersetzte es sich in den allermeisten Fällen schon während der Aufarbeitung. Zu erkennen war das an der intensiven violetten Farbe des Zersetzungsprodukts. Besonders das Entfernen von Lösungsmitteln am Rotationsverdampfer bei Badtemperaturen über 30 °C hatte eine rasche Zersetzung zur Folge. Auch bei Raumtemperatur ließ sich innerhalb weniger Stunden Verwitterung beobachten. Daher musste eine Synthesestrategie entwickelt werden, die die beiden inkompatiblen Reaktionsschritte der Bromierung (*N*-Bromsuccinimid/Succinimid, Kieselgel, sauer, Tetrachlorkohlenstoff) und der Lithiierung (*n*-Butyllithium, basisch) schnell und sicher

kombiniert. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen: Die Bromierung wurde ähnlich einer Vorschrift von SMITH *et al.* mit Kieselgel und *N*-Bromsuccinimid durchgeführt.^[68] Allerdings wurde das Lösungsmittel von Dichlormethan auf Tetrachlorkohlenstoff verändert, da das Nebenprodukt Succinimid darin sehr schlecht löslich war, was die Abtrennung erleichterte. Das Bromindol wurde weder wässrig aufgearbeitet noch sauber isoliert, sondern die gesamte Reaktionsmischung wurde nach Ablauf der Reaktionszeit mittels Wasserstrahlpumpe und Glasfilternutsche über eine Schicht Kieselgel abgesaugt, welche mit Cyclohexan gewaschen wurde. In diesem Schritt wurde der Tetrachlorkohlenstoff entfernt, das Produkt verblieb auf dem Kieselgel. Anschließend wurden das gelbe Bromindol und Reste des Edukts mit Diethylether vom Kieselgel in einen Schlenkkolben eluiert. Dabei verblieben *N*-Bromsuccinimid und Succinimid auf dem Kieselgel. Das Filtrat wurde mit Hilfe einer Schlenk-Anlage mit Stickstoffkühlfalle bei Raumtemperatur eingeeengt und der Rückstand wurde unter einer Argonatmosphäre in abs. Tetrahydrofuran aufgenommen, auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit *n*-Butyllithium und Perfluorocyclopenten umgesetzt. Durch Anwendung dieser relativ komplizierten Technik konnte eine vorzeitige Zersetzung des 3-Brom-1,2-dimethylindols vermieden und das Indolperfluorocyclopenten **6** in 79 % Gesamtausbeute erhalten werden. Das Produkt **6** konnte durch NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -), Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden.

Somit standen die Vorstufen **2**, **4**, **5**, **6** und **7** für weitere Reaktionen zur Verfügung. Mit Hilfe von **6** wurden die Thiophene **4** und **5** entsprechend der oben erwähnten Methode I (Abb. 4.1) zu den unsymmetrischen Photoschaltern **8** und **9** umgesetzt (Abb. 4.11).

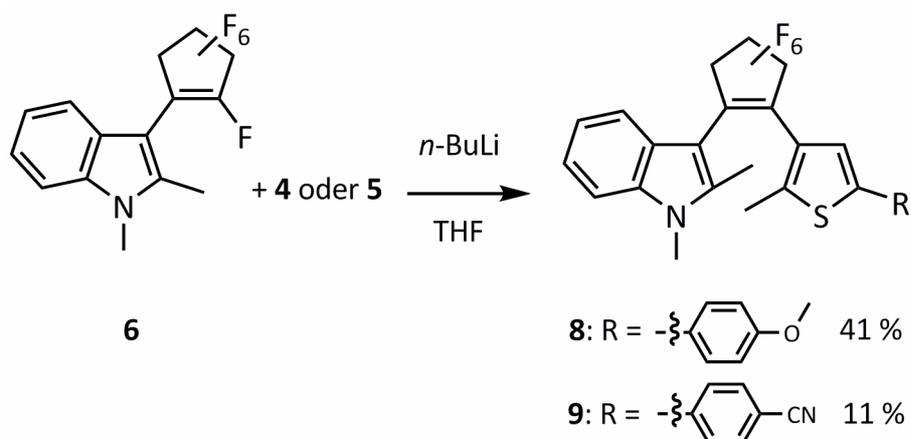


Abb. 4.11: Synthese der unsymmetrischen Dithienylethene **8** und **9**.

Beide Reaktionen wurden in gleicher Weise durchgeführt, auch die Ansatzgrößen wurden gleich gewählt. Das Methoxy-Diarylethen **8** konnte mit einer mäßigen Ausbeute von 41 % analog der

bereits erwähnten Standardvorschrift von IRIE^[19] als reines antiparalleles Isomer synthetisiert werden. Die Aufreinigung erfolgte per Säulenchromatographie. Das ¹H-NMR-Spektrum und auch das ESI-Spektrum zeigten die erwarteten Signale und belegten den Erfolg der Umsetzung ebenso wie das photochrome Verhalten, dass sich anhand der UV/Vis-Spektren verfolgen ließ (s. Kap. 4.2.2). Das Nitril-Analogon **9** konnte in nur 11 % Ausbeute nach Säulenchromatographie ebenfalls als reines antiparalleles Isomer erhalten werden. Jedoch konnten 48 % des eingesetzten Indols **6** und 33 % des eingesetzten Thiophens **4** zurückgewonnen werden, was belegte, dass die Lithiierung nur unvollständig gelang. Eine Nebenreaktion des *n*-Butyllithiums mit der Nitrierguppe von **4** konnte nicht ausgeschlossen werden. Beide Verbindungen **8** und **9** waren photochrom und konnten durch UV-Spektroskopie charakterisiert werden (s. Kap. 4.2.2). Trotz der nicht optimalen Ausbeuten schien die Kombination von **6** mit bromierten Thiophenderivaten ein geeignetes Mittel zum Aufbau asymmetrischer Indolphotoschalter zu sein. Die Methoxygruppe in **8** und die Nitrilfunktionalität in **9** erlaubten jedoch keine direkte Anknüpfung an andere Bausteine, die Verbindung **9** könnte jedoch zur entsprechenden Carbonsäure hydrolysiert werden, bei Voruntersuchungen wurden allerdings schlechte Erfahrungen diesbezüglich gemacht. Eine direkte Anbindung einer Carboxylgruppe in Form einer Thiophencarbonsäure oder eines Esters über die Route mit **6** analog Abb. 4.11 schied auf Grund der Inkompatibilität von *n*-Butyllithium mit Carbonylverbindungen aus. Alternativ wurde der Photoschalter **7** durch Suzuki-Kupplung nach der schon bei **4** und **5** benutzten *in situ*-Vorschrift^[65] in den Methylester **10** umgewandelt (Abb. 4.12).

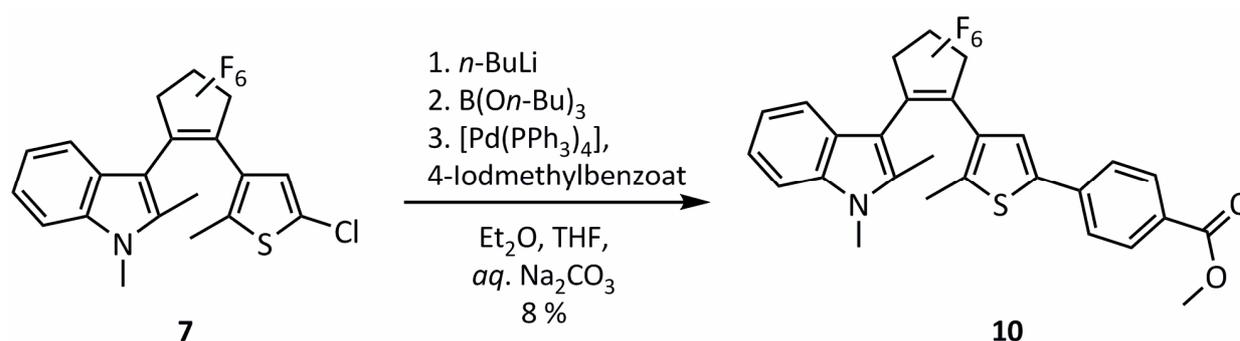


Abb. 4.12: Synthese des asymmetrischen Diarylethens **10** durch Suzuki-Kupplung.

Dazu wurde **7** durch Behandlung mit *n*-Butyllithium und Tri-*n*-butylborat bei Raumtemperatur in die entsprechende Borverbindung umgewandelt und anschließend *in situ* mit 4-Iodmethylbenzoat in einer Kreuzkupplung mit *Tetrakis*(triphenylphosphin)palladium zum Methylester **10** umgesetzt. Nach drei Tagen Erhitzen zum Rückfluss konnte **10** jedoch nur in

schlechter 8 %iger Ausbeute nach Säulenchromatographie erhalten werden. Der Grund für die im Vergleich zu den zweifach funktionalisierten Verbindungen **3** (14 % Ausbeute, s. oben) und **11** (19 % Ausbeute, s. unten) geringere Ausbeute konnte nicht ermittelt werden. Das Produkt **10** zeigte das erwartete $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und reversible Photoschaltbarkeit in Lösung. Die Absorptionseigenschaften erfüllten indes nicht die Erwartungen (s. Kap. 4.2.2), so dass asymmetrische Indolarylethene basierend auf **7** nicht weiter erforscht wurden. Stattdessen wurden symmetrische Dithienylethene mit zwei elektronenziehenden Substituenten synthetisiert.

Der symmetrische Schalter **2** wurde ebenfalls *in situ* in eine reaktive Borspezies überführt und mit 4-Iodmethylbenzoat zur Reaktion gebracht (Abb. 4.13). Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen, wie bei **10**, jedoch betrug die Reaktionszeit nur 16 h. Trotzdem konnte **11** in etwas höherer Ausbeute (19 %) nach Säulenchromatographie erhalten werden. Die Verbindung wurde durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht.

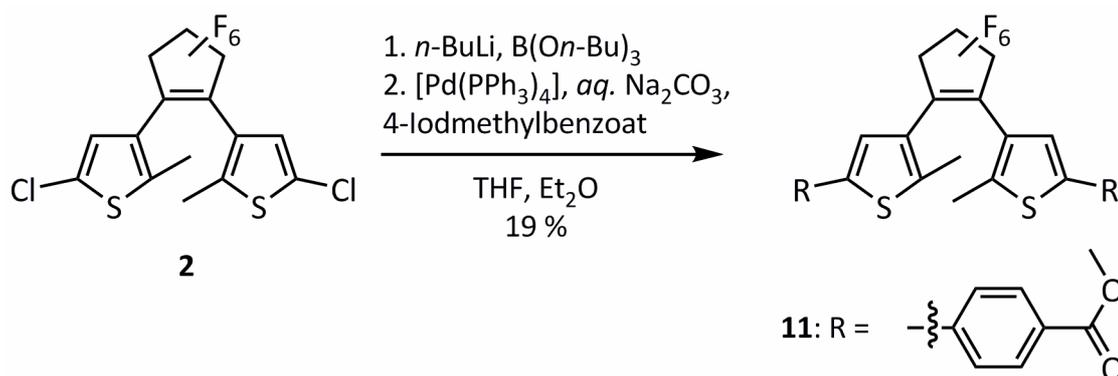


Abb. 4.13: Synthese des symmetrischen Dithienylethens **11** durch zweifache Suzuki-Kupplung.

Das strukturell sehr ähnliche Dithienylethen **12** wurde in Analogie zur Synthese von **9** hergestellt (Abb. 4.14): Das Benzonitrilthiophen **4** wurde mit *n*-Butyllithium bei -78°C behandelt und anschließend mit Perfluorcyclopenten umgesetzt. Obwohl die Reaktionskontrolle per DC einen sehr hohen Umsatz suggerierte, konnte der symmetrische Dinitrilphotoschalter **12** auf Grund eines technischen Defekts nur in 2 % Ausbeute isoliert werden. Bei der Säulenchromatographie über Nacht hatte sich der Fraktionssammler verhakt und große Teile der Produktfraktionen sind verloren gegangen. Das Produkt **12** wurde durch NMR- und UV/Vis-Spektroskopie untersucht.

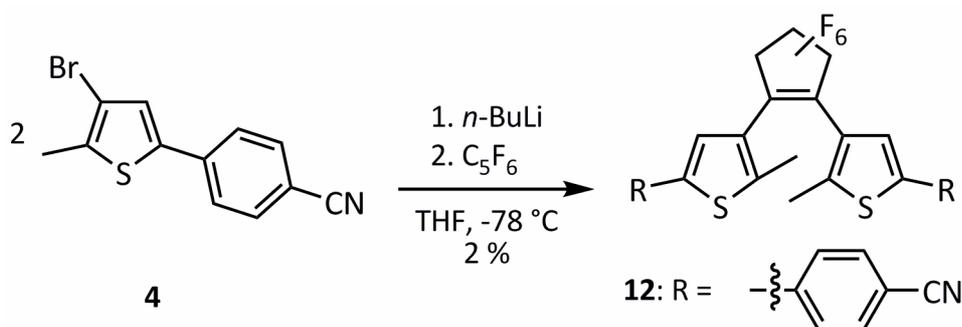


Abb. 4.14: Synthese des symmetrischen Dithienylethens **12** nach Methode I.

Beide Verbindungen **11** und **12** waren photochrom, mit sehr ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften, die jedoch nicht im erhofften Bereich lagen, wie in Kap. 4.2.2 erläutert wird. Deswegen wurde die Suzuki-Kupplung als Syntheseroute nicht weiter verfolgt.

Wie gezeigt eigneten sich die obigen Synthesen mittels Suzuki-Reaktion prinzipiell zur Darstellung funktionalisierter Diarylethene. Es konnten erfolgreich bis dato unbekannte photochrome Verbindungen synthetisiert werden. Allerdings waren die Ausbeuten im Allgemeinen niedrig. Auch ließen sich nicht beliebige funktionelle Gruppen einführen und die in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen hinsichtlich Lösemitteln, Katalysatoren, Basen, Additiven etc. waren nahezu unüberschaubar. Die hier vorgestellten symmetrischen und asymmetrischen Diarylethene **8-12** zeigten zwar alle das erwartete photochrome Verhalten in Lösung, jedoch nicht die erwünschten Eigenschaften hinsichtlich einer Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums. Auch die Verwendung von Indolen in photochromen Verbindungen wirkte sich hierbei nicht so deutlich aus, wie erhofft (s. Kap. 4.2.2). Die Suzuki-Reaktion schien daher für die Synthese der in dieser Arbeit zu untersuchenden Photoschalter nicht das Mittel der Wahl zu sein.

4.1.2.2 Wittig-Reaktion

Bei der Wittig-Reaktion handelt es sich um die Olefinierung eines Aldehyds, bei der unter basischen Bedingungen verschiedene molekulare Bausteine in Form ihrer Phosphoniumsalze in einem Schritt eingeführt werden können (Abb. 4.15). Das Produkt kann dabei als *E*- und/oder *Z*-Olefin entstehen, abhängig von den Eigenschaften des Phosphoniumsalzes.^[61]

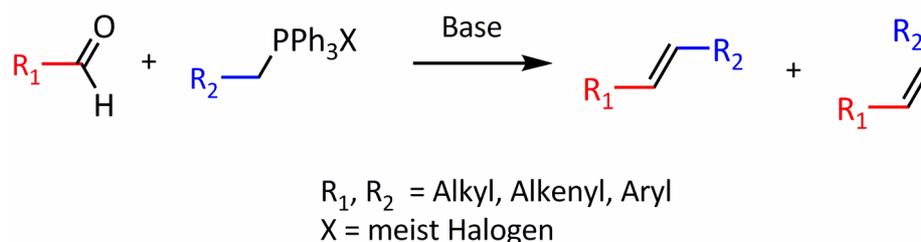


Abb. 4.15: Allgemeine Darstellung der Wittig-Reaktion. Das Produkt kann als *E*- und/oder *Z*-Olefin entstehen.

Die Wittig-Reaktion ist lange bekannt und sehr gut erforscht, daher sind in der Literatur viele experimentelle Vorschriften veröffentlicht. Darüber hinaus sind ebenfalls viele Phosphoniumsalze bekannt und relativ einfach aus entsprechenden Halogenvorstufen herzustellen, oder sogar kommerziell erhältlich. Die Erweiterung des konjugierten Doppelbindungssystems eines Dithienylethens durch Wittig-Olefinierung sollte sich günstig auf die angestrebten Absorptionseigenschaften, besonders auf die Verschiebung der Absorption ins Sichtbare, auswirken (s. Kap. 4.2.2). In der Literatur sind recht wenige Beispiele für Wittig-Reaktionen an Dithienylethenen zu finden, z. B. bei LEHN *et al.* (s. Abb. 4.31, Kap. 4.2.1),^[70] so dass die Anwendbarkeit dieser Synthesemethode auf Dithienylperfluorocyclopentene intensiver erarbeitet wurde.

Zur Funktionalisierung von Dithienylethenen wurde als Ausgangsverbindung der von IRIE *et al.* vorgestellte Dialdehydphotoschalter **13** ausgewählt.^[71] Diese Verbindung ließ sich in vier Schritten aus kommerziell erhältlichem 2-Methyl-5-thiophencarbaldehyd mit guten Ausbeuten synthetisieren (Abb. 4.16). Im ersten Schritt wurde der Thiophenaldehyd klassisch mit Brom in Essigsäure bromiert.^[72] Anschließend wurde die Formylgruppe durch Reaktion mit Neopentylglykol in das entsprechende Acetal überführt und dieses wurde nach Lithiierung des Halogens bei tiefer Temperatur mit Perfluorocyclopenten zur Reaktion gebracht (Methode I). Der dabei erhaltene Diacetalphotoschalter wurde im letzten Schritt mit Trifluoressigsäure in THF und Wasser zum Dialdehyd **13** hydrolysiert. Dabei konnten die literaturbekannten Vorschriften verbessert werden, indem alle Produkte durch Kristallisation statt Säulenchromatographie aufgereinigt wurden. Die Reinheit der Verbindungen litt dabei nicht. Die Ausbeuten der einzelnen Stufen variierten von Ansatz zu Ansatz um bis zu 20 %, bewegten sich aber im Rahmen der Literaturangaben. Der Photoschalter **13** wurde ausschließlich als photochromes antiparalleles Isomer erhalten.

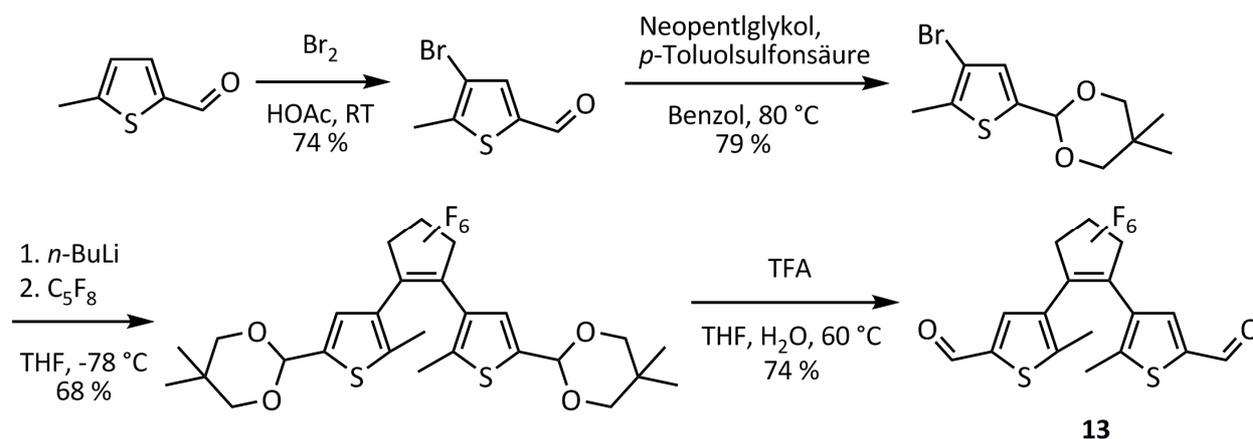


Abb. 4.16: Synthese des photochromen Dialdehyds **13** in 29 % Ausbeute über vier Stufen.

Eine Art der Wittig-Reaktionsführung, die sich in Zusammenhang mit **13** als sehr praktikabel erwies, ist die von CHIAPPE *et al.* vorgestellte phasentransferkatalysierte (PTK) Wittig-Reaktion.^[73] Diese Methode ließ sich erfolgreich auf Dithienylperfluorocyclopentene anwenden und führte zur Synthese einiger neuer photochromer Verbindungen. Dazu wurde der Aldehyd **13** mit drei Äquivalenten eines Phosponiumsalses und sechs Äquivalenten festen Kaliumhydroxids in Dichlormethan suspendiert. 18-Krone-6 diente als PT-Katalysator. Die Reaktionen liefen bei Raumtemperatur meist innerhalb weniger Stunden ab, es musste nicht mit Schutzgas oder unter Ausschluss von Feuchtigkeit gearbeitet werden. Nach beendeter Reaktion wurde die Mischung filtriert (wässrige Aufarbeitung war meist unnötig) und chromatographisch an Kieselgel gereinigt.^[74]

Auf diese Weise wurden zunächst die drei in Abb. 4.17 gezeigten symmetrischen Dithienylethene **14**, **15** und **16** aus **13** und den entsprechend funktionalisierten Phosponiumsalsen in moderaten bis guten Ausbeuten von 60–80 % dargestellt. Die benötigten Phosponiumsalsen waren im Falle von **15** und **16** einfach und schnell durch Erhitzen eines entsprechenden Bromids mit Triphenylphosphin in siedendem Toluol über Nacht herzustellen.^[74] Das zur Synthese des zweifachen Methylesters **14** benötigte (Carbomethoxymethyl)triphenylphosponiumbromid war kommerziell erhältlich.

Der Diester **14** wurde als reines *E,E*-Isomer erhalten, während **15** und **16** als Isomerengemische anfielen, die säulenchromatographisch teilweise getrennt werden konnten. Alle drei Verbindungen waren wie erwartet photochrom, der Einfluss der Unterschiede in den konjugierten π -Systemen auf die Verschiebung der Absorptionsbanden der offenen Isomere wurde detailliert untersucht (s. Kap. 4.2.2). Besonders Verbindung **16** zeigte interessante Eigenschaften.

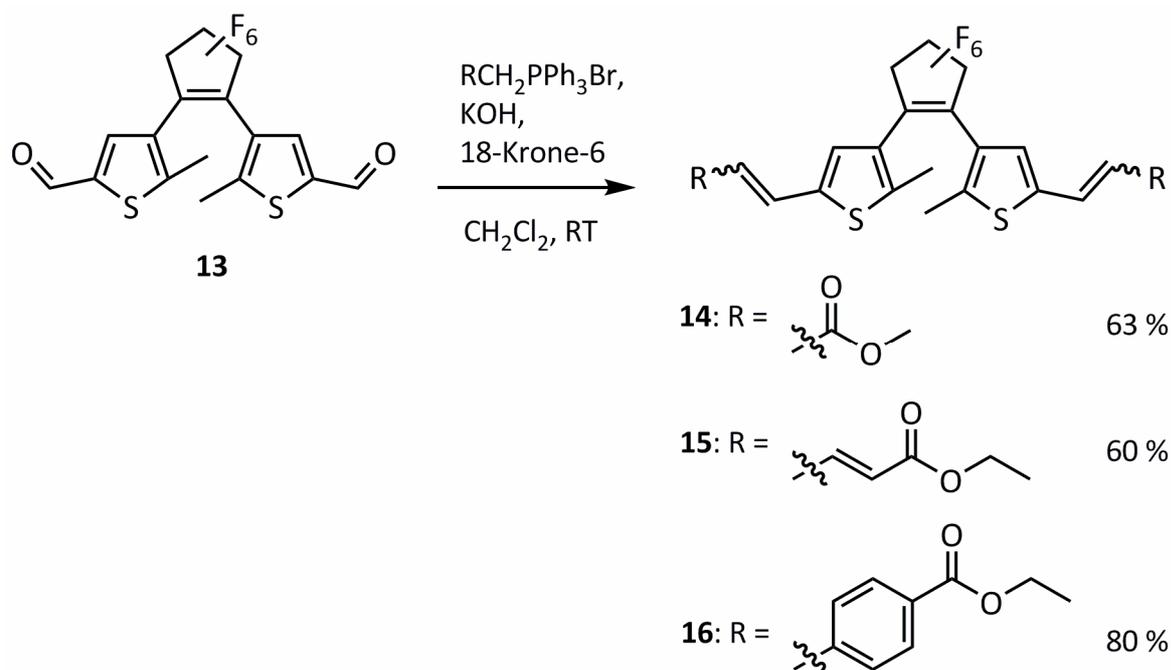


Abb. 4.17: Synthese der Dithienylethene **14** - **16** mittels PTK-Wittig-Reaktion.

Alle drei Ester konnten durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie MFB charakterisiert werden. Durch basische Hydrolyse ließ sich der Ester **14** in die entsprechende Carbonsäure überführen, was die photochromen Eigenschaften nicht beeinträchtigte. **14**, **15** und **16** könnten in der Form ihrer entsprechenden Carbonsäuren in Zukunft mit geeigneten funktionellen Gruppen (Amine, Alkohole) bzw. Bausteinen verknüpft werden. Die generelle Anwendbarkeit der Wittig-Reaktion zum Aufbau von einfachen Dithienylethenen konnte somit belegt werden. Anhand dieser Ergebnisse wurden im Folgenden weitere Systeme untersucht.

Zum Aufbau eines photoschaltbaren Fluorophors **18** nach Methode I (s. unten und Kap. 4.2.2) wurde der Dialdehyd **13** ebenfalls durch PTK-Wittig-Reaktion mit Triphenyl(4-picolyl)phosphoniumchlorid^[75] in einer Ausbeute von 63 % zu einem neuen Bipyridylphotoschalter **17** umgesetzt.

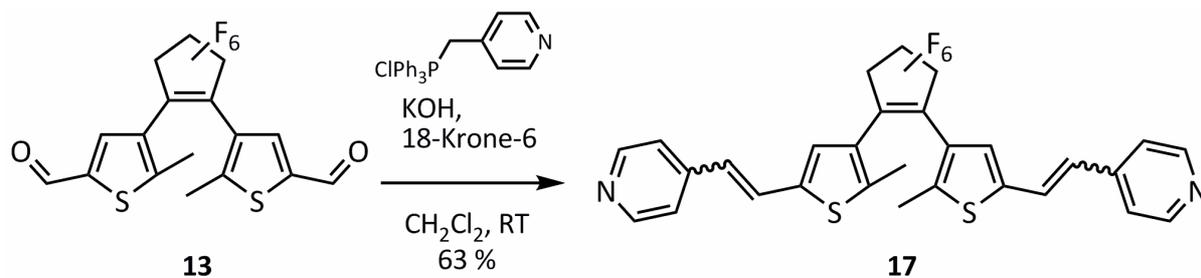


Abb. 4.18: Synthese des pyridylfunktionalisierten Dithienylethens **17** durch Wittig-Reaktion.

Bei der Synthese fiel **17** als Gemisch dreier Doppelbindungsisomere (*E,E*-, *E,Z*- und *Z,Z*-Isomer) an, die chromatographisch nicht getrennt werden konnten. Das Produkt wurde nach der Säulenchromatographie als 1:1-Addukt mit Triphenylphosphinoxid erhalten, welches als Nebenprodukt anfiel. Das Triphenylphosphinoxid störte jedoch bei der Folgereaktion nicht und wurde dabei abgetrennt (s. unten).

Das reine *E,E*-Isomer von **17** konnte dargestellt werden, indem das Isomerengemisch mit einer katalytischen Menge Iod in dem hochsiedenden Lösungsmittel (z. B. Toluol) erhitzt wurde.^[76] Dadurch vereinfachte sich die ¹H-NMR-Analytik erheblich, die spektralen Eigenschaften änderten sich jedoch nicht. Eine weitere Möglichkeit zur gezielten Darstellung von *E,E*-**17** nach Methode II ist schematisch in Abb. 4.19 gezeigt. 2-Methyl-3-brom-5-thiophencarbaldehyd wurde durch PTK-Wittig-Reaktion mit Triphenyl(4-picolyl)phosphoniumchlorid zum entsprechenden Vinylpyridin olefiniert. Das *E*-/*Z*-Isomerengemisch wurde durch Erhitzen mit Iod mit 60 % Ausbeute in das *E*-Isomer überführt, welches nach Lithiierung und Reaktion mit Perfluorocyclopenten den Photoschalter *E,E*-**17** ergab. Ein weiterer Vorteil dieser Reaktionsführung war, dass die vierstufige Synthese des Dialdehyds **11** umgangen werden konnte. Diese Route eignete sich natürlich nur für funktionelle Gruppen, die unempfindlich gegenüber Iod und *n*-Butyllithium waren, stellte aber gerade zur Darstellung von analytisch reinem *E,E*-**17** eine praktikable Alternative dar, obwohl die Ausbeute im letzten Schritt nur 5 % betrug (auf Grund seiner Polarität ließ sich das Produkt nur schlecht per Säulenchromatographie aufreinigen, auch die Verwendung von basischem oder neutralem Aluminiumoxid half nicht). Trotzdem konnte *E,E*-**17** durch ¹H-NMR und MFB charakterisiert werden. Die Photochromie und die Absorptionsspektren werden in Kap. 4.2.2 erläutert.

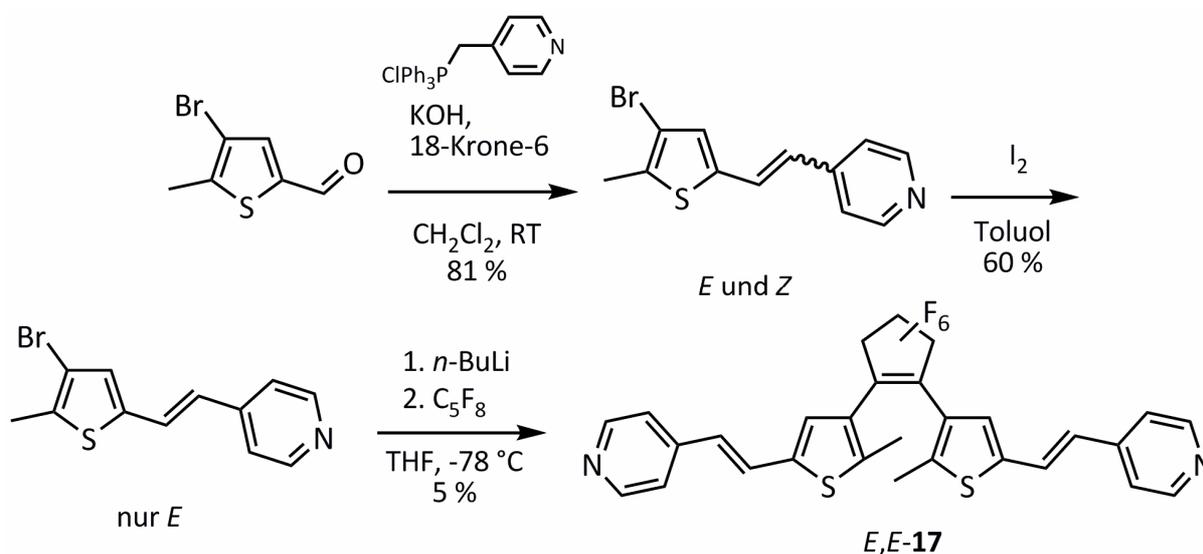


Abb. 4.19: Alternative Darstellung des isomerenreinen Photoschalters *E,E*-**17** nach Methode II.

Durch Methylierung der beiden Pyridinstickstoffatome wurde **17** in ein neuartiges photochromes Dikation **18** überführt. Zur Verbesserung der Löslichkeitseigenschaften wurden die Anionen gegen Hexafluorophosphat ausgetauscht (Abb. 4.20). Dazu wurde **17** zunächst in Acetonitril mit 15 Äquivalenten Iodmethan für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel mit 1 % Ammoniumhexafluorophosphat in Acetonitril als Eluent gereinigt. Die Ausbeute betrug 45 %. Die Methylierungsreaktion wurde ebenfalls mit dem reinen *E,E*-**17** durchgeführt, um die Analytik von **18** zu erleichtern. Die Verbindung **18** wurde in der Form des *E,E*-Isomers (s. unten) durch ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -NMR-Spektroskopie und MFB charakterisiert.

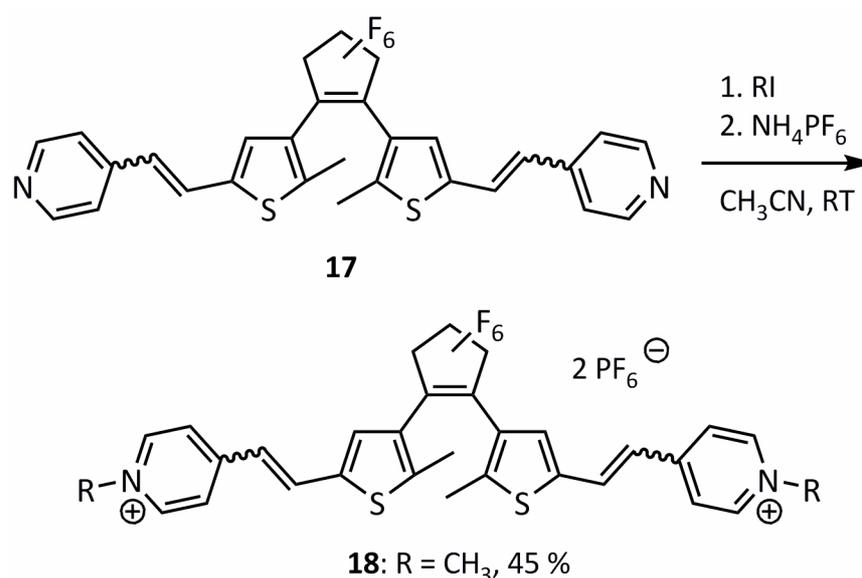


Abb. 4.20: Synthese eines Pyridiniumphotoschalters durch zweifache Alkylierung von **15**.

Die Quaternisierung am Stickstoff wurde durchgeführt, um **17** in ein Fluorophor zu überführen. Die spektralen Eigenschaften der so gebildeten Verbindung **18** werden in den Kapiteln 4.2.2 und 4.3.2.1 erörtert.

Durch Variation der Reste R in Photoschaltern des Typs **18** (Abb. 4.20) ließen sich prinzipiell vielfältige funktionelle Gruppen in das Molekülgerüst einführen, sofern diese nicht die Alkylierung der Stickstoffatome störten. Denkbar sind z. B. geschützte Säuren und Amine für Peptid-Chemie, Azide und Alkine für Click-Reaktionen oder chemisch inerte Fluorophore, wie Anthracen, Cumarin, Acridinon etc. für Sensibilisatoren, Farbstoffe, FRET-Moleküle. Versuche in diese Richtung sind allerdings noch nicht unternommen worden, Verbindungen wie **17** und **18** sind somit lohnenswerte Ausgangsverbindungen zukünftiger Forschungsarbeiten.

Das PTK-Wittig-Protokoll wurde ebenfalls eingesetzt, um bereits bestehende Fluorophore kovalent an Dithienylethene zu koppeln. Zur kovalenten Verbindung eines Dithienylethens mit einem Cumarin-Fluorophor wurde der Dialdehyd **13** mit dem bereits literaturbekannten Baustein 4-(Triphenylphosphoniumchloridomethyl)-7-methoxycumarin^[77] unter den oben beschriebenen Bedingungen umgesetzt. Obwohl die Reaktionskontrolle per DC nach 20 h Reaktionszeit das Verschwinden des Edukts und die Bildung einer neuen photochromen Substanz belegte, konnte **19** lediglich in 5 %iger Ausbeute nach Säulenchromatographie erhalten werden. Der Grund für die geringe Ausbeute blieb unklar. Das Produkt konnte durch ¹H-NMR-Messungen nicht eindeutig charakterisiert werden, da sich im Spektrum mehrere Signalsätze für verschiedene Isomere (*E,E*-, *E,Z*-, *Z,Z*-Isomere, möglicherweise auch in den geschlossenen Formen) zeigten, die nicht zugeordnet werden konnten. Jedoch fanden sich im ESI-MS-Spektrum die berechneten Massen für die beiden Molekülonen $[M+H]^+$ und $[M+Na]^+$.

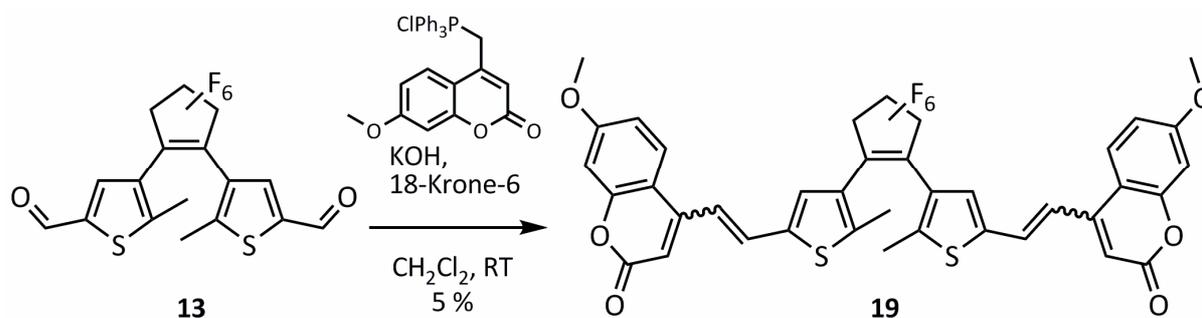


Abb. 4.21 : Synthese eines Dithienyl-Cumarin-Konjugats **19** durch PTK-Wittig-Reaktion.

Ferner zeigte **19** die erwartete P-Typ Photochromie in Lösung. Allerdings entsprachen die Absorptions- als auch die Emissionseigenschaften nicht ganz den Anforderungen, wie in Kapitel 4.3.2.1 erläutert wird.

Daher sollte **13** mit einem weiteren Fluorophor, dem gut untersuchten und kommerziell (preisgünstig) erhältlichen Rhodamin B (Abb. 4.22), kombiniert werden. Zusätzlich sollte zur bathochromen Verschiebung der UV-Absorptionsbanden das bereits bei Verbindung **16** (Abb. 4.17) erfolgreich eingesetzte Strukturmotiv der Vinylbenzoesäure eingebaut werden. Zum Aufbau dieses Konjugats (**23**, Abb. 4.23) aus Rhodamin B Fluorophoren und dem Dithienylethanaldehyd **13** durch Wittig-Reaktion musste zunächst eine Route zur Darstellung eines Rhodamin-Phosphoniumsalzes erarbeitet werden, da solche Verbindungen noch nicht in der Literatur beschrieben waren. Die dreistufige Reaktionsfolge ist in Abb. 4.22 gezeigt: Rhodamin B wurde mit Ethylendiamin in 91 % Ausbeute zum Spirolactam **20** kondensiert, dieses Vorgehen ist eine gängige Methode zur Funktionalisierung des Rhodamins.^[78] Dazu wurde

Rhodamin B mit einem Überschuss Ethylendiamin in Ethanol erhitzt und anschließend wässrig aufgearbeitet. Umkristallisieren, wie in der Literatur beschrieben, war allerdings unnötig, da schon das Rohprodukt sehr rein anfiel, wie durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegt wurde. Die Umwandlung des kationischen Rhodamin B in ein ungeladenes Lactam hatte darüber hinaus präparative Vorteile; das Spirolactam hatte günstigere Eigenschaften in Bezug auf Löslichkeit, Chromatographie und Kristallisation (und es hatte nicht die typische pinke Farbe und Fluoreszenz des Rhodamin-Salzes, die jedes Laborgerät bei Kontakt anfärbte). Außerdem wurden damit mögliche Probleme durch zwei kationische Zentren bei der Entstehung des Phosphoniumsalzes im letzten Schritt der Synthesefolge im Vorfeld vermieden. Das Spirolactam **20** wurde in Acetonitril unter basischen Bedingungen mit dem NHS-Ester^[79] der 4-Brommethylbenzoesäure in 74 % Ausbeute zum Amid **21** umgesetzt. Dabei fiel das Produkt aus der Reaktionslösung aus und konnte nach Absaugen und Waschen mit Acetonitril direkt ohne weitere Reinigung eingesetzt werden. Die Sauberkeit und Identität von **21** wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eindeutig belegt. Das benzylische Bromid **21** konnte durch Erhitzen mit Triphenylphosphin in siedendem Toluol in 75 % Ausbeute in das Phosphoniumbromid **22** umgewandelt werden. Auch an dieser Stelle war keine aufwändige Aufarbeitung bzw. Aufreinigung notwendig; nach Entfernen der Toluols im Vakuum wurde der Rückstand lediglich mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

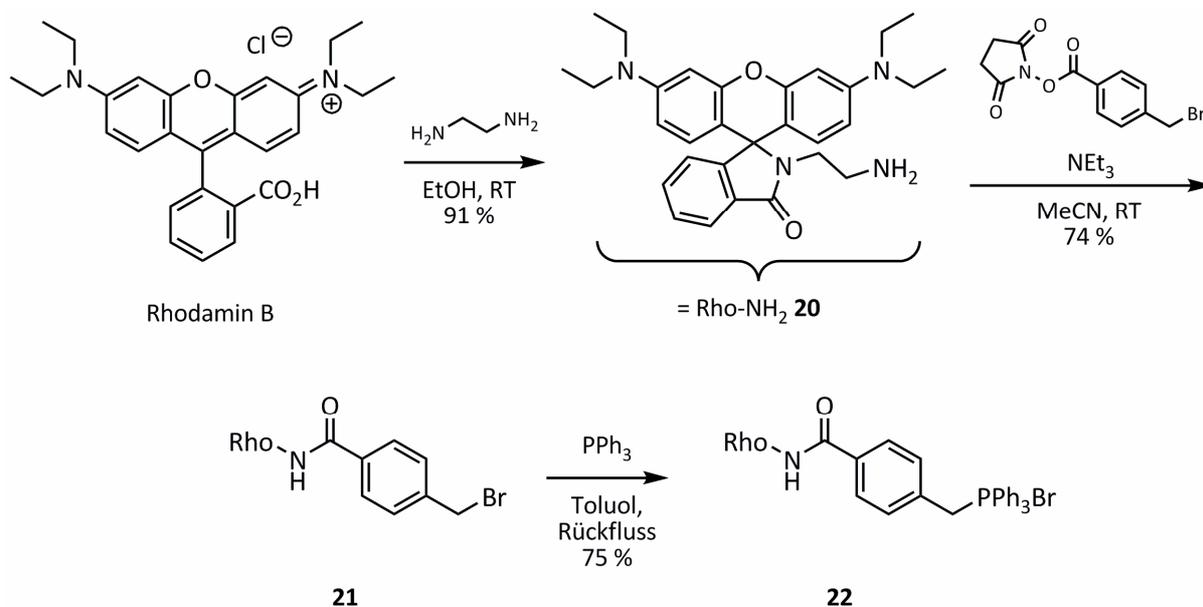


Abb. 4.22: Erstmalige Synthese eines Rhodamin-Phosphoniumsalzes **22** in drei Stufen mit 50 % Gesamtausbeute.

Das Phosphoniumsalz **22** wurde unter den bekannten PTK-Wittig-Bedingungen mit dem Dialdehyd **13** zum gewünschten Konjugat **23** umgesetzt (Abb. 4.23).

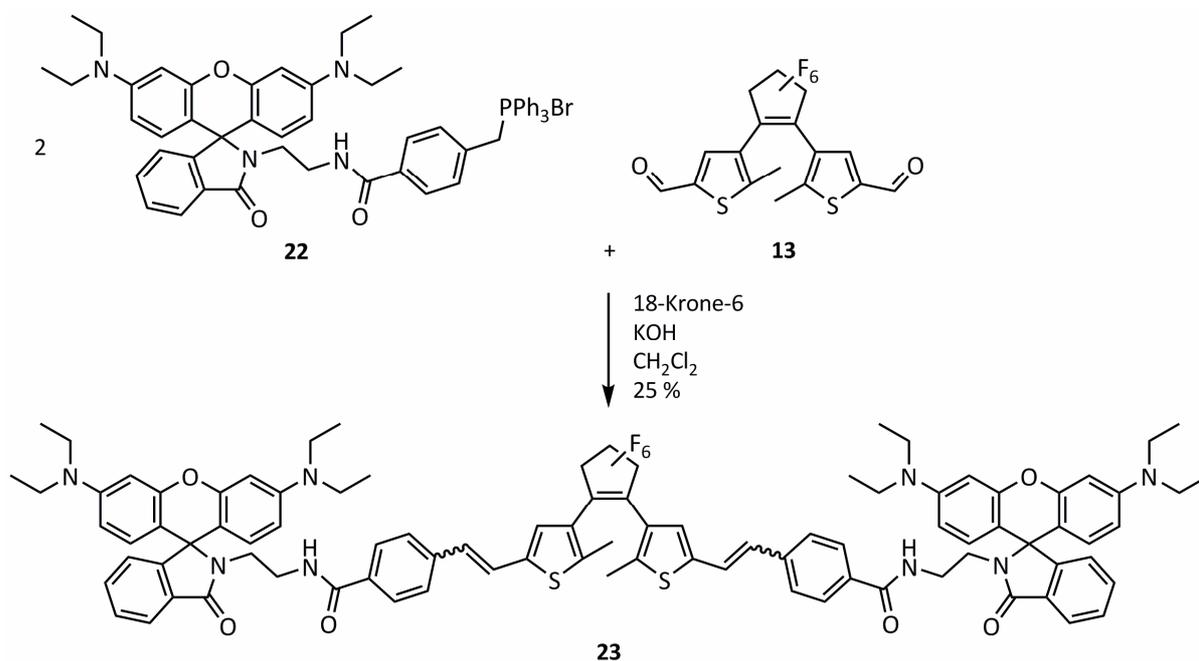


Abb. 4.23: Synthese eines Photoschalter-Rhodamin-Konjugats **23** durch Wittig-Reaktion unter Phasen-Transfer-Katalyse.

Bereits nach 30 min zeigte eine Reaktionskontrolle per DC das Verschwinden des Edukts an. Trotz vollständigem Umsatz konnte **23** nur in 25 % Ausbeute nach mehrfacher Säulenchromatographie über basischem Aluminiumoxid sauber erhalten werden. Nach der ersten Chromatographie wurde **23** noch als 1:1 Stoffgemisch mit Triphenylphosphinoxid in 88 % Ausbeute (bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge, ermittelt durch NMR) isoliert, da beide Verbindungen ein sehr ähnliches Laufverhalten zeigten. Der Anteil von Triphenylphosphinoxid konnte durch mehrfache Chromatographie über basischem Aluminiumoxid schrittweise reduziert werden, dabei wurde jedoch immer ein Teil des Produkts eingebüßt. Der Einsatz von (saurem) Kieselgel schied an dieser Stelle aus, da es bei Kontakt sofort zur Öffnung des Spirolactams kam, was Chromatographie durch Erhöhung der Ladung sehr stark erschwerte. Das Produkt **23** wurde mittels MALDI-ToF-MS und ¹H-NMR untersucht. Das MALDI-Spektrum zeigte die erwarteten Signale für das Molekülion ($[M]^+$, $m/z = 1593.4$), sowie Molekülion mit Natrium ($[M+Na]^+$, 1615.0) und mit Kalium ($[M+K]^+$, 1623.3) und außerdem zwei Fragmente, die durch Fluoridabstraktion erklärt werden konnten. Das ¹H-NMR zeigte die Anwesenheit von fünf Isomeren (*EE*-, *EZ*-, *Z,Z*-Isomer und wahrscheinlich zwei geschlossene Isomere, die Anwesenheit

von parallelem Isomer wurde ausgeschlossen, da **13** nur als antiparalleles Isomer vorlag), da sich fünf Singulets bei 1.8–2.4 ppm für die Thiophenmethylgruppen mit einem gemeinsamen Integral von sechs Protonen fanden. Bei anderen Signalen fiel die Aufspaltung in mehrere Signalsätze nicht so drastisch aus, so dass sich die Spektren noch gut auswerten ließen. Beispielsweise fanden sich die Protonen der Ethyleneinheiten jeweils als breite „Singulets“ statt Triplets bei 3.2 bzw. 3.4 ppm. Durch Vergleich mit den sehr gut aufgelösten Spektren der Fragmente **20**, **21** und **13** konnten jedoch alle Signale zugeordnet werden. Das Konjugat **23** zeigte das erwartete photochrome Absorptions- und Emissionsverhalten, wie in Kapitel 4.3.2.1 erläutert wird.

Die Wittig-Reaktion, wie sie hier vorgestellt wurde, ist für die Synthese funktionalisierter Dithienylethene besonders gut geeignet. Die präparativ einfache PTK-Methode, die nach Vorgaben von CHIAPPE *et al.*^[73] entwickelt wurde, ermöglicht einen schnellen Zugang zu funktionellen Photoschaltern, sofern die benötigten Phosphoniumsalze verfügbar sind und diese die stark basischen Reaktionsbedingungen ohne ungewollte Nebenreaktionen überstehen. Durch Anwendung dieser Syntheseroute konnten erfolgreich neue photochrome Verbindungen dargestellt und charakterisiert werden. Die PTK-Wittig-Reaktion lieferte in der Regel gute Ausbeuten, einzig das mögliche Auftreten von Doppelbindungsisomeren und die damit einhergehende Erschwerung der NMR-Analytik war von Nachteil. Wie in Kap. 4.1.2.3 beschrieben, wirkt sich die mit der Wittig-Olefinierung verbundene Erweiterung des konjugierten π -Systems in der Regel vorteilhaft auf die Absorptionseigenschaften der Photoschalter aus.

4.1.2.3 Click-Reaktion

Das Konzept der so genannten Click-Reaktionen wurde von SHARPLESS *et al.* eingeführt. Dabei handelt es sich um chemische Reaktionen, die mit hohen Ausbeuten, schnell, zuverlässig und selektiv das gewünschte Produkt liefern und dabei modular und breit anwendbar sind.^[80] Die prominenteste dieser Reaktionen, oft als „die Click-Reaktion“ bezeichnet, ist die kupferkatalysierte Cycloaddition von Aziden und Alkinen (engl. *copper catalyzed azide-alkyne cycloaddition*, CuAAC), eine von HUISGEN erstmals beschriebene 1,3-dipolare Cycloaddition.^[81] Dabei wird ein terminales Alkin mit einem organischen Azid unter Einwirkung einer Kupfer(I)-Spezies regioselektiv zu einem 1,4-substituierten 1,2,3-Triazol umgesetzt (Abb. 4.24).

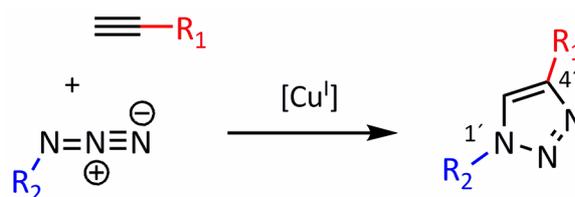


Abb. 4.24: Allgemeine Darstellung der kupferkatalysierten Cycloaddition von Aziden und Alkinen. Das Produkt entsteht regioselektiv mit den Substituenten ausschließlich in 1,4-Position des Triazolrings.

Zur Funktionalisierung von Dithienylethenen mittels der CuAAC-Click-Reaktion boten sich prinzipiell zwei Varianten an: entweder kann ein Dithienylethenacetylen mit einem organischen Azid zur Reaktion gebracht werden oder das Dithienylethen selbst liegt als Azid vor und wird mit einem funktionalisierten Alkin umgesetzt. Da jedoch in der Literatur keine Azid-Dithienylethene bekannt waren und Erfahrungen aus dem eigenen Arbeitskreis zeigten, dass sie synthetisch nicht ohne weiteres zugänglich sind, schied diese Variante aus. Ein Dithienylethendiacylen **26** ist dagegen bereits 2001 von IRIE *et al.* veröffentlicht worden,^[63] wurde allerdings überraschenderweise bis dato nicht für Click-Reaktionen eingesetzt. Es wurde von den Autoren ausgehend von 3,5-Dibrom-2-methylthiophen in drei Stufen und 28 %iger Gesamtausbeute synthetisiert (Abb. 4.25). Dazu wurde mittels Sonogashira-Reaktion zunächst Trimethylsilylacetylen (TMSA) in 61 % Ausbeute an das Thiophen gekuppelt. Das entstandene Thiophenderivat wurde mit Hilfe von *n*-Butyllithium und Octafluorcyclopenten in 69 %iger Ausbeute in das entsprechende Dithienylethen umgewandelt. Im letzten Schritt wurden durch basische Hydrolyse mit 66 % Ausbeute die TMS-Schutzgruppen entfernt.

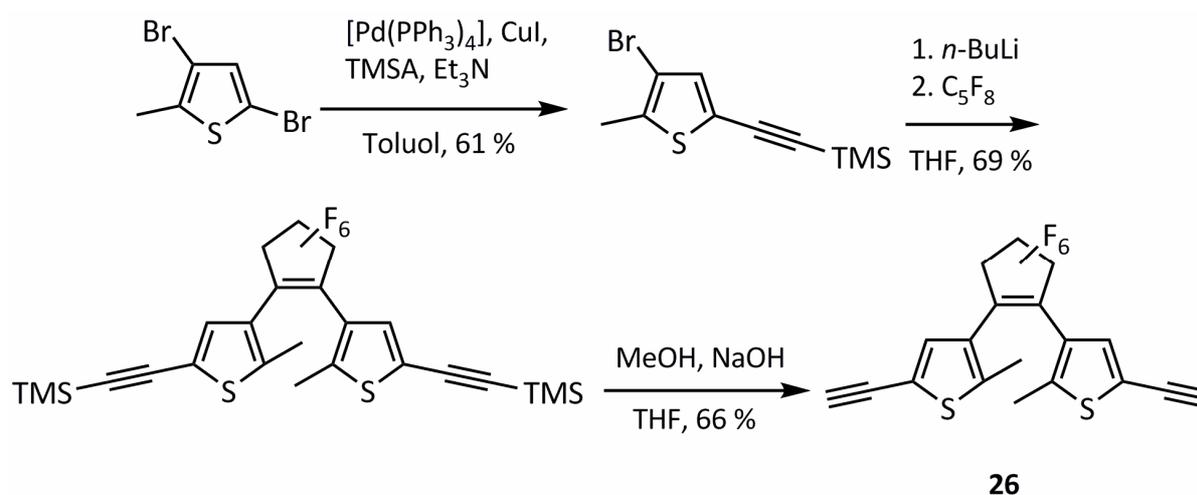


Abb. 4.25: Synthese des Diacetylens **26** nach IRIE *et al.*^[71]

Obwohl **26** prinzipiell für Click-Reaktionen geeignet zu sein schien, wurde die von IRIE *et al.* beschriebene Route auf Grund schlechter Erfahrungen mit palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen (Kap. 4.1.2.1) und der relativ hohen Kosten (TMSA: 5 g kosten 50 €, [Pd(PPh₃)₄]: 5 g kosten 220 €, Stand September 2010) nicht verfolgt. Zur Darstellung des Diacetylens **26** wurde stattdessen eine alternative Syntheseroute erarbeitet. Ausgehend von dem gut im Multigrammaßstab herzustellenden Dialdehyd **13** (Kap. 4.1.2.2) wurde eine neue Synthese für **26** entwickelt.^[82] Dabei wurde analog der schon bekannten Corey-Fuchs-Methode verfahren, mit der sich Aldehyde in zwei Schritten in Alkine überführen lassen.^[83]

Im ersten Schritt wurde der Dialdehyd **13** in einer Wittig-Reaktion mit Dibrommethyltriphenylphosphoniumbromid **24** zum bromierten Olefin **25** umgesetzt. Die Reaktion wurde entsprechend der oben erwähnten PTK-Wittig-Methode (Kap. 4.1.2.2) durchgeführt und lieferte das Produkt in 77 % Ausbeute. Dieses konnte erfolgreich durch NMR-Spektroskopie und MFB charakterisiert werden. Das für den ersten Syntheseschritt benötigte Phosphoniumsalz **24** wurde nach einer Literaturvorschrift aus Tetrabrommethan und Triphenylphosphin in 88 % Ausbeute synthetisiert.^[84]

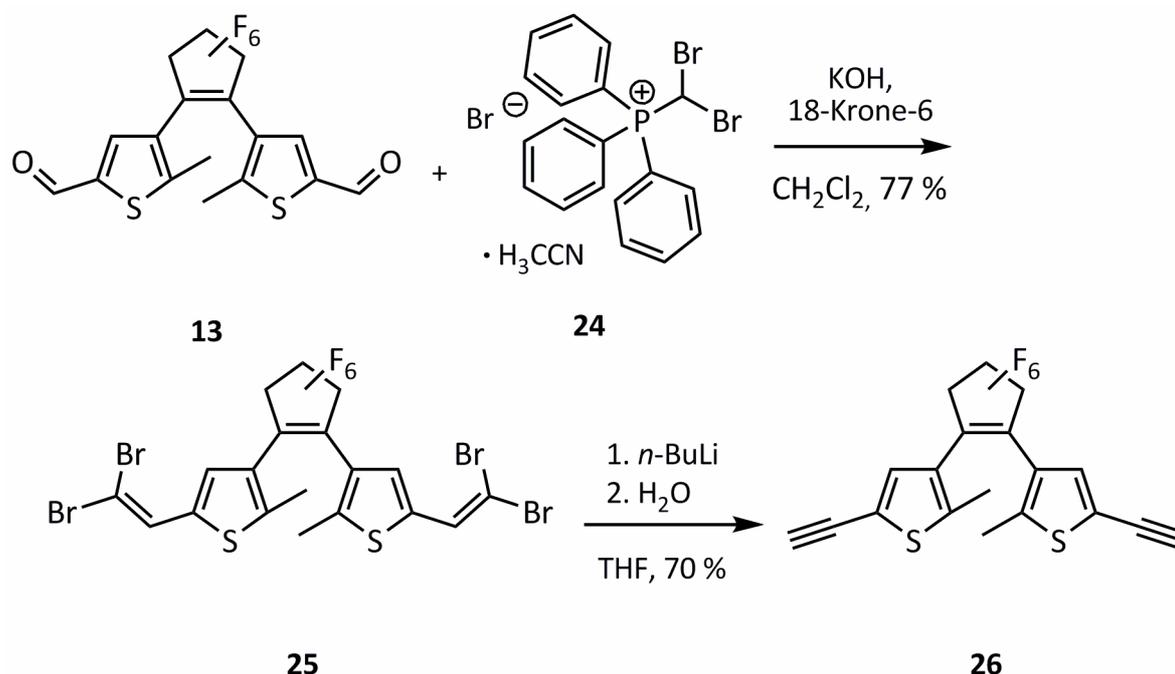


Abb. 4.26: Synthese des Diacetylens **26** durch Corey-Fuchs Reaktion.^[82]

Das vierfach bromierte Dithienylethen **25** wurde anschließend mit etwas mehr als vier Äquivalenten *n*-Butyllithium in trockenem Tetrahydrofuran bei tiefer Temperatur zum Diacetylen **26** umgesetzt. Dabei wurde via zweifacher Eliminierung durch die Base aus **25** zunächst ein bromiertes Acetylen, welches in einem Halogen-Metallaustausch mit weiterem *n*-

Butyllithium zum zweifachen Lithiumacetylen weiterreagierte. Dieses wurde bei der Aufarbeitung mit wässriger Säure hydrolysiert und lieferte das Acetylen **26** in 70 % Ausbeute. Das Produkt **26** wurde ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie und MFB charakterisiert. Der Erfolg der Umsetzung zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum durch ein typisches scharfes Singulett für die neu entstandenen Acetylenprotonen bei 3.35 ppm. Die analytischen Daten des selbst hergestellten **26** stimmen mit den von IRIE veröffentlichten überein.^[63] Die klassische Corey-Fuchs-Reaktion wird normalerweise etwas anders durchgeführt; der Aldehyd wird mit Triphenylphosphin, Tetrabrommethan und evtl. Zink in einem Schritt zum Dibromolefin umgesetzt, die gesonderte Synthese des Phosphoniumsalzes entfällt dabei.^[83] Jedoch ließ sich diese Variante nicht auf **13** anwenden, sondern führte nur zum Abbau des Edukts zu braunem Teer. Aus diesem Grund musste der Umweg über **24/25** gewählt werden. Obwohl die Reaktion ausgehend von kommerziell erhältlichem 2-Methyl-5-thiophencarbaldehyd zum Diacetylen **26** mit insgesamt sechs Stufen länger war, als die von IRIE beschriebene vierstufige Synthese beginnend mit 2-Methylthiophen, waren die Gesamtausbeuten fast gleich (Irie: 25 %, vorgestellte Route: 24 %). Auch der Einsatz vorwiegend preiswerter Reagenzien machte diese Synthesestrategie zu einer sehr guten Alternative für die Synthese von **26**.

Als Katalysator für die Click-Reaktionen wurde der Komplex *Tris*(triphenylphosphin)-Kupfer(I)bromid ($[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}]$) ausgewählt. Dieser ließ sich nach einer Literaturvorschrift sehr einfach durch Erhitzen von Kupfer(II)bromid mit vier Äquivalenten Triphenylphosphin in Methanol herstellen. Das Produkt fiel aus der Lösung aus und musste, entgegen den Angaben in der Literatur, nicht weiter aufgereinigt werden.^[85] Ein weiterer Vorteil, neben der einfachen Herstellung dieser Verbindung, war ihre Stabilität an Luft, sie musste nicht unter Schutzgasatmosphäre gelagert bzw. gehandhabt werden. Die gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln war ebenfalls sehr vorteilhaft.

Die für die Click-Reaktionen eingesetzten Azid-Verbindungen sind in Abb. 4.27 gezeigt. Sie wurden durch nucleophile Substitution mit Natriumazid aus den entsprechenden Halogenverbindungen bzw. Tosylaten hergestellt.^[82] Das Benzylazid **27** wurde annähernd quantitativ aus kommerziell erhältlichem 4-Brombenzylbromid durch Adaption einer Literaturvorschrift hergestellt.^[86] 3-Azido-1-propanol **28** wurde in 70 % Ausbeute aus kommerziell erhältlichem 3-Brom-1-propanol nach einer Methode von STENZEL *et al.* synthetisiert.^[87] Die Azide **29** und **30** wurden aus 4-Chlormethyl-7-methoxycumarin bzw. 9-(Brommethyl)anthracen^[88] in 58 % und 97 % Ausbeute analog einer Vorschrift von VAN DELFT *et*

al. hergestellt.^[89] Alle selbst dargestellten Azide **27-30** konnten erfolgreich durch ihre ¹H-NMR- bzw. MS-Spektren charakterisiert werden. Das Acridinazid **31** wurde aus dem entsprechenden Tosylat dargestellt^[90] und freundlicherweise von Dipl.-Chem. Jens Eberhard zur Verfügung gestellt.

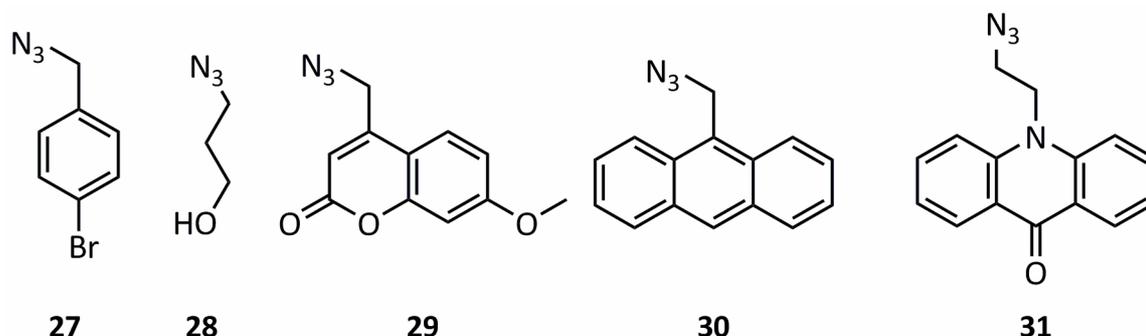


Abb. 4.27: Organische Azide für Click-Reaktionen mit dem Diacetylen **26** und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}]$ bzw. Cu/C .^[82]

Die Bedingungen der Click-Reaktionen wurden präparativ möglichst einfach gewählt; das Diacetylen **26** wurde in Chloroform gelöst und mit zwei bis acht Äquivalenten Azid sowie ca. 6-15 mol% Katalysator für vier bis 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nur die Reaktion mit 9-(Bromomethyl)anthracen **31** wurde unter Rückfluss durchgeführt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt und die Rohmischung wurde ohne weitere Aufarbeitung säulenchromatographisch aufgetrennt. Die Triazole **32-35** wurden in mäßiger bis guter Ausbeute erhalten (Abb. 4.28).

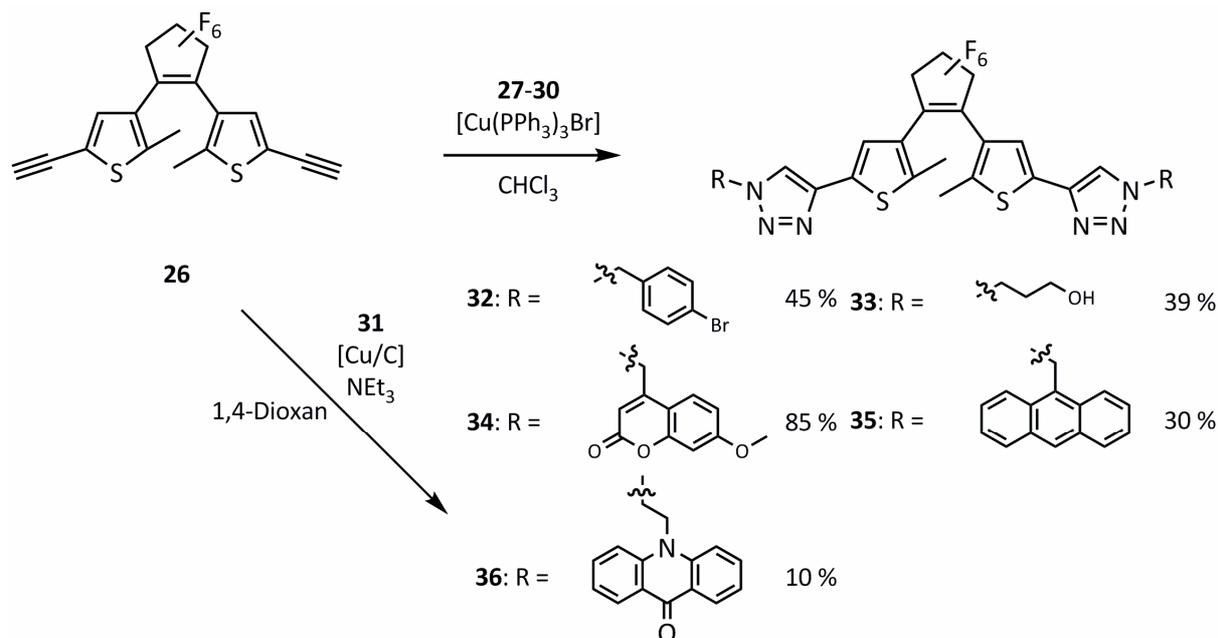


Abb. 4.28: Synthese funktionalisierter Dithienylethene **32-36** durch CuAAC.^[82]

Das Acridintriazol **36** konnte auf diesem Weg jedoch nicht isoliert werden, da es sich chromatographisch nicht von einer Verunreinigung, vermutlich Triphenylphosphin (oder Triphenylphosphinoxid) aus dem Katalysator, trennen ließ. Deswegen wurde nach LIPSHUTZ *et al.* Kupfer auf Aktivkohle (Cu/C) in 1,4-Dioxan und Triethylamin als Katalysator verwendet,^[91] welches sich einfach durch Filtration bzw. Extraktion mit basischer EDTA-Lösung abtrennen ließ. Die Ausbeute an **36** betrug nur 10 % nach Säulenchromatographie (Abb. 4.28), was wahrscheinlich auf das Katalysatorsystem zurückzuführen war.

Alle synthetisierten Dithienylethentriazole **32-35** konnten erfolgreich durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-Spektroskopie und MFB charakterisiert werden. Die Verbindung **36** wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Alle Triazole **32-36** zeigten wie erwartet photochromes Verhalten in Lösung. Die UV/Vis-Spektren der Dithienylethene **32** und **33** werden an dieser Stelle der Vollständigkeit halber nur kurz beschrieben, da sie weder mit sichtbarem Licht schaltbar sind (Kap. 4.2.2), noch Fluorophore tragen (Kap. 4.3.2). Stellvertretend für beide ist das Absorptionsspektrum von **32** abgebildet (Abb. 4.29), dieses war annähernd identisch zu dem von Verbindung **33**.

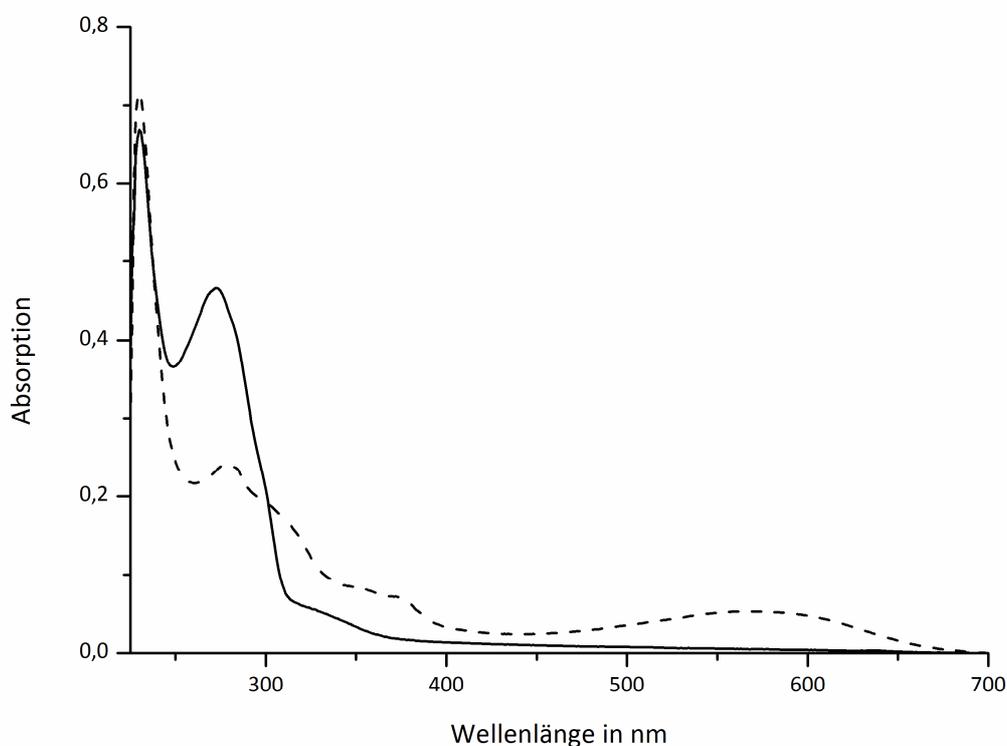


Abb. 4.29: Absorptionsspektrum des Triazols **32**; durchgezogene Linie: $1 \cdot 10^{-6}$ M in Dichlormethan, gestrichelte Linie: Nach einer Minute Bestrahlung mit 254 nm Licht.

Die offene Form von **32** hatte im UV-Bereich zwei Banden bei 230 nm und 274 nm und zeigte keine nennenswerte Absorption oberhalb von 350 nm (durchgezogene Linie). Bei Bestrahlung dieser Form mit UV-Licht, beispielsweise mit 254 nm, fand die Ringschlussreaktion statt und eine neue breite Bande entstand im Vis-Bereich bei 572 nm (gestrichelte Linie), die Lösung färbte sich blau-violett. Durch Einstrahlen mit einer 590 nm Diode in diese Bande ließ sich die Lösung wieder entfärben (nicht gezeigt). Reine Triazol-Dithienylethene ohne entsprechende Chromophore eigneten sich daher nur als UV-Schalter, jedoch nicht für Applikationen mit sichtbarem Licht und wurden nicht weiter untersucht.

Die spektroskopischen Eigenschaften der Fluorophore **34**, **35** und **36** in Bezug auf Absorption und Emissionsmodulation, werden in Kap. 4.3.2.1 diskutiert.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die hier erstmals beschriebene Click-Reaktion mit dem Diacetylen **26** unter den vorgestellten Bedingungen zur schnellen und einfachen Synthese funktionalisierter Dithienylethene sehr gut geeignet war. Besonders im Zusammenspiel mit der erwähnten alternativen Synthese des photochromen Bausteins **26** ergaben sich Möglichkeiten zum gezielten Aufbau funktioneller photochromer Materialien. Die Ausbeuten waren in der Regel zufrieden stellend. Durch die gute Verfügbarkeit von organischen Aziden ist das Potential dieser Route als sehr groß einzuschätzen.

4.1.3 Zusammenfassung der drei verfolgten Synthesestrategien

Die am Anfang dieses Kapitels vorgestellten Modifikationen mittels Suzuki-Reaktion erwiesen sich für die angestrebten Arbeiten als eingeschränkt geeignet. Einerseits konnten die gewünschten Verbindungen dargestellt werden, andererseits waren die Ausbeuten meist unbefriedigend und Reaktionen empfindlich gegenüber Sauerstoff und/oder Wasser. Viel entscheidender war jedoch die Tatsache, dass die durch Suzuki-Kupplung erhaltenen Verbindungen nicht die gewünschten Eigenschaften in Bezug auf Absorption im Sichtbaren aufwiesen (4.2.2), deswegen wurde diese Synthesestrategie nicht weiterverfolgt.

Sehr viel bessere Ergebnisse ließen sich mit der PTK-Wittig-Reaktion erzielen, die sich durch unkomplizierte Reaktionsführung und gute Ausbeuten auszeichnete. Durch den relativ einfachen Zugang zu dem photochromen Aldehyd **13**, als auch durch die direkte oder indirekte Verfügbarkeit zahlreicher Phosphoniumsalze scheint das Potenzial dieser Methode noch nicht

ausgeschöpft zu sein. Die Erweiterung des konjugierten Doppelbindungssystems durch die Wittig-Olefinierung eröffnete einen Zugang zu Vis-Photoschaltern (s. Kap. 4.2.2).

Ähnlich verhält es sich bei der erstmalig vorgestellten Funktionalisierung der Dithienylethene mittels Click-Reaktion. Die hier erarbeitete alternative Synthese des Diacetyls **26** und der generell einfache Zugang zu organischen Aziden aus halogenierten Vorstufen ermöglichten die Übertragung des wertvollsten Vorteils des Click-Konzepts, der Modularität, auf photochrome Systeme. Damit lassen sich in Zukunft, wie in einem molekularen Baukasten, verschiedene funktionelle Azide mit einem Photoschalter kombinieren.

4.2 Dithienylethene mit Absorption im Sichtbaren

Wie bereits im allgemeinen Teil (Kap. 2.2.1) beschrieben, wird die electrocyclische Ringschlussreaktion der Dithienylethene in der Regel durch UV-Licht mit Wellenlängen um 350 nm ausgelöst.^[11] Für spezielle Anwendungen, in denen der Einsatz von UV-Licht nicht zweckmäßig oder möglich ist, z. B. mit einigen Lasern (UV-Laser und -Optiken sind nicht so gängig, wie ihre Vis-Pendants) oder bei *in vivo* Experimenten, wo energiereiche UV-Strahlung das zu untersuchende Gewebe zerstört, sind Photoschalter wünschenswert, die auch mit energiearmem sichtbaren Licht geschaltet werden können (s. Kap. 2.3.2 und 3). In der Literatur sind nur wenige photochrome Systeme auf Basis von Dithienylethenen beschrieben, die gezielt entworfen wurden, um eine signifikante Absorption im sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums ($\lambda > 400 \text{ nm}$ ^[92]) zu zeigen. In diesem Kapitel wird zunächst eine kurze Auswahl literaturbekannter Systeme vorgestellt, anschließend werden die selbst durchgeführten Arbeiten erläutert.

4.2.1 Bisheriger Kenntnisstand

Bereits einige der frühesten von IRIE *et al.* vorgestellten Vertreter der thermisch irreversiblen P-Typ Dithienylethene lassen sich mit Licht der Wellenlänge 400 nm schalten (Abb. 4.30). Diese Tatsache ist auf die mit der zentralen Doppelbindung konjugierte Dicyano- bzw. Maleinsäureanhydridgruppe zurückzuführen, die eine Absorptionsbande um 400 nm bewirkt.^[14,93]

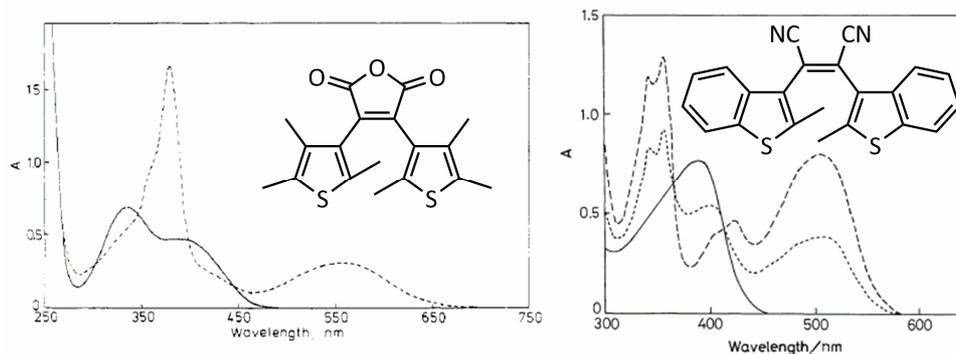


Abb. 4.30: Die Maleinsäureanhydrid- und Dicyanogruppe in den dargestellten Dithienylethenen führen zu Absorptionsbanden um 400 nm in der offenen Form (durchgezogene Spektren).^[14,93]

Für spätere Anwendungen sind diese beiden Struktur motive allerdings nicht praktikabel: Die Dicyanoeinheit ermöglicht in der offenen Form unerwünschte *cis-trans*-Isomerisierung um die zentrale Doppelbindung (das *trans*-Isomer ist nicht photochrom) während das Maleinsäureanhydrid leicht hydrolysiert und eine weitere Funktionalisierung des Grundgerüsts erschwert. Das ist unter anderem auch ein Grund dafür, dass modernere Dithienylethene meist stabile Cyclopenten- oder Perfluorocyclopentenringe tragen. Allerdings kann im Falle des Maleinsäureanhydrids die Stabilität durch die Nutzung von Maleinsäureimiden erhöht werden, die ebenfalls Absorption im Sichtbaren zeigen.^[94] Dieses Strukturmotiv ist jedoch nicht kompatibel mit einigen gängigen Reagenzien, wie z. B. Organometallverbindungen, Oxidationsmitteln, wässrigen Säuren und Basen oder Metallhydriden, so dass Maleinsäureimide kaum Verbreitung in photochromen Dithienylethenen gefunden haben.

Eine weitere Möglichkeit die Absorption eines Dithienylethens bathochrom zu verschieben ist die Erweiterung des aromatischen Systems durch zusätzliche (Hetero)aromaten, wie es z. B. von CHEN und XIE anhand von Oligothiophenen (Abb. 4.31) beschrieben ist.^[95]

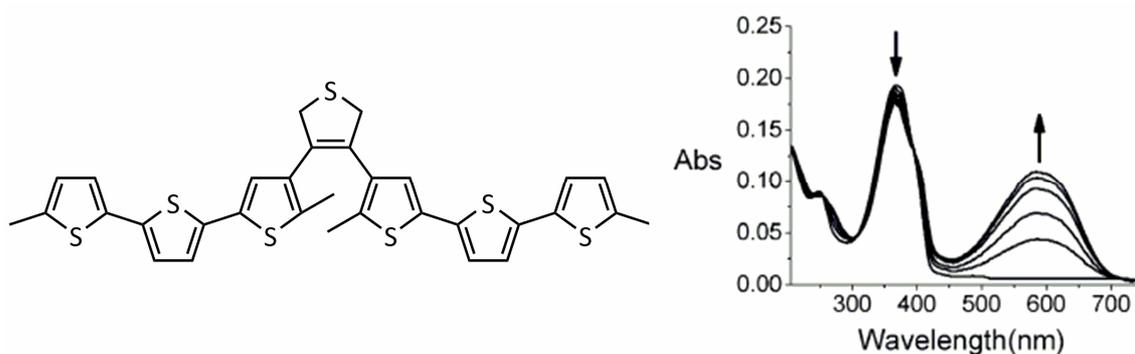


Abb. 4.31: Oligothiophene an der Peripherie des Dithienylethens bewirken eine Absorption im Sichtbaren.^[95]

Dabei wurde ein entsprechendes Iodderivat eines Dithienylethens durch Suzuki-Kupplung mit Thiophenboronsäuren erweitert. Das erhaltene Oligothiophen zeigt eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 365 nm, die bis über 400 nm reicht.

Zusätzlich sind Systeme mit gemischten Aromaten synthetisiert worden. Diese zeigten ebenfalls bathochrome Verschiebung, wenngleich etwas geringer, als die der Oligothiophene.^[96,97] Auch indem das konjugierte π -System der Thiophene durch Doppelbindungen erweitert wird bzw. indem Doppelbindungen als elektronische Verbindung zwischen Aromaten eingesetzt werden, kann die Absorption bathochrom verschoben werden. Die dabei erhaltenen styrol- bzw. stilbenartigen Strukturen zeigen ebenfalls Absorption im Sichtbaren, wie z. B. ein von LEHN *et al.* vorgestelltes *push-pull* System (Abb. 4.32) mit Malonsäuredinitril als Akzeptor und 1,3-Benzodithiol als Donor.^[70]

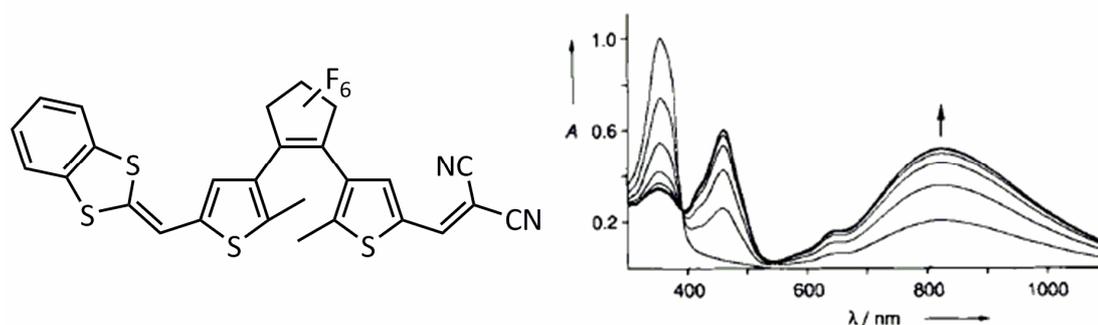


Abb. 4.32: *Push-pull* Photochrom nach LEHN *et al.*, die Cyanogruppen verschieben die Absorption bis an 400 nm heran.^[70]

Ein strukturell ähnliches System wurde von CHEN und ZENG beschrieben, bei dem die Konjugation jedoch über Stickstoff erweitert ist, was ebenfalls zu einer Absorption bei 400 nm führt (Abb. 4.33).^[98]

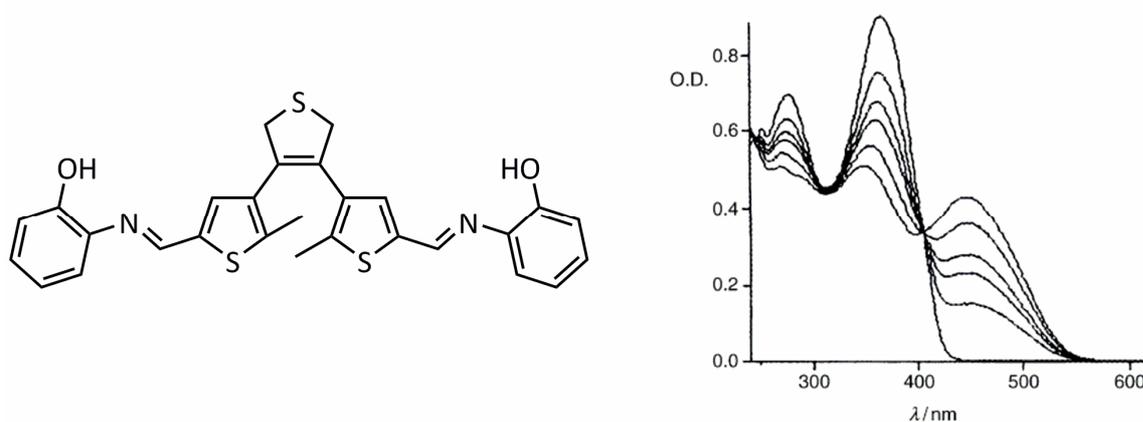


Abb. 4.33: Die Erweiterung des konjugierten π -Systems mit Heteroatomen, hier Stickstoff, kann die Absorption zu größeren Wellenlängen verschieben.^[98]

Durch die Substitution mit einem Heteroatom ist diese Verbindung als Komplex mit zweiwertigem Zink zusätzlich fluoreszierend.

Da sich die anfangs beschriebenen Dicyano- und Maleinsäureanhydrid-Systeme (Abb. 4.29) stabilitätsbedingt nicht für weitere Funktionalisierungen eignen, konzentrieren sich die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen zur bathochromen Verschiebung der Absorption auf die Erweiterung des konjugierten π -Systems durch die beiden zuletzt genannten Struktur motive: Direkte (biphenylartige) Verbindung von Aromaten und Verknüpfung aromatischer Systeme mittels Doppelbindungen (Stilbenartige).

4.2.2 Eigene Arbeiten zu Vis-Photoschaltern

Aus 1,2-Bis(6-iod-2-methyl-1-benzo[*b*]thiophen-3-yl)hexafluorcyclopenten (**1**)^[63] wurde ein photochromer Diester (**3**) synthetisiert (Abb. 4.34, s. Kap. 4.1.2.1). Obwohl diese Verbindung ein durch biphenylartige Strukturen erweitertes konjugiertes Doppelbindungssystem mit elektronenziehenden Substituenten besaß, zeigte sie keinerlei Absorption im Sichtbaren.

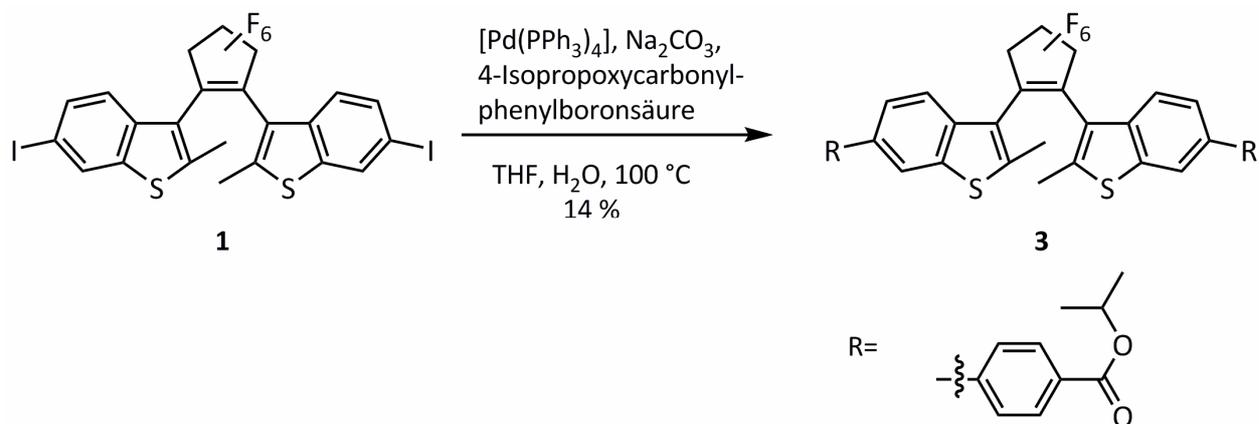


Abb. 4.34: Synthese des photochromen Diesters **3** durch Suzuki-Kupplung.

Das Absorptionsspektrum der offenen Form (schwarze Linie in Abb. 4.35) zeigte eher eine hypsochrome Verschiebung im Vergleich zu **1**. Dieses war wahrscheinlich auf eine ungünstige Verdrillung der Benzolringe gegeneinander zurückzuführen, dabei wurde die elektronische Konjugation unterbrochen. Die Verbindung war zwar wie erwartet photochrom, ließ sich aber nur mit 300 nm UV-Licht in die geschlossene Form (gestrichelte Linie) schalten. Dabei entstand eine neue Absorptionsbande im Vis-Bereich bei ca. 550 nm. Durch Bestrahlen der geschlossenen Form mit sichtbarem Licht, wurde das offene Isomer wieder hergestellt (rote Linie). Alle Spektren durchliefen einen isosbestischen Punkt bei ca. 320 nm was eine saubere

reversible Umwandlung ohne Abbauprozesse und Nebenreaktionen bestätigte.^[99] Die Absorptionsspektren legten allerdings nahe, dass sich biphenylartig erweiterte Photoschalter auf Basis von Benzo[*b*]thiophen trotz elektronenziehender Gruppen nicht zur Verwirklichung von Vis-Schaltern eigneten. Diese Erkenntnis wurde von IRIE selbst in einem persönlichen Gespräch bestätigt. Dieser empfahl auch die zu diesem Zeitpunkt bereits begonnene Verwendung von Thiophensystemen anstelle von Benzo[*b*]thiophenen.^[100] Daher wurden nachfolgend ausschließlich Thiophenphotoschalter untersucht.

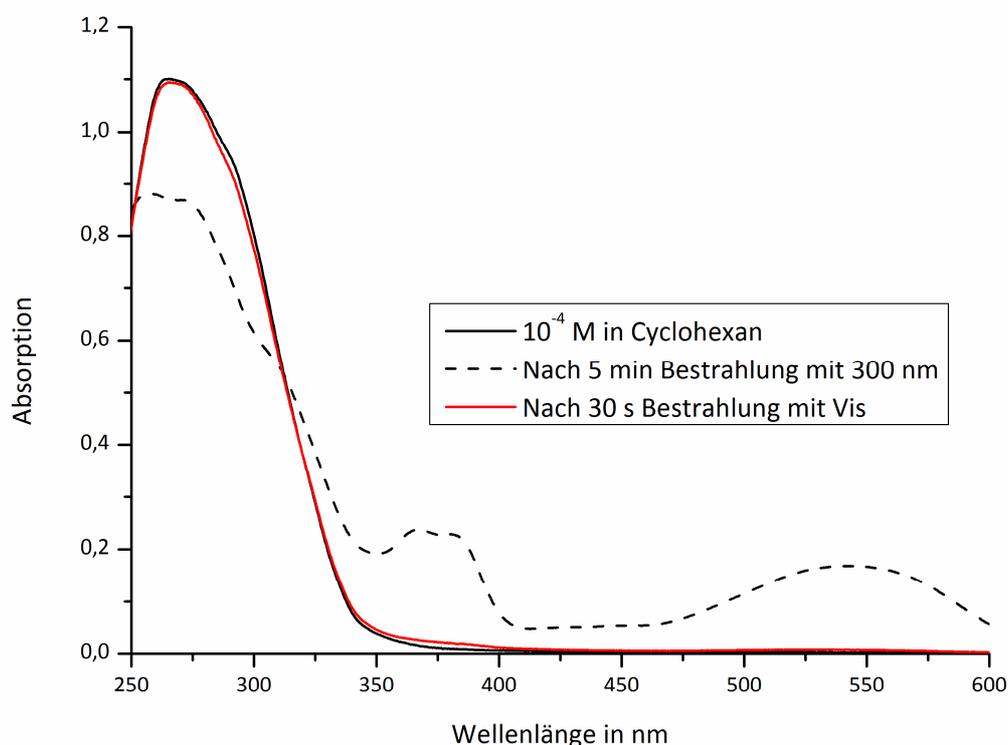


Abb. 4.35: UV/Vis-Spektren des Diesters **3** in Cyclohexan; durchgezogene Linien: offene Form vor und nach Bestrahlung mit UV- bzw. Vis-Licht, gestrichelte Linie: geschlossene Form nach UV-Bestrahlung.

Durch Suzuki-Kupplungen wurden die beiden strukturell ähnlichen Dithienylethene **11** und **12** dargestellt (Abb. 4.36, Details zur Synthese s. Kap. 4.1.2.1).

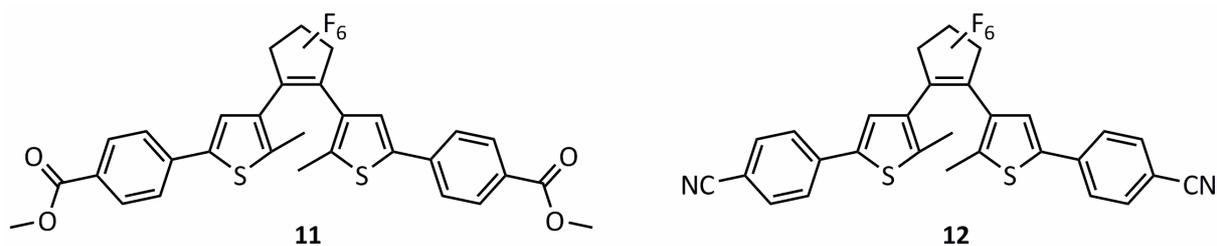


Abb. 4.36: Strukturformeln der Dithienylethene **11** und **12**.

Beide Verbindungen zeigten erwartungsgemäß P-Typ Photochromie in Lösung. In Abb. 4.37 ist der direkte Vergleich der Absorptionsbanden der offenen Formen von **11** und **12** mit **3** gezeigt. Das Benzo[*b*]thiophen **3** zeigte wie erwähnt so gut wie keine Absorption über 350 nm, im Vergleich war bei Thiophen **11** lediglich eine leichte bathochrome Verschiebung zu beobachten. Daraus ließ sich folgern, dass der Ersatz von Benzo[*b*]thiophen durch den Thiophenfünfring in diesem Beispiel kaum Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen hatte. Erst wenn die Estergruppen in **11** durch stärkere Akzeptoren, z. B. Nitrile, ersetzt wurden, verschob sich die Absorption signifikant. Verbindung **12** zeigte eine deutliche Absorption über 350 nm mit einer Schulter, die über 400 nm hinaus ging. **12** ließ sich jedoch nur mit UV Licht ($\lambda \leq 365$ nm) schalten und nicht mit 400 nm (Diode) oder 420 nm (Reaktor, s. Kap. 6.1 Allgemeine Arbeitsmethoden).

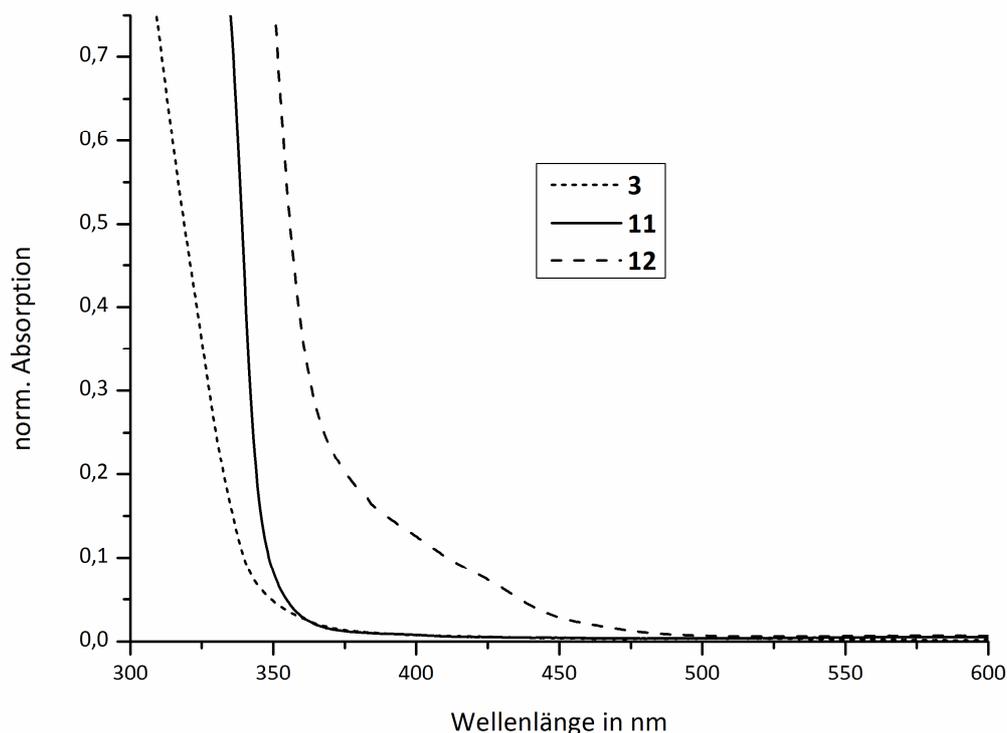


Abb. 4.37: Normierte Absorptionen der offenen Isomere der strukturell ähnlichen Diarylethene Benzo[*b*]thiophen **3**, Dimethylester **11** und Dinitril **12** jeweils in Cyclohexan.

Symmetrische Thiophen-Dithienylethene mit ausschließlich biphenylischen Strukturen schienen auf Grund dieser Ergebnisse nicht ohne weiteres für die Synthese von Photoschaltern mit

Absorption im Sichtbaren geeignet zu sein. Zwar konnte ALTENHÖNER zeigen,^[101] dass sich bei Dithienylperhydrocyclopenten durch die Einführung von Nitrogruppen in das zuletzt vorgestellte Strukturmotiv eine Schaltbarkeit mit Vis-Licht erreichen ließ, jedoch erlaubte diese funktionelle Gruppe keine direkte oder indirekte Anknüpfung an andere Moleküle und wurde dementsprechend hier nicht untersucht.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Diarylethene auf Basis von Indolen ebenfalls Absorptionen im sichtbaren Bereich des Spektrums zeigen.^[102] Es wurden daher einige asymmetrische Diarylethene synthetisiert, die einen Indolteil mit biphenylischen Thiopheneinheiten kombinieren (Abb. 4.38).

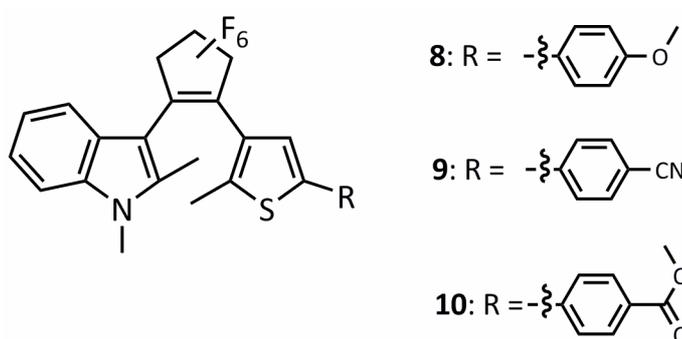


Abb. 4.38: Strukturformeln der asymmetrischen Indolphotoschalter **8**, **9** und **10**.

Die Synthese der Photoschalter **8**, **9** und **10** wurde bereits in Kap. 4.1.2.1 erläutert. Diese drei Verbindungen zeigten sehr ähnliche Absorptionsspektren und ließen sich wie erwartet reversibel photoschalten. Die Einführung des Indols bewirkte eine deutliche bathochrome Verschiebung in Bezug auf **3** und **11** (vgl. Abb. 4.37 und 4.39), allerdings reichten die UV-Absorptionsbanden lediglich bis an 375 nm heran, sodass eine Schaltung mit sichtbarem Licht nicht möglich war. Alle drei Indolschalter ließen sich folglich mit 350 nm schalten, nicht jedoch mit 400 nm. In Abb. 4.39 sind exemplarisch die Absorptionsspektren von **10** gezeigt, da dessen Absorption am nächsten an der 400 nm Marke lag, wenngleich nur um wenige Nanometer verglichen mit **9**. Interessanterweise war dies genau umgekehrt wie bei dem oben erwähnten Vergleich von **11** und **12**. Dort zeigte die Nitrilverbindung **12** die größte bathochrome Verschiebung, während es bei den Indolen der Methyl ester **10** war. Die Verbindung **10** hatte in der geschlossenen Form (schwarze Linie) ein Absorptionsmaximum bei 325 nm mit einer geringen Absorption bei 375 nm. Im Vergleich mit dem reinen Benzo[*b*]thiophen-Diisopropylester **3** (Abb. 4.35) war das Absorptionsmaximum um ca. 50 nm bathochrom verschoben. Durch Bestrahlen mit 350 nm konnte die ringgeschlossene Form (gestrichelte Linie)

gebildet werden. Diese zeigte zwei neue Absorptionsbanden im Vis-Bereich; eine kleinere um 425 nm und eine breite größere Bande um 600 nm. Durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht in die Bande bei 600 nm konnte das anfängliche Absorptionsspektrum wieder hergestellt werden (rote Linie).

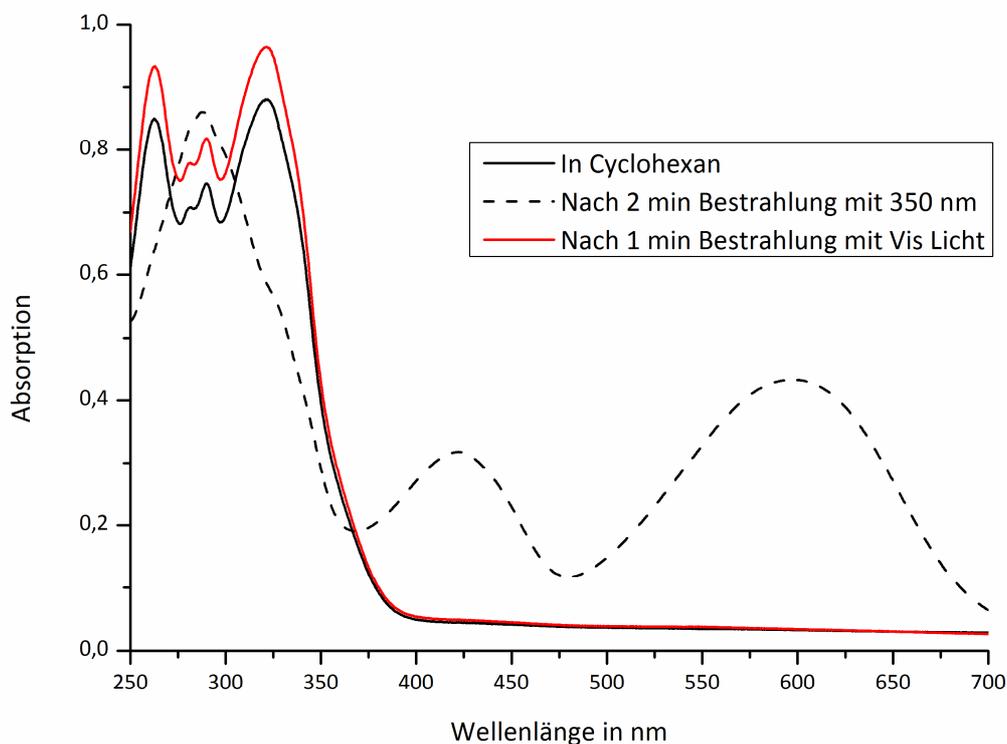


Abb. 4.39: Absorptionsspektren des Diesters **10**: in Cyclohexan (schwarz), nach 2 min Bestrahlung mit 350 nm (gestrichelt) und nach 1 min Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda \approx 600$ nm, rote Linie).

Da sowohl die symmetrischen Schalter **3**, **11** und **12**, als auch die asymmetrischen Systeme **8**, **9** und **10** nicht zu der gewünschten bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden ins Sichtbare führten, wurden keine weiteren Photoschalter mit direkt verbundenen aromatischen Einheiten erforscht. Die elektronische Konjugation in den beschriebenen Systemen war scheinbar nicht ausreichend für die angestrebten Vis-Schalter. Stattdessen bezogen sich nachfolgende Untersuchungen auf die schon in Kap. 4.2.1 diskutierte Erweiterung des konjugierten π -Systems mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

Für die Einführung der neuen Doppelbindungen in das Thiophengerüst wurde die in Kapitel 4.1.2.2 beschriebene PTK-Wittig-Reaktion angewendet. Damit wurden die drei in Abb. 4.40 gezeigten symmetrischen Dithienylethene **14**, **15** und **16** synthetisiert.^[74]

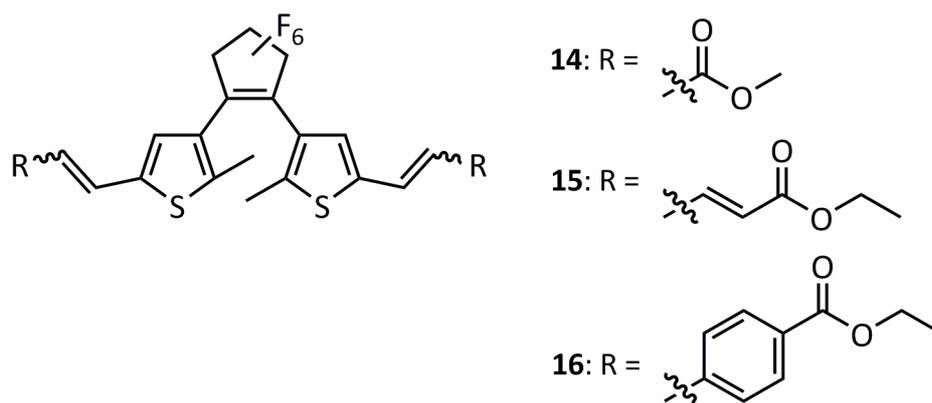


Abb. 4.40: Strukturformeln der synthetisierten Dithienylethene mit erweitertem π -System **14** - **16**.

Bei allen drei Verbindungen wurde das aromatische System der Thiophene durch Doppelbindungen erweitert, die mit elektronenziehenden Estergruppen konjugiert waren. Während es bei **14** nur eine Doppelbindung zwischen Thiophen und Ester war, hatte **15** zwei aufeinander folgende Doppelbindungen und **16** eine styrolartige Struktur. Im Vergleich mit dem nicht substituierten Dialdehyd **13** (s. Abb. 4.16) führte dies bei allen zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden in den offenen Isomeren (Abb. 4.41).

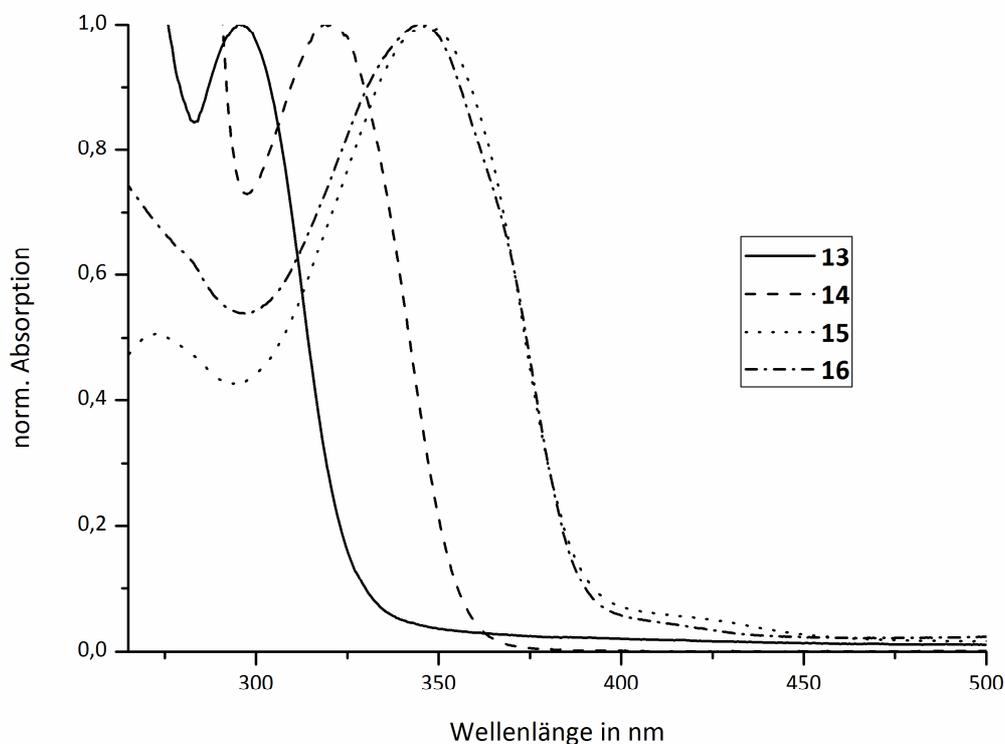


Abb. 4.41: Normierte UV/Vis-Absorptionsspektren der offenen Formen der Dithienylethene **13**–**16** in Dichlormethan.

Während der Dialdehyd **13** ein Maximum bei 295 nm hatte und kaum Absorption über 325 nm zeigte, reichte die Absorptionsbande des Esters **14** bis an 350 nm heran. Das Absorptionsmaximum war um 26 nm bathochrom verschoben (bzgl. **13**). Die Spektren von **15** und **16** mit noch stärker erweiterten π -Systemen zeigten relativ starke Absorption bis 380 nm und jeweils eine schwache Schulter bis jenseits von 400 nm. **15** hatte ein Absorptionsmaximum bei 347 nm (+ 52 nm bzgl. **13**) und **16** bei 345 nm (+ 50 nm bzgl. **13**). Dieses Verhalten spiegelte die erwartete Tendenz wieder, dass bei einer Erweiterung der konjugierten Doppelbindungssysteme die Anregungsenergie sinkt und die Absorption zu längeren Wellenlängen verschoben wird. Interessanterweise zeigten **15** und **16** fast identische Absorptionsspektren, so dass davon ausgegangen werden konnte, dass auch die elektronischen Eigenschaften ähnlich waren. Alle vier Verbindungen **13–16** waren wie erwartet photochrom; der Dialdehyd **13** ließ sich nur mit UV-Licht bis 325 nm in die geschlossene Form überführen, **14** konnte mit 350 nm Licht geschaltet werden, **15** und **16** konnten sogar mit 420 nm cyclisiert werden. Die Absorptionsspektren der geschlossenen Isomere sind in Abb. 4.42 gezeigt.

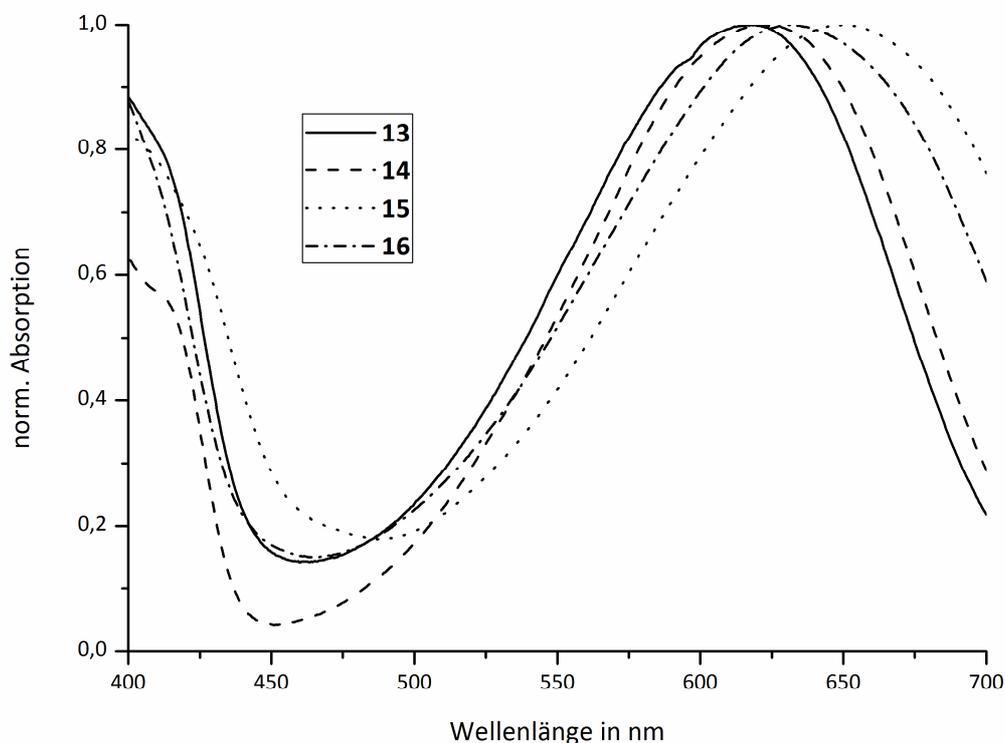


Abb. 4.42: UV/Vis-Absorptionsspektren der geschlossenen Formen der Dithienylethene **13–16** in Dichlormethan.

Auch bei den geschlossenen Formen ließ sich für die neu entstandenen Vis-Absorptionsbanden um 630 nm die gleiche Tendenz in der bathochromen Verschiebung erkennen, wie bei den UV-Banden der offenen Isomere, jedoch waren die absoluten Werte in Bezug auf das Maximum von **13** etwas geringer: **14**: + 3 nm, **15**: + 29 nm, **16**: + 11 nm. Durch Einstrahlen in diese Banden konnten die ursprünglichen offenen Isomere wieder erhalten werden (nicht gezeigt).

Wie bereits in Kap. 4.1.2.2 erwähnt, können die durch Wittig-Reaktion gebildeten Produkte in *E*- oder *Z*-Konfiguration vorliegen, diese lassen sich prinzipiell durch UV-Licht ineinander überführen. Durch gemeinsame Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis zusammen mit ALTENHÖNER an einem von ihm synthetisierten Dithienylethen mit fast der gleichen Struktur wie **14*** konnte durch NMR- und UV/Vis-Spektroskopie gezeigt werden, dass die *E*- zu *Z*- (*cis-trans*-) Isomerisierung bei der photochromen Ringschlussreaktion (Bestrahlung mit 350 nm für mehrere Minuten) nicht auftrat.^[74] Auch bei **14**, **15** und **16** konnten bei der routinemäßigen Aufnahme von Spektren keine störenden Einflüsse durch *E-Z*-Isomerisierung festgestellt werden. Theoretisch ist bei einem System wie **16** zwischen dem Heteroaromaten (Thiophen) und dem Benzolkern des Ethylesters in *Z*-Konfiguration bei Bestrahlung mit UV-Licht eine Cyclisierung wie beim Stilben denkbar (s. Kap. 2.2.1, Abb. 2.6), die bei Anwesenheit von Sauerstoff irreversibel sein sollte. Es wurden jedoch keinerlei Hinweise auf diese Nebenreaktion gefunden.

Durch basische Hydrolyse ließ sich der Ester **14** in die entsprechende Carbonsäure überführen, was die photochromen Eigenschaften und die UV/Vis-Spektren kaum beeinflusste (nicht gezeigt). Derivate von **15** und **16** sollten daher prinzipiell für Anwendungen als optische Schalter mit sichtbarem Licht geeignet sein.

Ebenfalls durch Wittig-Reaktion wurde der Bipyridylphotoschalter **17** dargestellt, durch Methylierung der Stickstoffe wurde daraus das Bispyridiniumderivat **18** erhalten (Abb. 4.43, Details zur Synthese finden sich in Kap. 4.1.2.2).

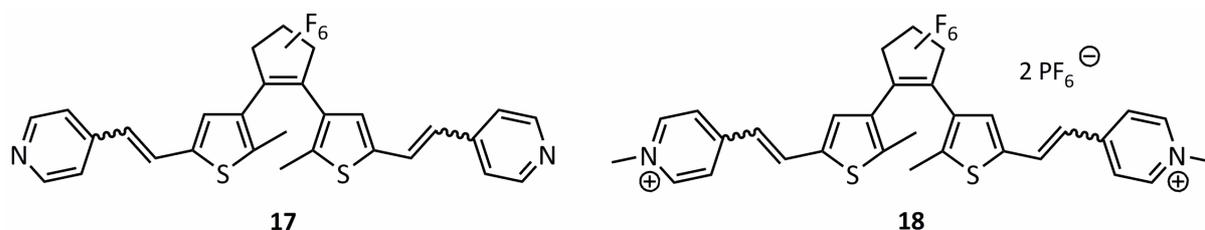


Abb. 4.43: Strukturen des Bipyridylschalters **17** und des *N*-methylierten Derivats **18**.

* Einziger Unterschied: Statt Perfluorocyclopenten bestand der zentrale Fünfring aus Perhydrocyclopenten.

Bei der Synthese fiel **17** als Gemisch dreier Doppelbindungsisomere (*E,E*-, *E,Z*- und *Z,Z*-Isomer) an, die chromatographisch nicht getrennt werden konnten. Bis auf die Verkomplizierung der NMR-Spektren wirkte sich dies jedoch nicht negativ aus und beeinflusste auch nicht das photochrome Verhalten, was durch Vergleich der ebenfalls synthetisierten reinen *E,E*-Verbindung bestätigt wurde. Die UV/Vis-Absorptionsspektren von **17** sind in Abb. 4.44 gezeigt.

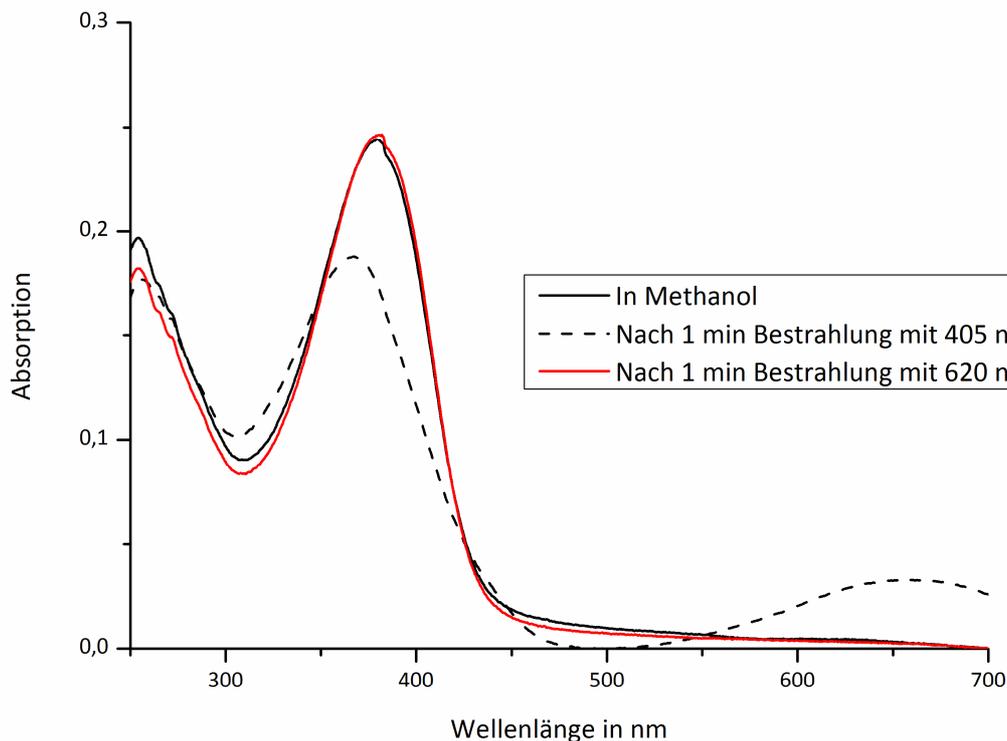


Abb. 4.44: Absorptionsspektren des Photoschalters **17** in Methanol.

Verbindung **17** besaß in der offenen Form (schwarze Linie) in Methanol ein Absorptionsmaximum bei 380 nm, was einer bathochromen Verschiebung von 85 nm bzgl. **13** entspricht. Diese Tatsache ließ sich sehr gut mit der bekannten elektronenziehenden Natur des elektronenarmen Pyridins erklären. Die Absorptionbande erstreckte sich bis 420 nm mit einer hohen Intensität bei 400 nm. Folglich ließ sich **17** mit sichtbarem Licht der Wellenlänge 405 nm in die geschlossene Form (gestrichelte Linie) überführen, die ihrerseits durch Bestrahlung mit 620 nm wieder entfärbt werden konnte (rote Linie). Die reversible Schaltung konnte mehrere Male ohne erkennbare Ermüdung durchgeführt werden. Photochrome Dithienylethene mit dem Strukturmotiv Pyridin-Doppelbindung-Thiophen sind zuvor in der Literatur noch nicht

beschrieben worden und könnten sich als wertvolle Grundkörper für die Synthese Vis-schaltbarer Verbindungen erweisen.

Durch Methylierung der beiden Pyridinstickstoffe wurde **17** in ein Dikation **18** überführt (Abb. 4.43). Ein Vergleich der Absorptionsspektren der offenen Formen von **17** und **18** (Abb. 4.45) zeigte, dass die Quaternisierung der Stickstoffatome die Absorption interessanterweise nicht weiter bathochrom verschob, sondern nahezu keinen Einfluss hatte. Die Lage der Absorptionsbanden der beiden Verbindungen war fast identisch. Dieses Verhalten stand im Kontrast zu einer von LEHN *et al.* veröffentlichten Verbindung. Die Autoren berichten über ein biphenylähnliches Pyridin Dithienylethen (Pyridin direkt am Thiophen gebunden), das bei *N*-Methylierung eine bathochrome Verschiebung von 52 nm zeigt.^[70]

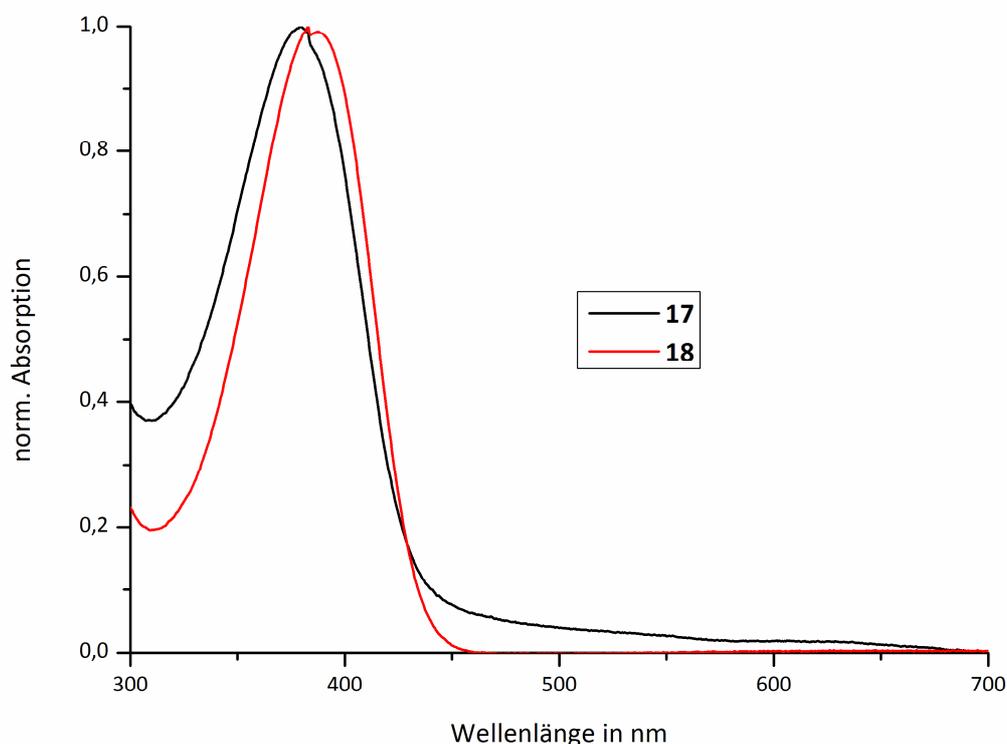


Abb. 4.45: Vergleich der Absorptionsspektren (offene Formen) der beiden ähnlichen Photoschalter **17** und **18** in Methanol.

Das Pyridiniumdithienylethen **18** ließ sich ebenso wie **17** mit Licht der Wellenlängen 405 nm (Ringschluss) und 620 nm (Öffnung) reversibel schalten, war im Unterschied zu diesem jedoch fluoreszierend, was in der stilbazoliumartigen Struktur begründet war.^[103] Die weiteren spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindung werden in Kap. 4.3.2.1 besprochen.

4.2.3 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten symmetrischen (**3**, **11**, **12**) und asymmetrischen (Indol)thienylethene (**8**, **9**, **10**) mit biphenylartig verknüpften (Hetero)aromaten eigneten sich nicht als Grundlage für Vis-Photoschalter, da sie nicht die geforderten Absorptionseigenschaften aufwiesen. Zwar waren alle dargestellten Verbindungen erwartungsgemäß photochrom und auch die Absorption der Photoschalter konnte durch die gezeigten Erweiterungen der Molekülgerüste bathochrom verschoben werden, allerdings konnte der UV-Bereich dabei nicht verlassen werden. Deswegen und weil die zu Grunde liegende Suzuki-Reaktion einige Nachteile aufwies (Kap. 4.1.2.1) wurde diese Gruppe von Photoschaltern als ungeeignet für die angestrebten Anwendungen betrachtet und nicht weiter untersucht.

Durch Erweiterung des elektronischen Systems von Dithienylethenen über Doppelbindungen mit elektronenziehenden Substituenten wie Nitrilen, Estern und Pyridin bzw. Pyridinium ließ sich die normalerweise im UV liegende Absorptionsbande, die für die photochrome Reaktion essentiell ist, bis in den sichtbaren Bereich des Spektrums ($\lambda \geq 400$ nm) verschieben. Die Größe der bathochromen Verschiebung war dabei von der Länge der konjugierten π -Systeme als auch von der Beschaffenheit der Substituenten abhängig. Es konnte kein störender Einfluss in Hinblick auf *cis-trans*-Isomerisierung festgestellt werden. Die dargestellten reversibel schaltbaren Verbindungen **14–18** stellen eine gute Grundlage für zukünftige Untersuchungen dar. Überdies konnten alle Verbindung relativ einfach durch die in Kapitel 4.1.2.2 vorgestellte PTK-Wittig-Reaktion dargestellt werden.

4.3 Photoschaltbare Fluorophore auf Basis von Dithienylethenen

Photoschaltbare Fluorophore, z. B. Konjugate aus photochromen Einheiten und Fluoreszenzfarbstoffen, spielen wie in Kap. 2.3.2 beschrieben eine wichtige Rolle in der Auflösungserhöhung für die Fluoreszenz-Mikroskopie. Auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften (s. Kap. 2.2.1) sind Dithienylethene als photochrome Bausteine besonders gut geeignet. In diesem Kapitel werden zunächst einige neuere literaturbekannte photoschaltbare Fluorophore auf Basis von Dithienylethenen und anschließend die selbst entwickelten Konjugate diskutiert.

4.3.1 Bisheriger Kenntnisstand

Von IRIE *et al.* wurde kürzlich die achtstufige Synthese eines Dithienylethen-Perylenbisimid-Konjugats beschrieben (Abb. 4.46).^[27] Diese Verbindung ist ein seltenes Beispiel für ein Dithienylethen mit negativer Photochromie (s. Kap. 2.1.1 und 2.2.1). Die Ringschlussreaktion wird durch Vis-Licht (445 nm) ausgelöst, eine breite Bande bei 360 nm entsteht im Absorptionsspektrum; die Öffnung des Dithienylethens kann durch Einstrahlen mit 365 nm UV-Licht in diese Bande erfolgen.

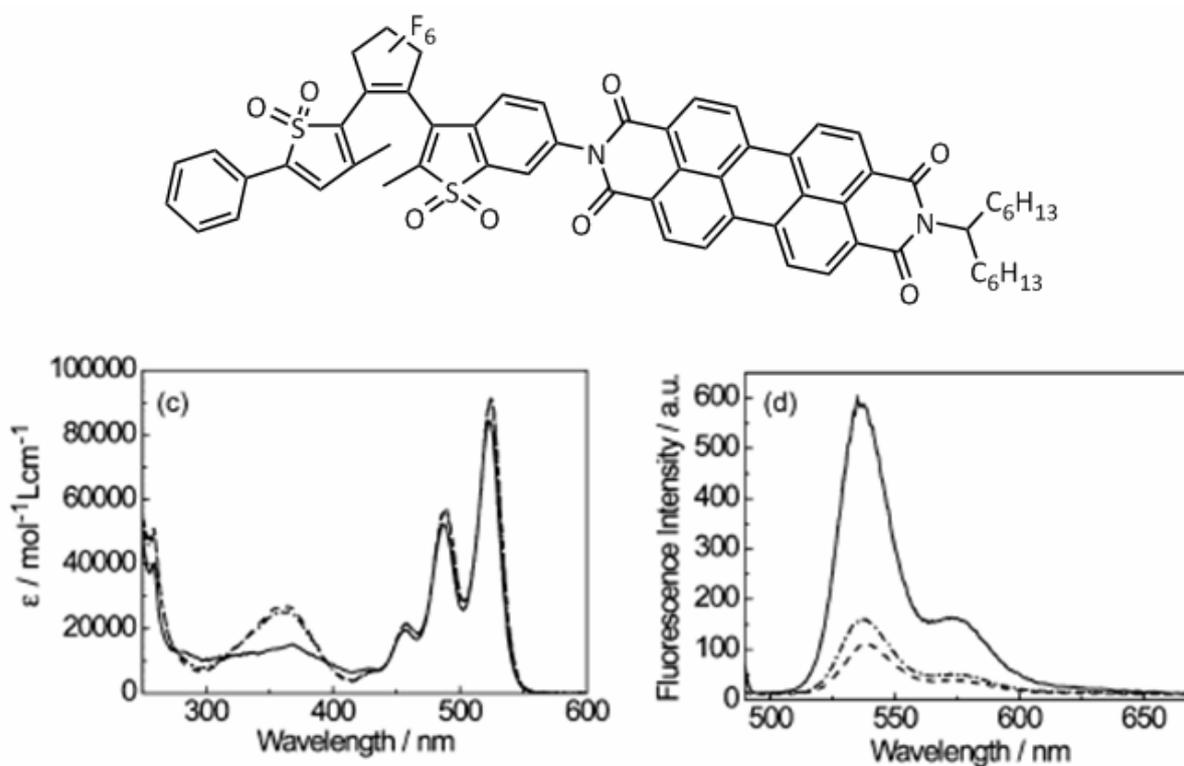


Abb. 4.46: Oben: Konjugat aus einem Dithienylethen und einem Perylen nach IRIE, unten: Absorptionsspektren (links) und Emissionsspektren (rechts) der offenen Form (durchgezogene Linien) und der geschlossenen Form (gestrichelte Linien) in Dioxan/Methanol.^[27]

Die Fluoreszenz des Perylenteils dieser Verbindung lässt sich durch Bestrahlung mit 445 nm Licht (Ringschluss) bis auf ungefähr 25 % des anfänglichen Wertes verringern. Bei erneuter Bestrahlung mit 365 nm Licht (Ringöffnung) wird die Fluoreszenz wieder hergestellt. Die Autoren berichten, dass es sich bei dem Mechanismus der Fluoreszenzlöschung um PET (s. Kap. 2.3.1) handelte.

Die Arbeitsgruppe um Yi berichtet von einem multiadressierbaren Konjugat aus Dithienylethen und Terpyridin (Abb. 4.47).^[104] Die in der Abb. 4.47 **A** genannte offene Form des Konjugats zeigt bei Anregung mit 330 nm Licht eine starke Fluoreszenz bei 440 nm. Durch Bestrahlung mit 365 nm Licht (Ringschluss) wird **B** gebildet und die Fluoreszenz wird effektiv zu 95 % gelöscht; durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 549 nm wird dies rückgängig gemacht. In Gegenwart von Zink(II)ionen bildet **A** einen Zink-Komplex **A-Zn**, der ebenfalls nicht fluoresziert. Die Fluoreszenz lässt sich durch Entfernen des Zinks mittels EDTA wiederherstellen. Damit ist **A** ein doppelt (chemisch und durch Licht) kontrollierbarer Fluoreszenzschalter. Mit diesem Schalter konnten die beschriebenen Experimente zur Löschung der Fluoreszenz auch im Cytoplasma lebender Zellen wiederholt werden. Der Schalter **A** zeigt eine geringe Cytotoxizität und es konnte damit die Aufnahme von Zink(II)ionen und auch Kupfer(II)ionen von außen in die Zelle durch Fluoreszenzmikroskopie visualisiert werden.

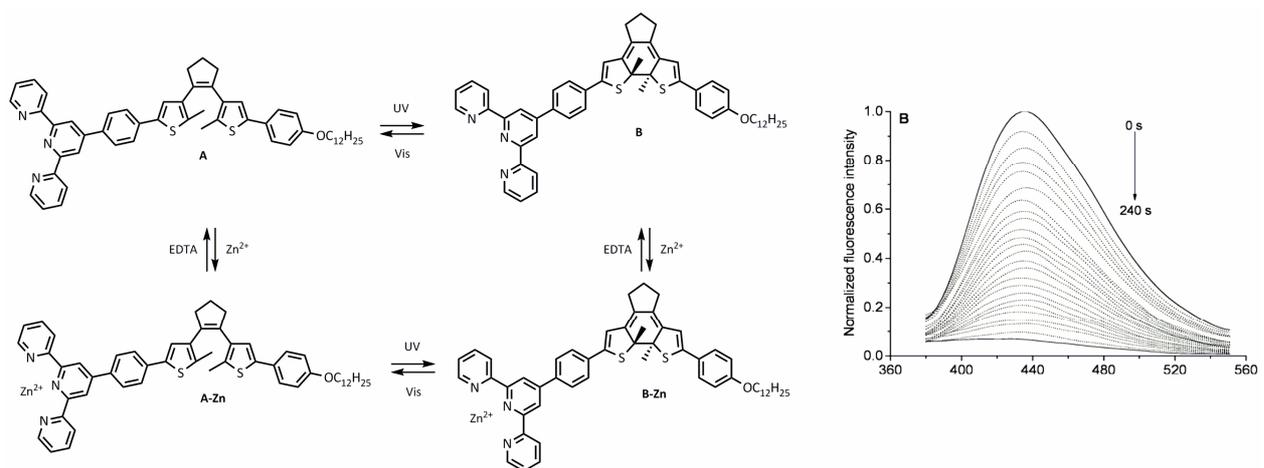


Abb. 4.47: Links: Fluoreszenzschalter nach Yi; die Emission kann sowohl durch UV-/Vis-Licht, als auch durch Zink(II)/EDTA reversibel gelöscht werden. Rechts: Abnahme der Emission beim Ringschluss (**A** → **B**).^[104]

Ein ebenfalls zweifach kontrollierbarer Fluoreszenzschalter wurde von Li *et al.* auf Basis eines Dithienylethens mit zwei Rhodaminen synthetisiert (Abb. 4.48).^[105] Die offene Form (**C** in Abb. 4.48) zeigt bei Anregung mit 530 nm Fluoreszenz bei 581 nm. Durch Schalten des Dithienylethens in die geschlossene Form (**D**) mit UV-Licht der Wellenlänge 312 nm wird die Emission zu 65 % gelöscht und durch Bestrahlen mit sichtbarem Licht ($\lambda > 400$ nm) wird sie wieder hergestellt. Die Autoren vermuten, dass es sich dabei um einen RET-Mechanismus (s. Kap. 2.3.1) handelt. Die Fluoreszenz lässt sich ebenfalls durch Zusatz von Triethylamin löschen, dabei werden die Rhodamine durch Deprotonierung in nicht-fluoreszente Spirolactame (**E** in

Abb. 4.48) umgewandelt. Bei Zugabe von Trifluoressigsäure werden die Lactamringe wieder geöffnet und die Fluoreszenz wieder hergestellt. Die Autoren bezeichnen dieses Konjugat als integrierten digitalen Schaltkreis mit drei externen Eingabesignalen (UV, Vis, pH) und einem Ausgabesignal (Emission), als molekulares Äquivalent eines Logikgatters.

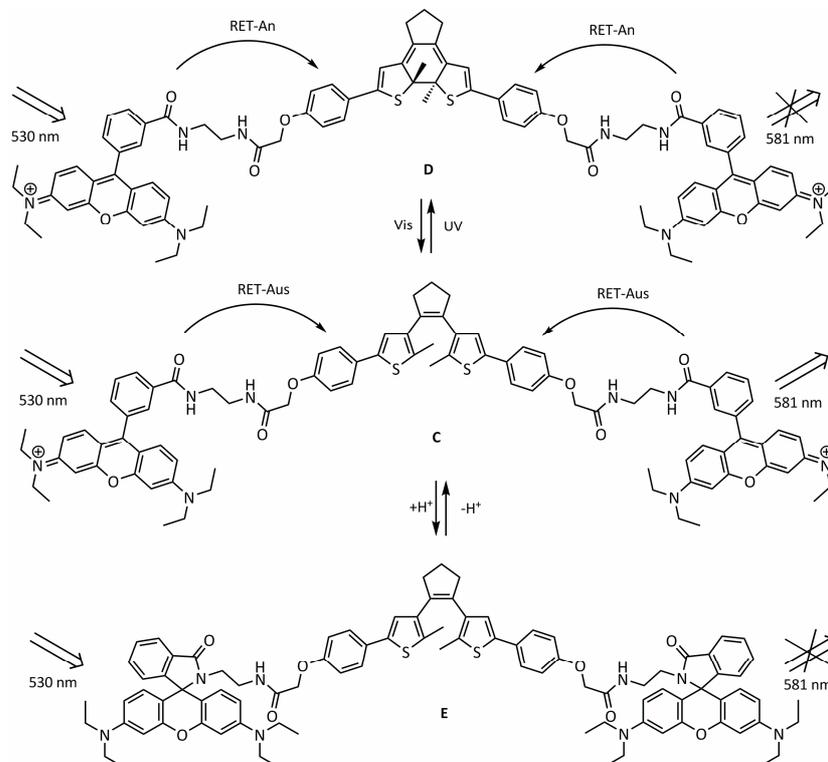


Abb. 4.48: Fluoreszenzschalter nach Li; die Fluoreszenz lässt sich entweder durch Licht oder durch den pH-Wert modulieren.^[105]

Die obigen Beispiele zeigen, dass Dithienylethene verschiedene molekulare Fluorophore tolerieren und auch nicht auf einen einzigen Mechanismus zur Fluoreszenzlöschung beschränkt sind. Die Möglichkeiten sind vielfältig, so dass sich aus der Literatur keine generelle Strategie zum Aufbau fluorophorer Dithienylethene ableiten lässt.

4.3.2 Eigene Arbeiten zu Fluoreszenzphotoschaltern

Im Folgenden werden die selbst durchgeführten Untersuchungen zu photoschaltbaren Fluorophoren in Polymerfilmen (Kap. 4.3.2.1) und in Lösung (Kap. 4.3.2.2) diskutiert. Dabei wird in erster Linie die grundsätzliche Eignung dieser Systeme zur Fluoreszenzmodulation von außen mittels Licht untersucht. Des Weiteren wird die Einsatzmöglichkeit ausgewählter Systeme für RESOLFT-Mikroskopie diskutiert.

4.3.2.1 Fluoreszenzschalten im Polymer

Basierend auf einem nicht-kovalenten System aus dem in Kapitel 4.2.2 bereits vorgestellten photochromen Dithienylethen **16** (Abb. 4.40) und dem Fluoreszenzfarbstoff ATTO 594® (ein Rhodaminderivat dessen Struktur geheim gehalten wird) wurde die Fluoreszenzmodulation des Fluorophors auf Einzelmolekülebene in Polymethylmethacrylat (PMMA)-Filmen untersucht.

Das ATTO 594 Fluorophor zeichnet sich durch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute und große Photostabilität aus und ermöglicht dadurch lange Bestrahlungszeiten ohne Einbußen, etwa durch Photozersetzung. Es zeigt bei Anregung mit sichtbarem Licht eine starke Fluoreszenz bei ca. 650 nm.^[106] Bei dieser Wellenlänge besitzt das Dithienylethen **16** nur in der geschlossenen Form eine starke Absorption (Abb. 4.41 und 4.42, Kap. 4.2.2)^[74] und sollte auf Grund der guten Überlappung dieser Bande mit der Emission des ATTO 594 in der Lage sein, die Emission des Fluorophors durch RET zu löschen (s. Kap. 2.3.1).

Der Farbstoff und das Dithienylethen wurden in einer ges. Lösung von PMMA in Chloroform gelöst und via *spin coating* als dünne Schicht (ca. 150 nm) auf einen Glasträger aufgebracht und mit einem Weitfeldmikroskop untersucht (Abb. 4.49 a).

Im Unterschied zur konfokalen Mikroskopie, bei der die Probe durch einen sehr kleinen Fokus bewegt wird (das Beobachtungsvolumen liegt typischerweise im Bereich von wenigen Femtolitern), was relativ lange dauert, wird die Probe bei der Weitfeld-Mikroskopie großflächig und gleichmäßig ausgeleuchtet. Dabei wurde die Technik der totalen internen Reflexion (TIR) angewandt, um störendes Streulicht zu minimieren. Der Lichtstrahl wird nicht transmittiert, sondern, weil er in einem Winkel auf die Probe trifft, durch den Brechungsindexsprung an der Grenzfläche zwischen Deckglas und Probe vollständig reflektiert. Über der Probe entsteht ein sog. evaneszentes Feld, dessen Intensität exponentiell mit dem Abstand zur Grenzfläche absinkt. Die Möglichkeit, Fluorophore in diesem Feld anzuregen, besteht nur für geringe Abstände zum Objektträger (bis ca. 200 nm). Dadurch lässt sich das Streulicht stark reduzieren und ein gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis erhalten. Das Fluoreszenzlicht der ATTO-Farbstoffe wurde mittels einer CCD-Kamera aufgenommen (in Abb. 4.49 entsprechend von oben).^[107]

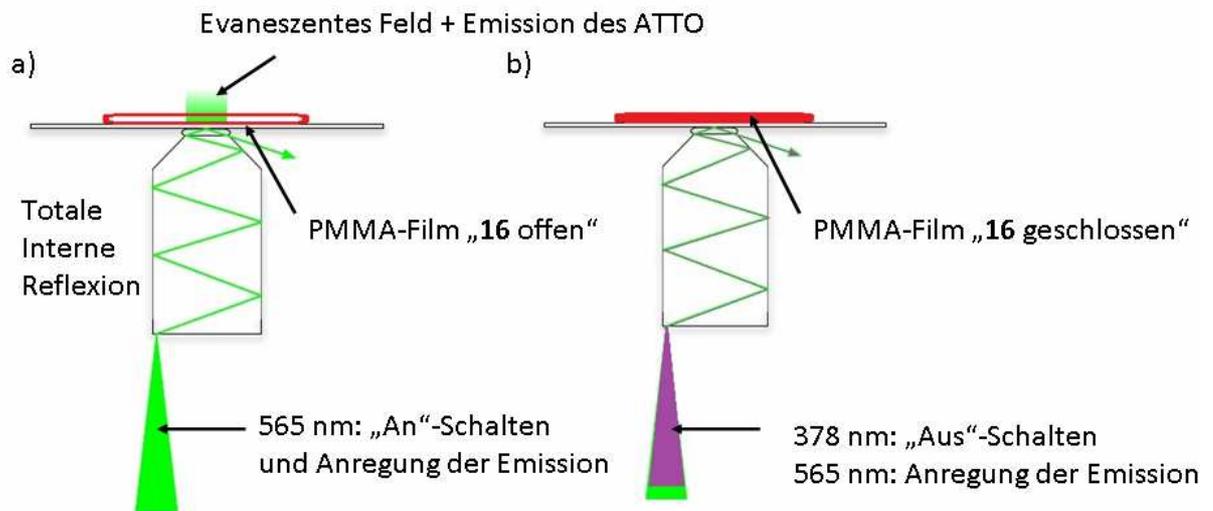


Abb. 4.49: Schematische Darstellung des TIR-Aufbaus. a) Die Probe wird mit 565 nm Licht (grün) zur Fluoreszenz angeregt und die Dithienylethene werden in die offene Form geschaltet. b) Durch Einkoppeln von UV-Licht (violett) werden die Dithienylethene in die geschlossene Form überführt.

Auf Grund der sehr geringen Schichtdicken der PMMA-Filme waren Reabsorptionsphänomene (Kap. 2.3.1) auszuschließen, wie in Zusammenarbeit mit Kai Altenhöner gezeigt werden konnte.^[101] Durch UV/Vis-Absorptionsmessungen der mit UV-Licht bestrahlten PMMA-Filme wurde bestätigt, dass die optische Dichte der geschlossenen Form so gering war, dass damit eine Löschung der Fluoreszenz durch triviale Absorption entlang der optischen Achse zu vernachlässigen war.^[42]

Erste Versuche wurden mit reinem ATTO 594 in PMMA durchgeführt. Eine verdünnte Lösung (10^{-9} M in Chloroform) wurde mittels *spin coating* auf einen Objektträger aufgebracht und mit dem TIR-Aufbau untersucht. Über die Konzentration der Farbstoffe im Polymer konnte keine Aussage getroffen werden, denn bei der Präparation wurde das Lösungsmittel verdampft und die Verhältnisse der beiden Komponenten zueinander im Film ließen sich nicht bestimmen. In Abb. 4.50 ist das von der CCD-Kamera aufgezeichnete Bild gezeigt. Die blassen Punkte stellten einzelne ATTO-Moleküle dar, während die helleren Stellen mehreren eng beieinander liegenden Farbstoffmolekülen zugeordnet wurden. Beim Verändern des Fokus konnte nur eine Schicht mit Fluorophoren entdeckt werden, was bedeutete, dass sich die ATTO-Moleküle nebeneinander, aber nicht übereinander anordneten. Auch nach mehreren Minuten Bestrahlung dieser Probe mit Licht der Wellenlänge 378 nm verblassten die einzelnen Punkte nicht, was die Stabilität des Fluorophors unter diesen Bedingungen verdeutlichte (nicht gezeigt).

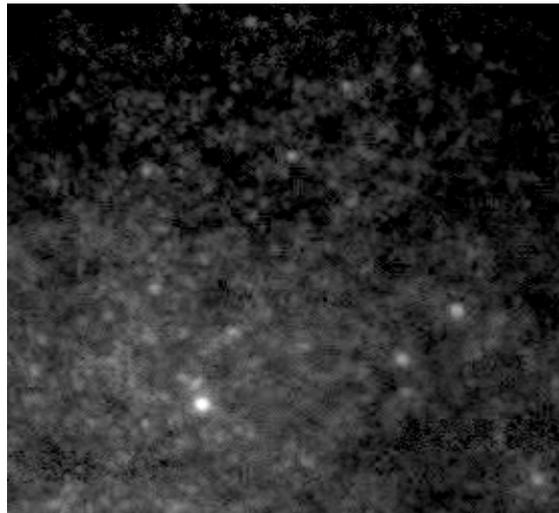


Abb. 4.50: Fluoreszenzaufnahme eines PMMA-Films von ATTO 594 bei Anregung mit 565 nm im TIR-Mikroskop.

Nach den erfolgreichen Vorversuchen wurden weitere Proben unter Zusatz von Dithienylethen **16** präpariert, das Verhältnis von Farbstoff zu Photoschalter wurde dabei in der Reihe 1:10, 1:100 und 1:1000 variiert. Es stellte sich heraus, dass nur bei letzterem Verhältnis eine Modulation der Fluoreszenz beobachtet werden konnte (s. Abb. 4.51). Die Abbildung zeigt vier Aufnahmen einer Probe bei unterschiedlicher Bestrahlung. Auch bei dieser Probe wurde nur eine Schicht Farbstoffmoleküle gefunden. Die einzelnen ATTO-Moleküle wurden während des gesamten Experiments mittels 565 nm Laserlicht zur Fluoreszenz angeregt (a). In b wurde zusätzlich mit UV Licht (378 nm) eingestrahlt, worauf der Photoschalter in die geschlossene Form überführt wurde und die Emission des Fluorophors effizient löscht. Die Intensität des UV-Lichts wurde etwa doppelt so hoch gewählt, wie die des Anregungslichts, um den Aus-Zustand zu sättigen. Die Löschung der Emission war ein sehr schneller Prozess und geschah augenblicklich nach der Einkopplung des UV-Lichts. Wurde das UV Licht ausgeschaltet, kehrte der Photoschalter ebenso schnell durch das 568 nm Licht wieder in die offene Form zurück und die Fluoreszenz des ATTO 594 wurde wieder hergestellt (c). In d wurde der Photoschalter nochmals mit UV-Licht „zu“ geschaltet, die Fluoreszenz erlosch abermals sofort. Dieser Vorgang konnte mehrmals wiederholt werden, allerdings kam es nach mehreren Zyklen zu leichten Abbauprozessen, was sich in einer schwachen Abnahme der ATTO 594 Fluoreszenz bemerkbar machte.

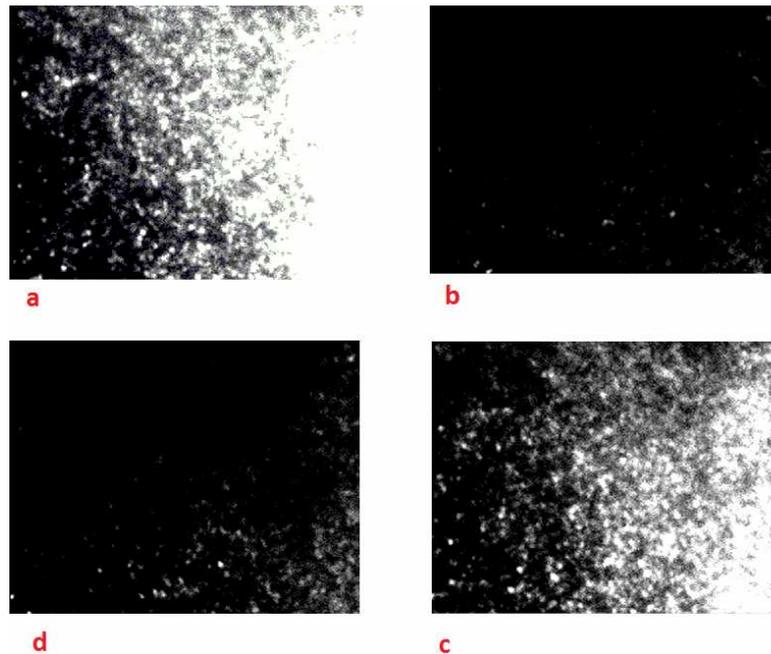


Abb. 4.51: Einzelmolekülaufnahmen von PMMA-Filmen einer 1:1000 Mischung von Atto 594 und Photoschalter **16**. Ein heller Punkt entspricht etwa einem fluoreszierenden Farbstoffmolekül ($\lambda_{\text{ex}} = 565 \text{ nm}$). Von a nach b und c nach d: Löschen der Atto Fluoreszenz durch Photoschalten von **16** mit UV-Licht (378 nm). Von b nach c: Wiederherstellen der Fluoreszenz durch Öffnung des Photoschalters (UV Licht aus).

Beim Mechanismus der Fluoreszenzlöschung musste davon ausgegangen werden, dass es sich nicht um Reabsorption der Emission durch den Photoschalter handelte (s. oben), sondern um einen strahlungslosen Prozess wie RET oder PET. Allerdings erschien ein Elektronentransfer vom bereits kationischen Rhodamin ATTO 594 sehr unwahrscheinlich zu sein, so dass es sich wohl eher um Resonanz Energie Transfer handelte. Die beobachtete starke Konzentrationsabhängigkeit der Messungen ließe sich unter der Annahme erklären, dass bei den Konzentrationsverhältnissen 1:10 und 1:100 der mittlere Abstand zwischen Photoschalter und Fluorophor zu groß für einen effizienten strahlungslosen Energieübertrag war. Erst bei einem Verhältnis von 1:1000 war jedes Farbstoffmolekül nah genug an den Photoschaltern, damit es zu einer effektiven Aufnahme der Energie kommen konnte. Dieser Umstand machte ein solches System für praktische Anwendungen nur eingeschränkt geeignet, zeigt aber die allgemeine Durchführbarkeit des Prinzips. Zukünftige Experimente sollten daher auf die Untersuchung kovalenter Konjugate in PMMA-Filmen ausgelegt sein. Im Laufe der vorgestellten Arbeiten wurde von RAYMO *et al.* ein Artikel zu ähnlichen Experimenten mit kovalenten Systemen veröffentlicht.^[108]

4.3.2.2 Kovalente Systeme in Lösung

Anmerkung: Um die in Kap. 2.3.1 erwähnte intermolekulare Reabsorption weitestgehend zu vermeiden, wurden alle fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen in verdünnten Lösungen (10^{-5} - 10^{-7} M) durchgeführt.^[42]

Cumarine sind schon lange bekannte organische Fluorophore und werden oft als Laserfarbstoffe eingesetzt,^[109] sie finden auch Verwendung als Zusätze in Parfum, Kosmetika, Medikamenten und Agrochemikalien.^[110] Sie sind vergleichsweise einfach durch die Pechmann-Kondensation zu erhalten und lassen sich gut funktionalisieren.^[111] Ein kovalentes Konjugat **19** (Abb. 4.52) aus zwei Cumarinfluorophoren und einem Dithienylethen wurde nach der in Kap. 4.1.2.2 beschriebenen PTK-Wittig-Methode^[74] synthetisiert.

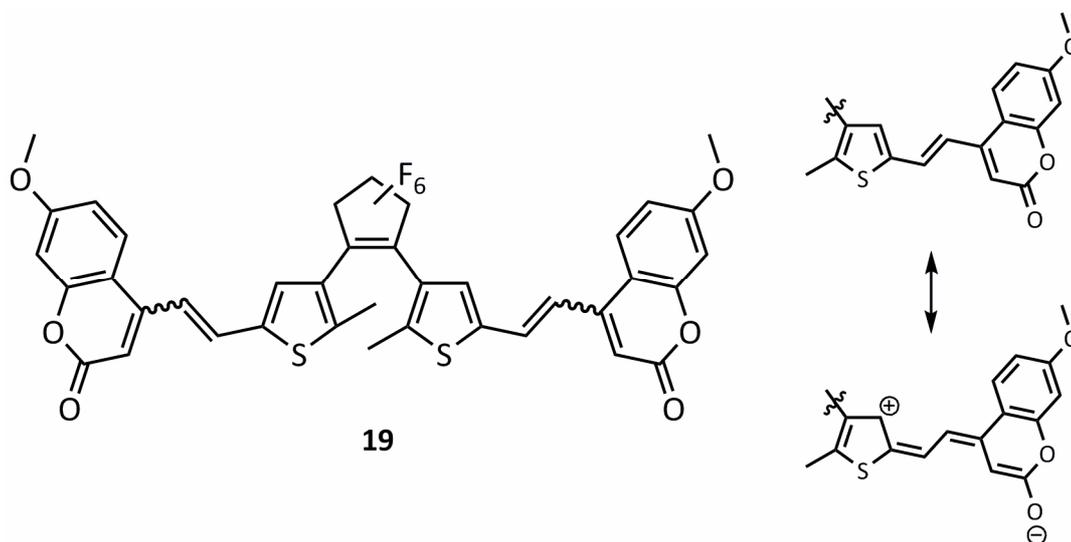


Abb. 4.52: Struktur des fluoreszierenden Dithienylethens **19**. Rechts unten ist eine denkbare mesomere Grenzformel gezeigt, bei der die Beweglichkeit des Cumarins eingeschränkt ist.

Die Absorptionsspektren von **19** (Abb. 4.53 unten links) gaben das erwartete photochrome Verhalten wieder; bei Bestrahlen der offenen Form (durchgezogene Linie) mit UV-Licht (300 nm bis 350 nm) entstand im sichtbaren Bereich des Spektrums eine breite Absorptionsbande um 620 nm (gestrichelte Linie), die bei Bestrahlen mit 620 nm Licht wieder verschwand (nicht dargestellt). Die Emission des Konjugats besaß dagegen nicht das erhoffte photoschaltbare Verhalten. Zwar zeigte eine Lösung der offenen Form von **19** bei Anregung mit 340 nm eine gewisse Fluoreszenz (Spektren oben in Abb. 4.53, schwarze Linie), diese konnte durch Bestrahlen mit 350 nm Licht jedoch nur geringfügig gelöscht werden, obwohl die Lösung selbst blau wurde, was die erfolgte Ringschlussreaktion belegte (gestrichelte und rote Linie, kleines

Bild in Abb. 4.53). Dies bedeutete, dass **19** in seiner geschlossenen Form die Fluoreszenz der Cumarine nicht oder nur zu sehr geringem Anteil beeinflusste.

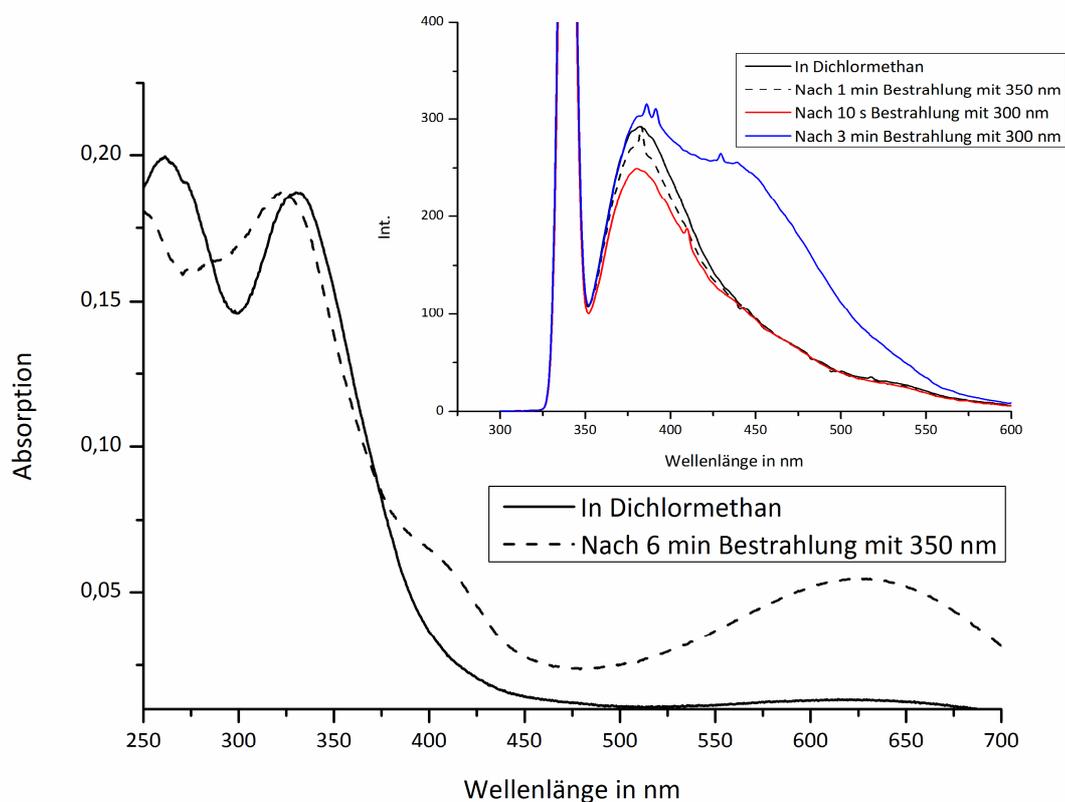


Abb. 4.53: Großes Bild: Absorptionsspektren des Konjugats **19** vor und nach Bestrahlung mit 350 nm, aufgenommen in Dichlormethan. Kleines Bild: Änderung der Emissionsspektren von **19** in Dichlormethan bei Bestrahlung mit 350 nm und 300 nm.

Der Grund für dieses unerwartete Verhalten war nicht klar, es kamen aber je nach Mechanismus der Fluoreszenzlöschung mehrere Ursachen (z. B. Molekülgeometrie, Orientierung, Distanz zwischen Donor und Akzeptor, spektrale Überlappung, vgl. Kap. 2.3.1) in Frage. Eventuell lag der Grund in einer eingeschränkten Drehbarkeit der Cumarineinheiten. Der möglicherweise dafür verantwortliche partielle Doppelbindungscharakter der Einfachbindungen auf Grund von Delokalisation der Elektronen und die damit verbundene planare Geometrie sind durch eine mesomere Grenzformel in Abb. 4.52 veranschaulicht. Es lagen jedoch keine experimentellen Beweise für diese Vermutung vor.

Die Fluoreszenz von **19** stieg bei weiterer Bestrahlung mit energiereicherem UV-Licht (300 nm) für drei Minuten über die Anfangsintensität hinaus an (blaue Linie, kleines Bild in Abb. 4.53), im langwelligen Bereich der Emission kam es zur Ausbildung einer Schulter. Es musste davon ausgegangen werden dass die relativ lange Bestrahlung mit dem energiereichen 300 nm UV-Licht

zur Zerstörung der Verbindung führte. Eventuell wurden Bindungen zwischen Dithienylethen und Fluorophor gebrochen und somit fluoreszierende Fragmente freigesetzt, was den Anstieg der Fluoreszenz über den ursprünglichen Wert hinaus und die Schulter erklären könnte. Aufgrund der ohnehin schlechten Fluoreszenzmodulation wurden die Experimente nicht in entgaster Lösung wiederholt.

Da sich **19** nicht als Fluoreszenzschalter eignete, stellte sich die Frage, ob andere Systeme auf Basis von Dithienylethenen und Cumarinen als photoschaltbare Fluorophore geeignet waren und ob eine Erhöhung der Flexibilität zwischen Donor und Akzeptor eine Rolle spielte. In der Literatur konnten erste Hinweise in einer Veröffentlichung von Yi *et al.* gefunden werden.^[112] Die Autoren haben ein relativ flexibles Dithienylethen-Cumarin-Konjugat hergestellt und beschreiben eine ca. 50 %ige Fluoreszenzmodulation, die jedoch nicht näher untersucht wurde. Es gab auch einige Belege zur Fluoreszenzlöschung von nicht-kovalenten Mischungen von Photoschaltern und Cumarinen, z. B. eine Arbeit über Fulgide von HELL *et al.*^[42] Um diese Frage mit eigenen Verbindungen zu beantworten wurde durch die in Kap. 4.1.2.3 vorgestellte kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition das kovalente Konjugat **34** (Abb. 4.54) synthetisiert.^[82]

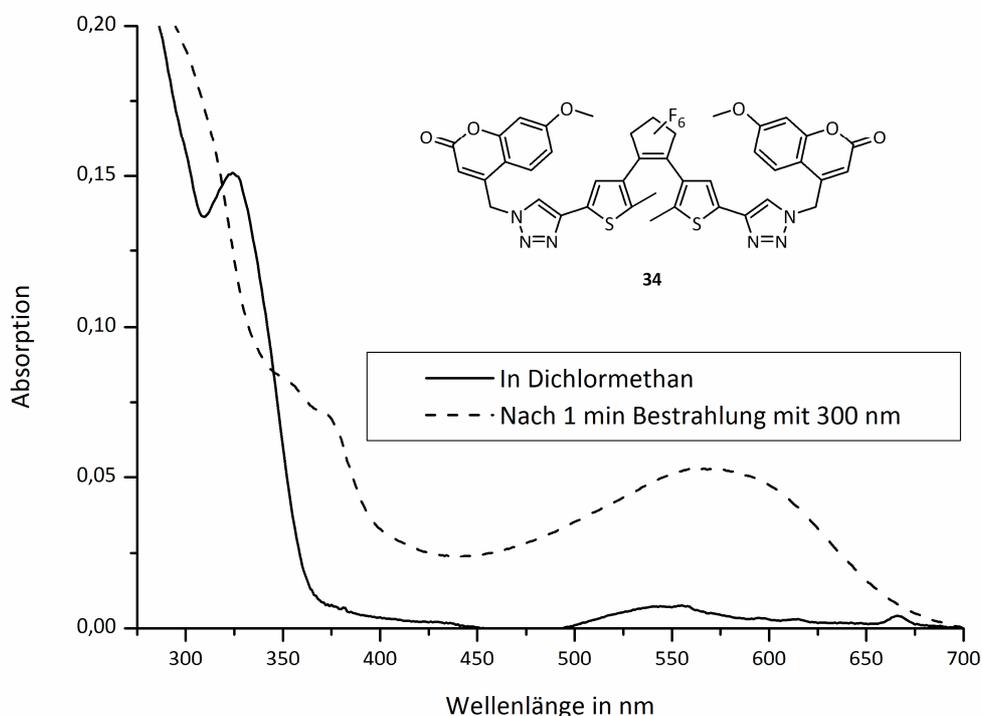


Abb. 4.54: Absorptionsspektren der offenen Form von **34** (schwarze Linie) und nach Bestrahlung mit 300 nm (in Dichlormethan, $3,5 \cdot 10^{-5}$ M).

Es ähnelte in seinem Aufbau grob dem Dicumarin **19**, aber das Bindeglied zwischen Dithienylethen und Fluorophor war etwas länger und sollte durch die Methylengruppe zwischen Triazol und Cumarin auch etwas flexibler sein. Das Absorptionsspektrum der offenen Form (Abb. 4.54, schwarze Linie) glich dem von **19**, war aber auf Grund der unterschiedlichen elektronischen Situation am Thiophen zu etwas kürzeren Wellenlängen verschoben. Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 300 nm entstand durch die photochrome Ringschlussreaktion eine breite Bande im sichtbaren Bereich des Spektrums um ca. 575 nm (Abb. 4.54, gestrichelte Linie). Auch diese Bande war gegenüber **19** kurzwellig verschoben. Bei Bestrahlung mit 590 nm entfärbte sich die Lösung wieder (Ringöffnung, nicht im Spektrum abgebildet).

Die Emissionsspektren von **34**, aufgenommen in entgastem Dichlormethan, sind in Abb. 4.55 gezeigt. Die Anregung wurde mit $\lambda_{\text{ex}} = 325$ nm bei einem isosbestischen Punkt durchgeführt (s. Abb. 4.54), um sicherzustellen, dass die Absorption an Photonen im offenen und geschlossenen Isomer gleich war.

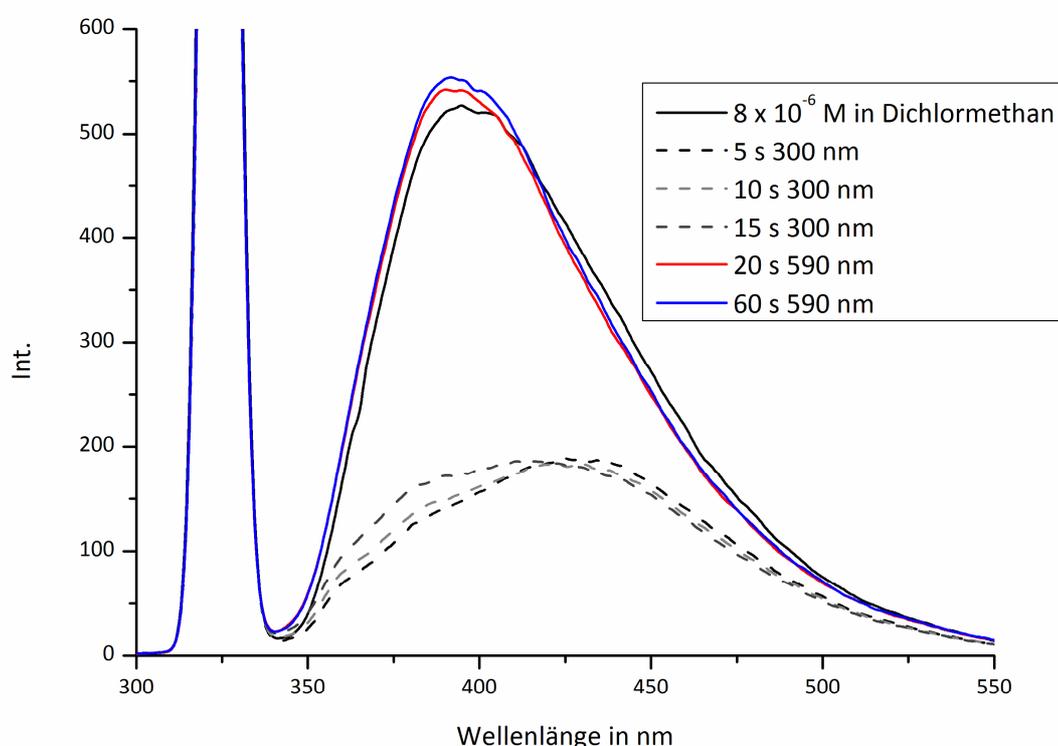


Abb. 4.55: Emissionsspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 325$ nm) des Konjugats **34** in Dichlormethan, nach Bestrahlung mit 300 nm und nach weiterer Bestrahlung mit 590 nm.

Das offene Isomer zeigte eine deutliche Emissionsbande mit einem Maximum bei ca. 400 nm (schwarze Linie). Durch Bestrahlen mit 300 nm Licht für 5 s konnte die Fluoreszenz auf ca. 30 % der anfänglichen Intensität reduziert werden (schwarze gestrichelte Linie). (Untersuchungen mit langwelligerem Licht konnten nicht durchgeführt werden, da sich **34** wegen der relativ geringen Extinktion (vgl. Abb. 4.54) nicht mit 350 nm schalten ließ und Wellenlängen zwischen 300 nm und 350 nm nicht zur Verfügung standen.) Da sich auch nach insgesamt 10 s und 15 s Bestrahlung mit 300 nm die Fluoreszenz kaum veränderte (graue gestrichelte Linien) lag die Vermutung nahe, dass schon nach 5 s Bestrahlung eine Art Gleichgewicht (vgl. PSS, Kap. 2.2.1) erreicht worden war. Da die Emissionslöschung immer direkt vom Verhältnis zwischen offener und geschlossener Form des Photoschalters abhängt (s. Kap. 2.3.1) konnte davon ausgegangen werden, dass unter den vorherrschenden Bedingungen mindestens 70 % aller Dithienylethene in den geschlossenen Zustand überführt wurden (bei einer RET-Effizienz von 100 %, s. unten). Die Fluoreszenz konnte durch Einstrahlen mit Licht der Wellenlänge 590 nm in die Vis-Absorptionsbande des geschlossenen Isomers fast vollständig (im Rahmen der Messgenauigkeit) wieder hergestellt werden (blau und rot). Zur Abschätzung des Mechanismus der Fluoreszenzlöschung wurden die Überlappungsintegrale J zwischen Donor (Cumarin) und Akzeptor (Dithienylethen) jeweils in der offenen und der geschlossenen Form und daraus die Förster-Radien R_0 berechnet (s. Kap. 2.3.1). Diese sind $J = 9.00 \times 10^4 \text{ nm}^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ und $R_0 = 0.2 \text{ \AA}$ (**34** offen), sowie $J = 1.14 \times 10^{14} \text{ nm}^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ und $R_0 = 14 \text{ \AA}$ (**34** geschlossen).^[82] Im geschlossenen Isomer ist die Überlappung um zehn Größenordnungen besser, als in der offenen Form, dies lässt einen RET-Mechanismus möglich erscheinen. Der Förster-Radius von 1.4 nm (geschlossen) unterstützt diese Annahme, denn der Abstand zwischen Donor und Akzeptor in **34** wurde zeichnerisch auf $r = 0.9 - 1.5 \text{ nm}$ abgeschätzt. Daraus ließ sich eine RET-Effizienz $E \leq 0.01 \%$ für **34** offen und $E = 40 - 93 \%$ für **34** geschlossen abschätzen. Die Werte für **34** in der geschlossenen Form legten mit der experimentell beobachteten Fluoreszenzmodulation von 70 % nahe, dass fast alle Dithienylethene in der geschlossenen Form vorlagen. Es konnte allerdings nicht überprüft werden, ob ein PET-Mechanismus (s. Kap. 2.3.1) ebenfalls möglich war, denn es standen keine Werte für Redox-Potentiale von Dithienylethentriazolen zur Verfügung.^[27,113] Die Ergebnisse liessen vermuten, dass das Ausbleiben der Fluoreszenzlöschung bei **19** vermutlich auf die unterschiedliche Flexibilität zurückzuführen war, denn beide Cumarin-Konjugate hatten ähnliche Absorptions- und Emissionsspektren, was eine ähnliche elektronische Situation bedeutete und auch die spektrale Überlappung von Emission des

Fluorophors und Absorption des geschlossenen Dithienylethens war ungefähr gleich. Bei beiden blieb jedoch das Problem der Photozersetzung in Folge der Bestrahlung mit energiereichem UV-Licht bestehen. Die oben schon erwähnte Veröffentlichung von Yi *et al.* beschrieb interessanterweise keine Photozersetzung, allerdings wurden die Experimente mit energieärmerem Licht (365 nm) durchgeführt.^[112] Es lässt sich abschließend feststellen, dass Fluoreszenzschalten mit Cumarinen prinzipiell möglich erscheint, aber auf Grund der eingeschränkten Stabilität der vorgestellten Konjugate nicht praktikabel ist. Damit scheidet die Anwendung von **19** und **34** in RESOLFT-Methoden aus.

Anthracen (s. Kap. 2.3.1) ist ein lange bekanntes und (photo)chemisch relativ stabiles Fluorophor mit einer einfachen Struktur ohne empfindliche funktionelle Gruppen. Unter anderem auf Grund der Stabilitätsprobleme mit den Cumarinen **34** und **19** wurde die Fluoreszenzmodulierung an Anthracen-Dithienylethen-Konjugaten näher untersucht.

Durch Lithiierung eines Anthracenthiofens **37**^[58] bei tiefer Temperatur in Diethylether und Reaktion mit dem Indolderivat **6** (Methode I, vgl. Kap. 2.2.2) konnte in 67 % Ausbeute ein asymmetrisches anthracenfunktionalisiertes Dithienylethen **38** synthetisiert werden (Abb. 4.56).

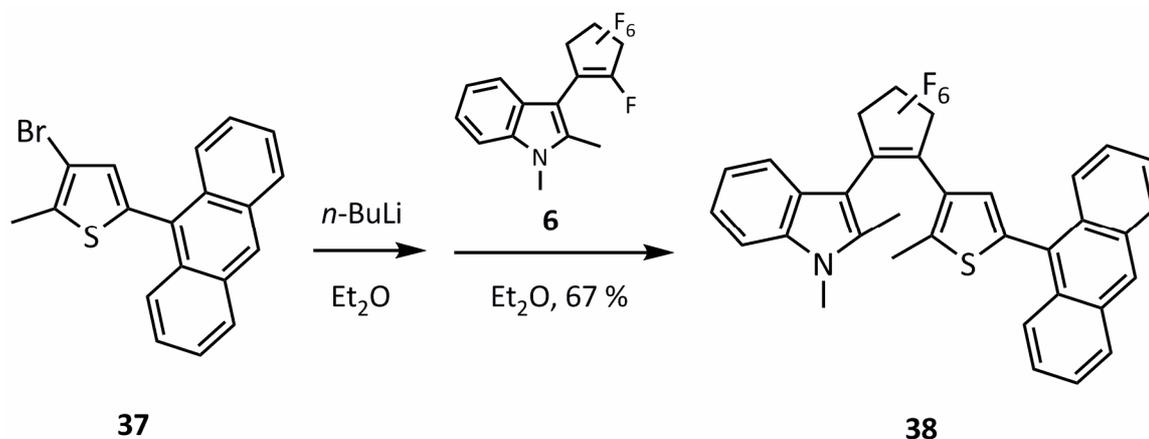


Abb. 4.56: Synthese eines asymmetrischen Anthryldithienylethens **37** nach Methode I.

Die gleiche Reaktion mit THF als Lösungsmittel erbrachte keinerlei Umsatz zum Produkt. Der Grund hierfür war unklar, hatte aber eventuell mit Löslichkeitsproblemen zu tun.* Sowohl das Produkt **38**, als auch die Vorstufe **37** wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren charakterisiert. Die Verbindung **38** zeigte wie erwartet photochromes Verhalten in Lösung. Das

*Oft fällt bei Reaktionen von n -Butyllithium mit Arylhalogeniden in THF bei tiefer Temperatur ein Feststoff aus. Folgereaktionen gelangen dann gelegentlich nicht. Manchmal verhindert ein Wechsel des Lösungsmittels (z. B. von THF zu Et_2O) die Bildung dieses Niederschlags. Ob und in welchem Lösungsmittel eine Lithiierung funktioniert lässt sich vorher nur schwer abschätzen und muss gegebenenfalls ausprobiert werden. In der Literatur finden sich nur ganz selten Hinweise zu Lösungsmittelleffekten auf den Halogen-Metallaustausch bei tiefen Temperaturen.

Absorptionsspektrum der geschlossenen Form (schwarze Linie in Abb. 4.57, großes Bild) zeigte das typische Bandenmuster für Anthracenderivate zwischen 340 nm und 400 nm. Es gab keine signifikante Absorption jenseits von 425 nm. Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 350 nm entstand eine neue Absorptionsbande mit einem Maximum bei ca. 560 nm (gestrichelte Linie), diese wurde dem geschlossenen Isomer zugeordnet. Durch Einstrahlen in diese Bande (mit Vis-Licht) wurde das ursprüngliche Spektrum wieder hergestellt. Im Spektrum konnte beim Schaltprozess eine Erniedrigung der Anthracenbanden beobachtet werden, was bei Anthracen normalerweise als ein Zeichen für die Dimerisierung gewertet wird. Es gab allerdings weder in NMR- noch Massenspektren Hinweise auf Anthracendimere (s. Kap. 2.3.1). Auch die relativ hohe Verdünnung sprach gegen Dimerisierung.^[39] Vermutlich verringerte sich die Intensität der Anthracenbande, weil eine darunter liegende Absorptionsbande beim Schalten zu größeren Wellenlängen verschoben wurde. Bei Anregung mit 365 nm emittierte Verbindung **38** auf Grund des Anthracenfluorophors Fluoreszenzlicht bei ca. 410 nm (Abb. 4.57, kleines Bild, schwarze Linie).

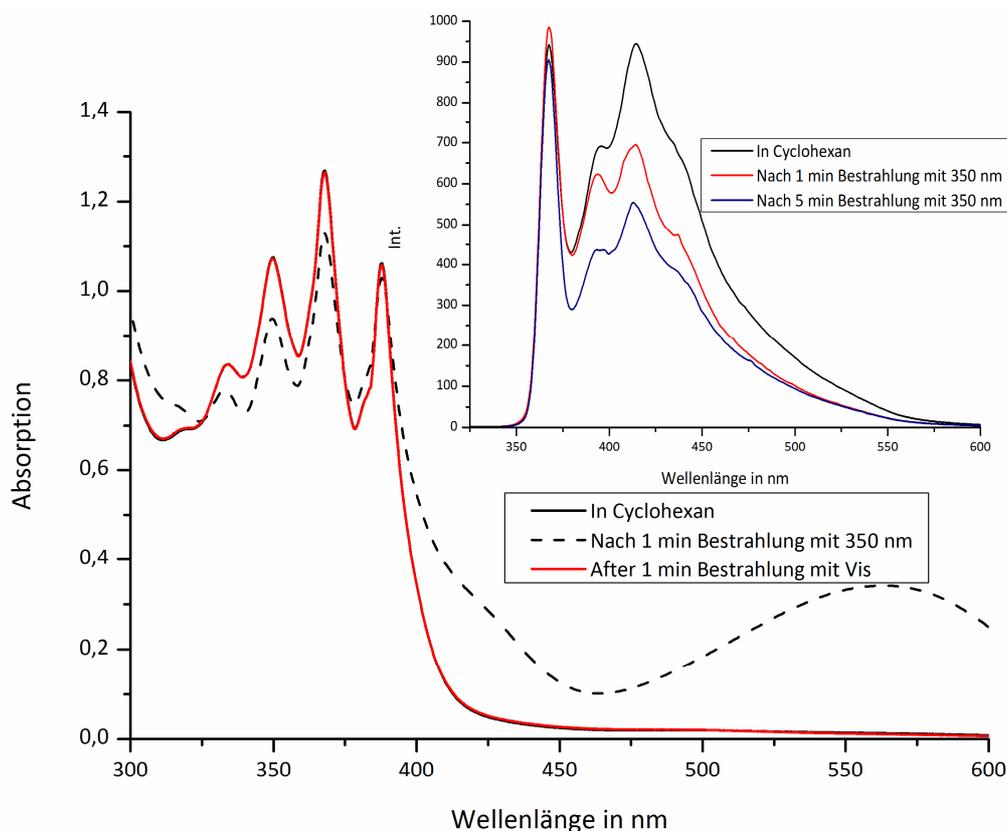


Abb. 4.57: Großes Bild: Absorptionsspektren des Konjugats **38** in Cyclohexan ($\sim 10^{-5}$ M). Kleines Bild: Modulation der Emission von **38** in Cyclohexan, $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm.

Nach einer Minute Bestrahlung mit 350 nm (Ringschluss) fiel die Intensität der Fluoreszenz auf ca. 70 % des Anfangswerts (rote Linie), nach weiteren fünf Minuten auf 55 % (blaue Linie), jedoch nicht weiter. Das konnte entweder damit erklärt werden, dass nicht alle Moleküle beim Bestrahlen mit 350 nm in die geschlossenen Form übergingen, sondern nur die Hälfte, bzw. dass sich eine 1:1 Verteilung von offenen und geschlossenen Isomeren im PSS (s. Kap. 2.2.1) einstellte. Eine weitere Ursache wäre das Vorliegen von gleichen Teilen anti-parallelem und (nicht photochromem) parallelem Isomer (s. Kap. 2.1.1) gewesen. Dafür fanden sich jedoch keinerlei Belege im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **38**, sondern beispielsweise nur die drei erwarteten Singulets für die drei Methylgruppen eines Isomers. Ein weiterer Grund konnte bei einem RET-Mechanismus eine RET-Effizienz $E \leq 100\%$ sein. Die Art des Mechanismus wurde jedoch nicht eingehender untersucht. Durch Bestrahlen der Küvette mit sichtbarem Licht wurde die Fluoreszenzintensität nahezu vollständig wieder hergestellt (nicht gezeigt).

Möglicherweise war auch bei **38** die eingeschränkte Flexibilität der Anthraceneinheit im Molekülgerüst für die geringe Fluoreszenzmodulation verantwortlich. Ein flexibleres Anthracen-Dithienylethen-Konjugat war die symmetrische Verbindung **35** (Abb. 4.58).^[82] Die Synthese von **35** via Click-Chemie wurde bereits in Kap. 4.1.2.3 vorgestellt. Im Gegensatz zu **38** waren hier zwei Anthracene mit einem Dithienylethen über Methylenbrücken an Triazolen verbunden. Im UV-Spektrum dieser Verbindung (Abb. 4.54, durchgezogene Linie) waren die typischen Absorptionsbanden des Anthracens zwischen 325 nm und 400 nm gut zu erkennen. Nach Einstrahlung mit 365 nm Licht in diese Banden entstand eine neue breite Bande bei ca. 580 nm (gestrichelte Linie in Abb. 4.53), die dem geschlossenen Isomer zugeordnet wurde. Interessant dabei war, dass das Dithienylethengrundgerüst bei 365 nm normalerweise nur relativ schwach absorbierte, wie sich an den Absorptionsspektren von **32** (Abb. 4.29, Kap. 4.1.2.3) und **34** (Abb. 4.51) erkennen ließ ($\epsilon(365) \approx 7000 \text{ M/cm}$). Durch Bestrahlung mit 590 nm Licht wurde das ursprüngliche Spektrum wieder erhalten (nicht gezeigt). Die Spektren durchliefen bei unterschiedlichen Bestrahlungszeiten einen isosbestischen Punkt bei 295 nm, so dass Nebenreaktion ausgeschlossen werden konnten (nicht gezeigt). Es fanden sich auch hier keine Hinweise auf Dimerisierung, was auch durch den Anstieg der Anthracenbanden um 360 nm belegt wurde.

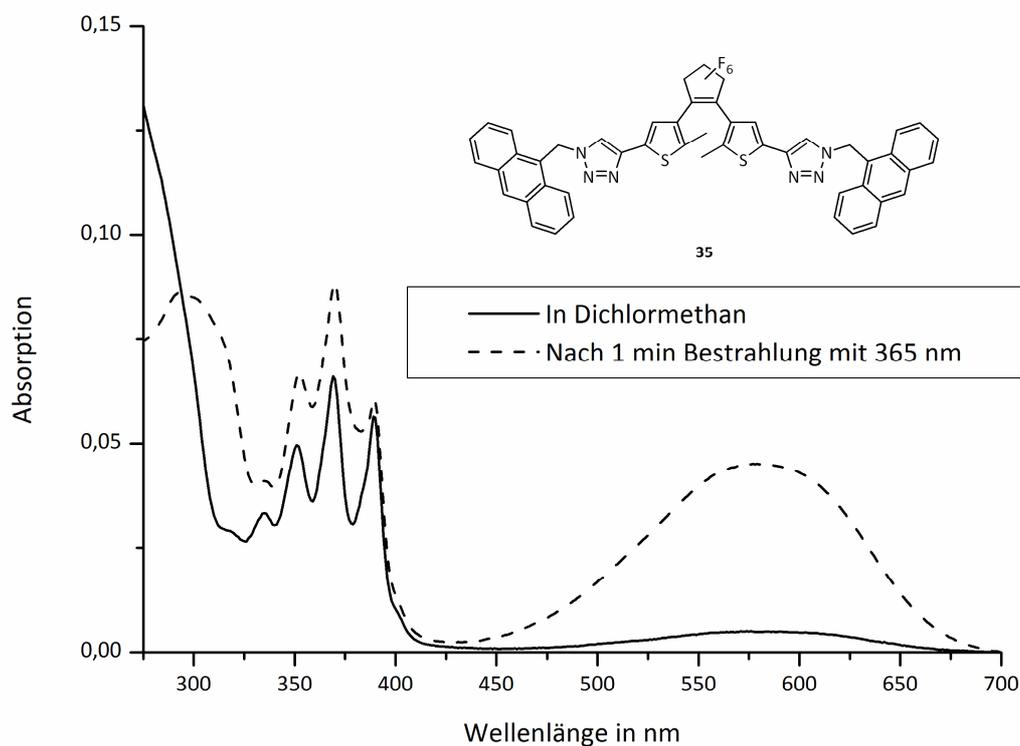


Abb. 4.58: Absorptionsspektren des Konjugats **35** in Dichlormethan vor und nach Bestrahlung mit 365 nm (1.4×10^{-6} M in Dichlormethan).

Bei Anregung mit 295 nm Licht am isosbestischen Punkt zeigte das Konjugat die erwartete Fluoreszenz des Anthracens mit Maxima bei 390 nm, 425 nm und 440 nm (Abb. 4.59, schwarze Linie). Nach 15 s Bestrahlung mit 365 nm wurde die Fluoreszenz gelöscht (Abb. schwarze gestrichelte Linie). Anders, als bei **38** war die Löschung sehr effektiv, die Intensität der Fluoreszenz fiel auf ca. 15 % des Anfangswerts, während sie beim Indol **38** nur auf die Hälfte zurückging, was bedeutete, dass 85 % der Dithienylethenmoleküle **35** als geschlossenes Isomer vorlagen. Nach zusätzlichen 5 s Bestrahlung mit 365 nm veränderte sich die Emissionsintensität nicht, was auf das Erreichen des PSS hindeutete. Durch Bestrahlen der Lösung von **35** mit 620 nm für 25 s und 70 s Sekunden wurde die Fluoreszenz (im Rahmen der Messgenauigkeit) fast vollständig wiederhergestellt (rote und blaue Linien in Abb. 4.59).

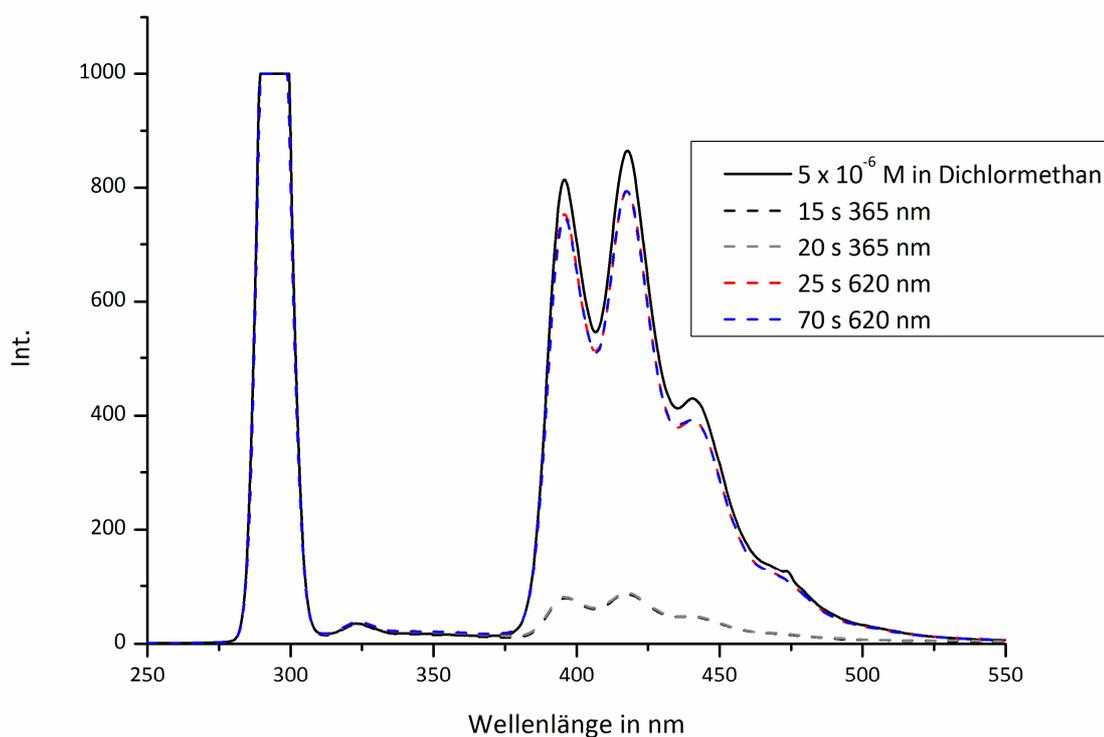


Abb. 4.59: Emission des Dianthracen-Dithienylethens **35** ($\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}$) bei Photoschalten mit 365 nm und 620 nm Licht.

Auch für dieses Konjugat wurden die Überlappungsintegrale J und Förster-Radien R_0 berechnet.^[82] Im offenen Isomer von **35** wurden $J = 4.22 \times 10^{13} \text{ nm}^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ und $R_0 = 24 \text{ \AA}$ gefunden und im geschlossenen Isomer $J = 7.24 \times 10^{13} \text{ nm}^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ und $R_0 = 26 \text{ \AA}$. Wie sich anhand beider Wertepaare erkennen ließ, war die spektrale Überlappung zwischen Donor (Anthracen) und Akzeptor (Dithienylethen) in beiden Isomeren fast identisch, was einen RET-Mechanismus sehr unwahrscheinlich machte. Es wurde daher für die Fluoreszenzmodulation bei **35** ein anderer Mechanismus angenommen, evtl. PET, was auch schon für Anthracen-Konjugate berichtet wurde.^[27] Allerdings konnte die Vermutung nicht überprüft werden,^[113] da auch für diese Verbindung keine Werte für Redox-Potentiale von Dithienylethentriazolen zur Verfügung standen. Die gute Leistung des photoschaltbaren Fluorophors **35** im direkten Vergleich mit **38** bestätigte die schon bei **34** und **19** gehegte Vermutung, dass die Flexibilität der Verknüpfung von Fluorophor und Diarylethen entscheidend für die Photoschaltbarkeit der Fluoreszenz war. Auf Grund seiner sehr guten Schaltbarkeit und Stabilität eignet sich **35** prinzipiell für die auflösungserhöhende RESOLFT-Mikroskopie, allerdings nicht mit Vis-Licht.

Leider konnten mit diesem Konjugat auf Grund technischer Probleme in Vorversuchen keine kinetischen Schaltraten (s. u. bei **18**) bestimmt werden, weitere Untersuchungen stehen derzeit noch aus.

Ebenfalls durch die bereits mehrfach erwähnte kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (Kap. 4.1.2.3) wurde ein Dithienylethenmolekül mit zwei Acridoneinheiten verbunden. Acridon und seine Derivate sind ebenfalls lange bekannte Fluorophore mit denen im eigenen Arbeitskreis bereits gute Erfahrungen gemacht wurden^[90] und die in diversen Anwendungen z. B. als Pharmazeutika oder Nachweisreagenzien eine Rolle spielen.^[114] Die Struktur des Acridon-Konjugats **36** ist in Abb. 4.60 gezeigt, ebenso die Absorptionsspektren aufgenommen in Dichlormethan. Die kovalente Verknüpfung von Dithienylethentriazol und Fluorophor erfolgte über eine flexible Ethylenbrücke. Im Spektrum der Ausgangslösung (schwarze Linie in Abb. 4.60) fanden sich neben den Absorptionsbanden des Dithienylethenteils um 300 nm auch die typischen Acridonbanden zwischen 325 nm und 410 nm.

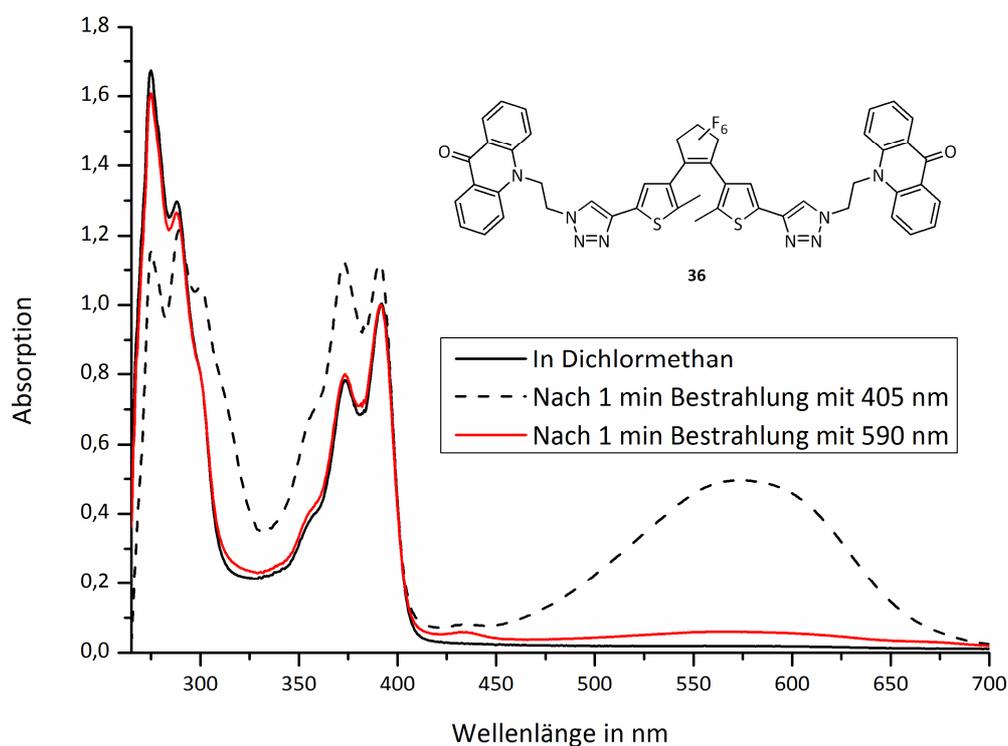


Abb. 4.60: Absorptionsspektren von **36** in Dichlormethan (schwarze Linie). Gestrichelte Linie: nach Bestrahlung mit 405 nm, rote Linie: Nach Bestrahlung mit 590 nm.

Durch Einstrahlen in die vermeintlichen Absorptionsbanden des Fluorophors mit sichtbarem Licht der Wellenlänge 400 nm konnte die photochrome Ringschlussreaktion ausgelöst werden. (Beim ähnlichen Anthracenderivat **35** war dazu noch UV-Licht nötig.) Im Spektrum stieg die Absorption im sichtbaren Bereich an und eine breite Bande um 568 nm entstand (gestrichelte Linie in Abb. 4.60). Durch Bestrahlung mit 590 nm wurde das anfängliche Spektrum wieder erhalten (rote Linie). Alle Spektre durchliefen einen isosbestischen Punkt bei ca. 300 nm. In Abb. 4.61 sind die entsprechenden Emissionsspektren von **36** gezeigt.

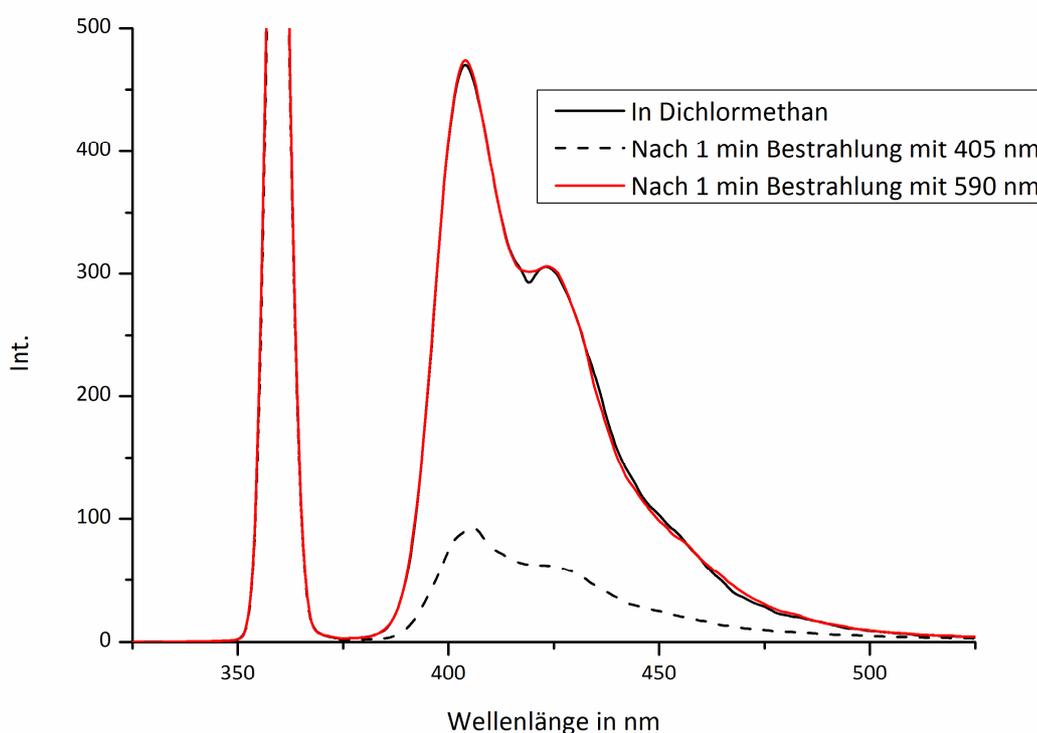


Abb. 4.61: Emissionsspektren des Konjugats **36** ($\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm), Fluoreszenzmodulation durch Bestrahlung mit 405 nm und 590 nm.

Bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 360 nm emittierte die Verbindung im Bereich von 400 bis ca. 475 nm (schwarze Linie). Durch Bestrahlen mit sichtbarem Licht (405 nm) für eine Minute konnte die Intensität der Fluoreszenz auf 20 % reduziert werden. Nach Rückbildung des offenen Isomers mit 590 nm Licht konnte die Fluoreszenz vollständig wieder hergestellt werden. Dieser Wert passte gut zu den beim strukturell vergleichbaren Schalter **35** gemachten Beobachtungen. Der Mechanismus der Fluoreszenzlöschung könnte ebenfalls ähnlich sein. Zwar wurden die Überlappungsintegrale für **36** offen und geschlossen nicht explizit berechnet, jedoch konnte durch Vergleich der Spektren in Abb. 4.60 und 4.61 ein ähnlicher Befund festgestellt werden: Da

die Emission zwischen 400 und 475 nm lag, sollte die Überlappung im offenen und im geschlossenen Isomer ungefähr gleich gut bzw. schlecht sein. Daher könnte ein RET-Mechanismus wenig wahrscheinlich sein. Die wahre Natur des Mechanismus wurde jedoch nicht aufgeklärt. Durch das Konjugat **36** konnte erstmals ein photoschaltbares Acridon-Fluorophor realisiert werden, dass sich zudem auch mit sichtbarem Licht schalten ließ. Es konnten bis jetzt noch keine kinetischen Parameter bestimmt werden, so dass die Eignung dieser Verbindung für RESOLFT-Methoden nicht abschließend beurteilt werden konnte. Die Aussichten sind auf Grund der Schaltbarkeit mit Vis-Licht und der hohen Effizienz sehr viel versprechend.

Der Aufbau eines Konjugats **23** aus Rhodamin Fluorophoren und dem Dithienylethenaldehyd **13** durch Wittig-Reaktion wurde bereits in Kapitel 4.1.2.2 vorgestellt. Die positiven Absorptionseigenschaften des Photoschalters **16** (s. Kap. 4.2.2) sollten dabei mit Rhodamin B kombiniert werden, das sich durch gute Fluoreszenzquantenausbeuten und eine hohe Photostabilität auszeichnete.^[115]

Das Absorptionsspektrum von **23** (schwarze durchgezogene Linie in Abb. 4.62) entsprach bezüglich der Lage und Ausdehnung der Absorptionsbanden der erwarteten Superposition der Absorptionsspektren von **16** (Kap. 4.2.2) und dem Rhodaminspirolactam **20** (nicht gezeigt).

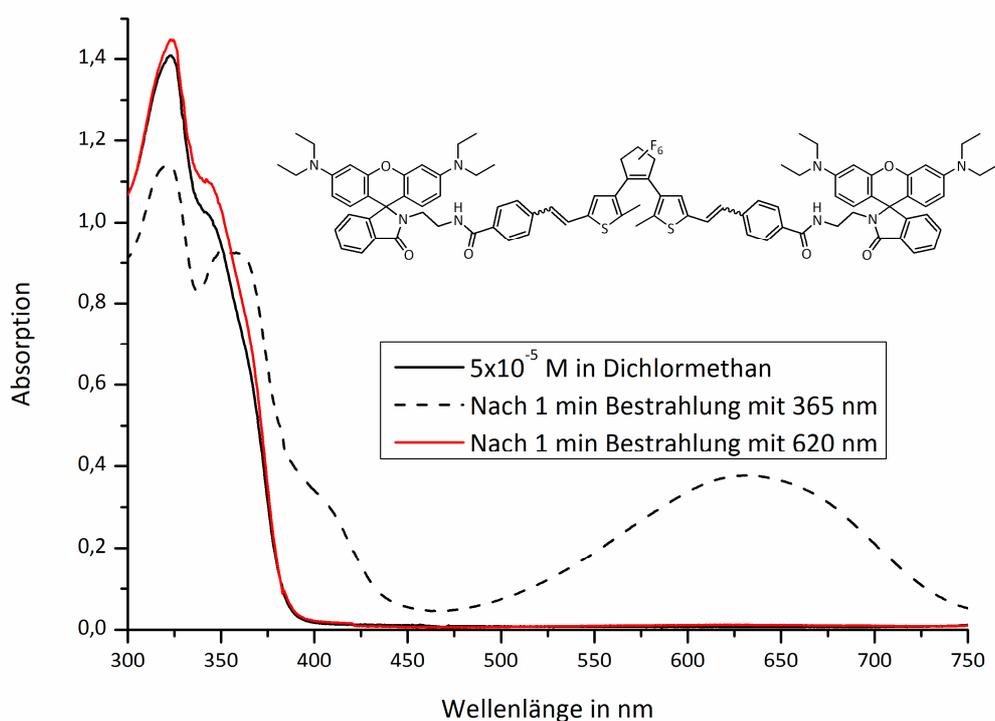


Abb. 4.62: Absorptionsspektren beim Schaltzyklus des Konjugats **23** in Dichlormethan.

Die starke Absorptionsbande des kationischen Rhodamin B bei 566 nm^[116] (s. u.) fand sich nicht, was die Spirokonfiguration des Rhodamins in **23** zusätzlich bestätigte. Die Verbindung zeigte reversibles Schaltverhalten bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm (Ringschluss) und 620 nm (Öffnung). In der geschlossenen Form (gestrichelte Linie) fand sich eine breite Absorptionsbande bei ca. 630 nm. Bei Bestrahlen mit sichtbarem Licht dieses Wellenlängenbereichs verschwand diese Bande und das Ausgangsspektrum wurde zurück gebildet (rote Linie). Bei Anregung mit einer Wellenlänge von 520 nm zeigte dieses Konjugat nur eine vernachlässigbar geringe Fluoreszenz (rot gestrichelte Linie in Abb. 4.65) bei etwa 560 nm, was ebenfalls das Vorhandensein der Spiro-Form des Rhodamins belegte.

Bei der Handhabung der leicht rosa oder orange gefärbten Spirolactame **20**, **21**, und **22** wurde beobachtet, dass jedes bei Kontakt mit Kieselgel, z. B. auf einer DC Karte, mit der Zeit die starke pinke Farbe von Rhodamin B annahm. Kieselgel unterstützte demzufolge die Öffnung der Lactamringe, wahrscheinlich wegen seiner sauren Oberfläche. Durch Behandeln des Spirolactams **23** mit verdünnter Salzsäure und Kieselgel bei Raumtemperatur in Methanol konnten die Lactamringe geöffnet werden (Abb. 4.63), die Reaktionslösung wechselte bereits nach wenigen Sekunden die Farbe. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde das Kieselgel abfiltriert und das Filtrat wurde auf ca. 10^{-5} M für spektroskopische Untersuchungen verdünnt. Es wurde davon ausgegangen, dass unter den sehr sauren Bedingungen (pH 2 wurde eingestellt) tatsächlich beide Lactamringe von **23** geöffnet wurden und das Hydrochlorid **23HCl** entstand.

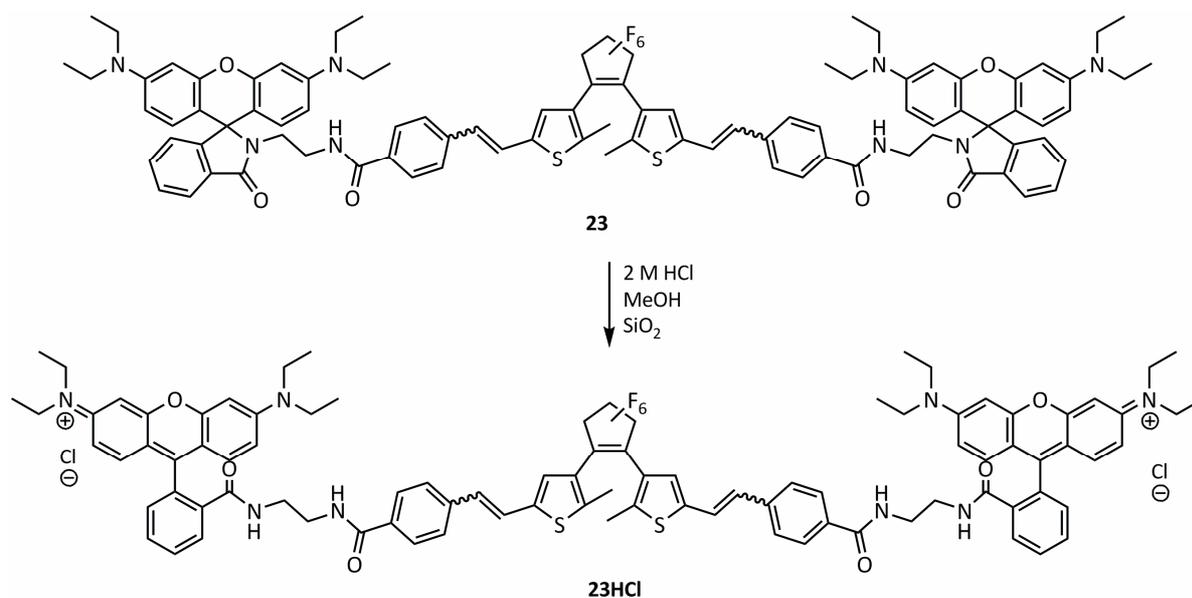


Abb. 4.63: Durch Reaktion des Spirolactams **23** mit Salzsäure und Kieselgel wurde das Hydrochlorid **23HCl** erhalten.

Beim Vergleich der Absorptionsspektren der beiden Konjugate **23** und **23HCl** stach sofort die sehr intensive Bande der offenen Form des pinken Hydrochlorids um ca. 550 nm ins Auge (schwarze Linie in Abb. 4.64). Diese charakteristische Bande konnte als Beleg für das Vorhandensein der kationischen Form des Fluorophors gewertet werden.^[116] Im Unterschied zu **23** war die UV-Absorptionsbande zusätzlich noch etwas in ihrer Form verändert und hatte eine schwache Schulter bis in den sichtbaren Bereich um 450 nm. Nach Bestrahlung mit 365 nm für 30 s (Ringschluss des Dithienylethens) entstand im sichtbaren Bereich des Spektrums um ca. 630 nm eine neue breite Absorptionsbande (graue Linie in Abb. 4.64), die dem geschlossenen Isomer zugeordnet wurde. (Die Ringschlussreaktion ließ sich auch mit Licht der Wellenlänge 400 nm auslösen, nicht gezeigt.) Die Lage dieser Absorptionsbande entsprach in etwa ihrem Pendant bei **23**. Die Intensität der Rhodaminbande wurde durch Überlagerung mit der neuen Absorptionsbande etwas erhöht. Durch Einstrahlen mit 625 nm Licht wurde nach einer Minute das Ausgangsspektrum fast gänzlich wieder hergestellt (rote Linie in Abb. 4.64).

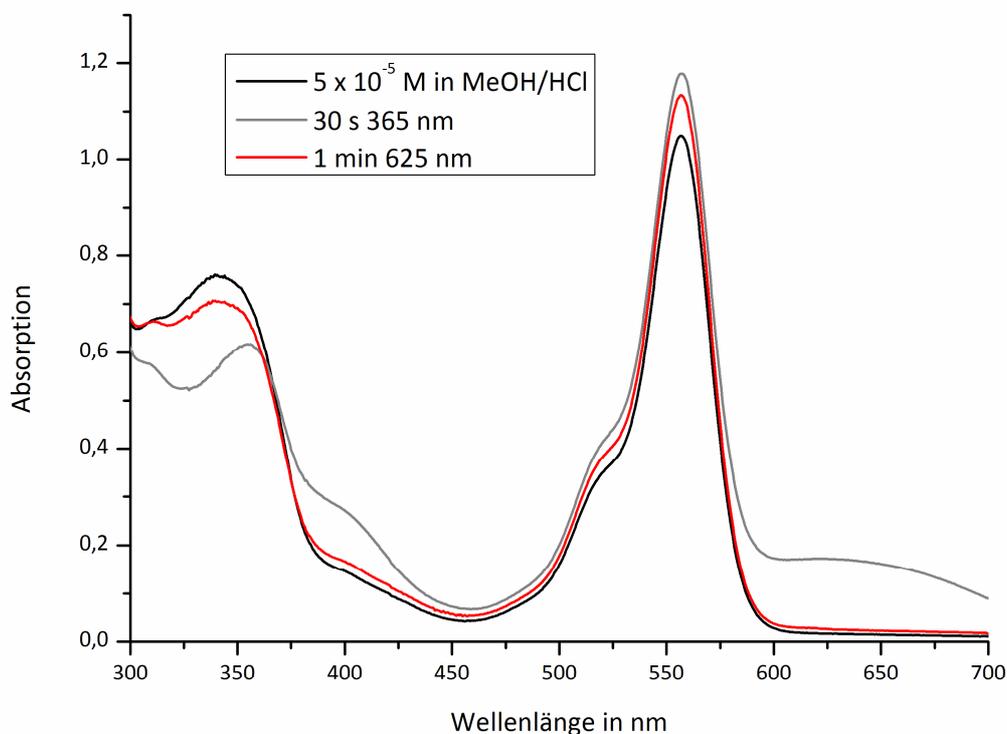


Abb. 4.64: UV/Vis-Absorptionsspektren des Konjugats **23HCl** in Methanol und Salzsäure, Bestrahlung mit 365 nm bzw. 625 nm.

Der Vergleich der Emissionsspektren von **23** und **23HCl** zeigte ebenfalls deutliche Unterschiede (Abb. 4.65).

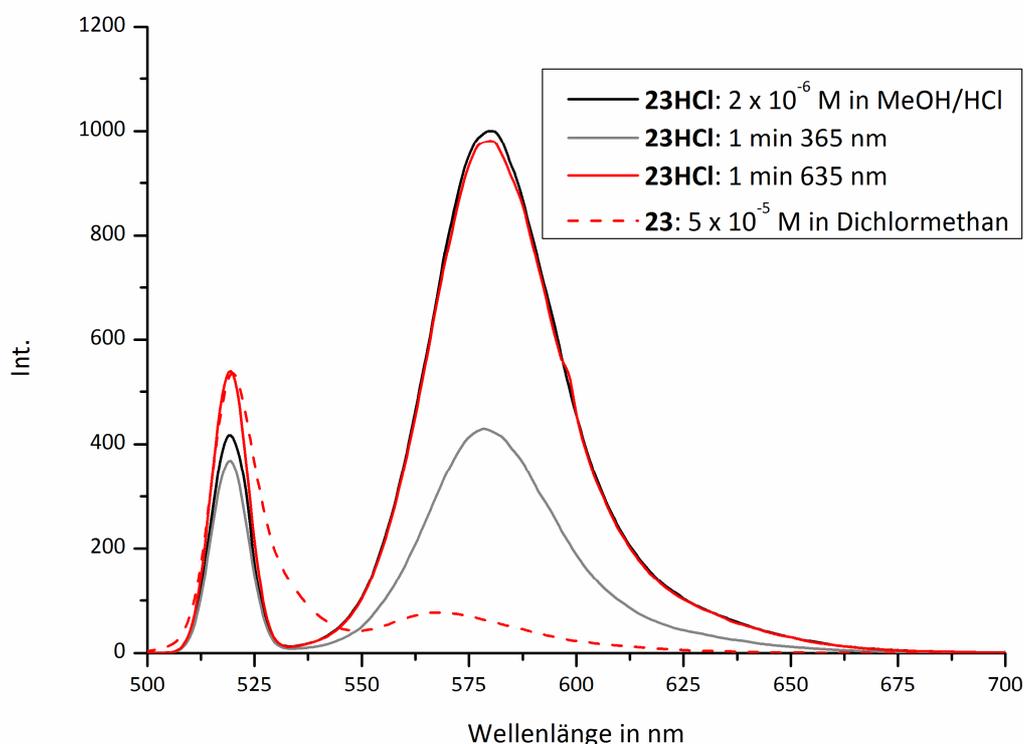


Abb. 4.65: Emissionsspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 520 \text{ nm}$) des Lactams **23** in Dichlormethan (gestrichelte Linie) und des Salzes **23HCl** (durchgezogene Linien) in Methanol und Salzsäure.

Während die Spirolactam-Form **23** bei Anregung mit 520 nm auf Grund mangelnder Absorption (Abb. 4.62) so gut wie gar nicht fluoreszierte (gestrichelte rote Linie in Abb. 4.65), fand sich bei **23HCl** eine intensive Emission bei ca. 580 nm, die typisch für Rhodamin-Fluorophore ist.^[116] Nach Bestrahlen einer Lösung von **23HCl** in Methanol und Salzsäure mit 365 nm Licht für eine Minute (Ringschluss des Dithienylethens) fiel die Intensität dieser Emission auf ca. 40 % des anfänglichen Wertes. Diese Zahl passte sehr gut zu dem anfangs beschriebenen Rhodamin-Konjugat nach Li (Abb. 4.48), dessen Emission laut den Autoren bis auf 38 % gelöscht werden konnte.^[105] Nach Bestrahlen der Lösung mit 635 nm (Ringöffnung des Dithienylethens) wurde die Emission so gut wie vollständig wieder hergestellt. Während sich Li *et al.* bei dem ähnlichen System in Abb. 4.48 nicht zum Mechanismus der Fluoreszenzlöschung äußern,^[105] berichten HELL *et al.* im Zusammenhang mit dem in Kap. 4.1.1 vorgestellten Dithienylethen-Rhodamin 101-Konjugat (DTE-Rho 101, Abb. 4.3) von einem RET-Mechanismus.^[50] Auf Grund fast

identischer Absorptions- und Emissionsspektren und vergleichbarer Molekülstruktur von **23HCl** und DTE-Rho 101 konnte davon ausgegangen werden, dass es sich bei **23HCl** ebenfalls um solch einen Mechanismus handelte. Das von HELL beschriebene System ließ sich im Vergleich besser löschen (fast auf 0 %), was sich mit dem in der zitierten Arbeit optimierten Abstand zwischen Donor (Rho) und Akzeptor (DTE) erklären ließe. Die Autoren berichten, dass die Verteilung von offener und geschlossener Form im PSS (und damit die Effizienz der Fluoreszenzlöschung) entscheidend von der Länge des Linkers zwischen Donor und Akzeptor abhängt, geben dafür aber keine Begründung. Das hier vorgestellte Konjugat **23HCl** entsprach in seiner Leistungsfähigkeit weitestgehend dem von Li *et al.* veröffentlichten System, ließ sich im Gegensatz dazu jedoch auch mit sichtbarem Licht schalten. Das Schaltverhalten bei Veränderung des pH-Wertes wurde nicht untersucht, sollte jedoch vergleichbar sein. Die Schaltbarkeit mit Vis-Licht sollte einen Einsatz für die auflösungserhöhende Mikroskopie mittels RESOLFT ermöglichen machen, genauere photophysikalische Untersuchungen stehen allerdings noch aus.

Bereits in Kapitel 4.1.2.2 wurden die Synthesen des pyridinfunktionalisierten Dithienylethens **17** und des *N*-methylierten Derivats **18** (Abb. 4.66) vorgestellt.

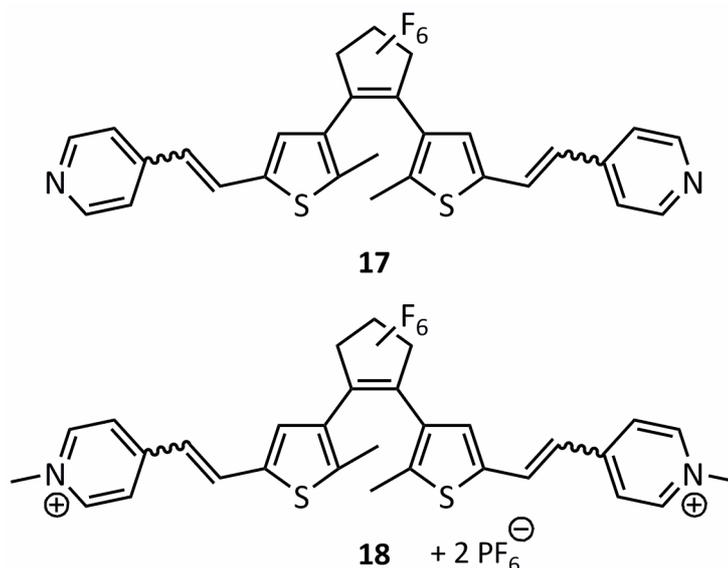


Abb. 4.66: Strukturformeln des Bispyridin-Dithienylethens **17** und des *N*-methylierten Derivats **18**.

Wie bereits in Kap. 4.2.2 diskutiert, unterschieden sich beide Verbindungen kaum in ihren Absorptionseigenschaften, Lage und Form der Absorptionsbande bei $\lambda \approx 390$ nm waren vergleichbar. Beide ließen sich mit 405 nm (Ringschluss) und 625 nm (Ringöffnung) reversibel schalten. Stellvertretend sind in Abb. 4.67 die Absorptionsspektren der offenen und der

bestrahlten Form für **18** gezeigt.^[117] Nach Bestrahlen der offenen Form (schwarze Linie) mit 405 nm Licht entstand im sichtbaren Bereich des Spektrums eine neue breite Absorptionsbande mit einem Maximum um 700 nm, die sich von 500 nm bis an die Grenzen des nahen Infrarot erstreckte. Durch Einstrahlen in diese Bande konnte das Spektrum der offenen Form wieder hergestellt werden (nicht gezeigt).

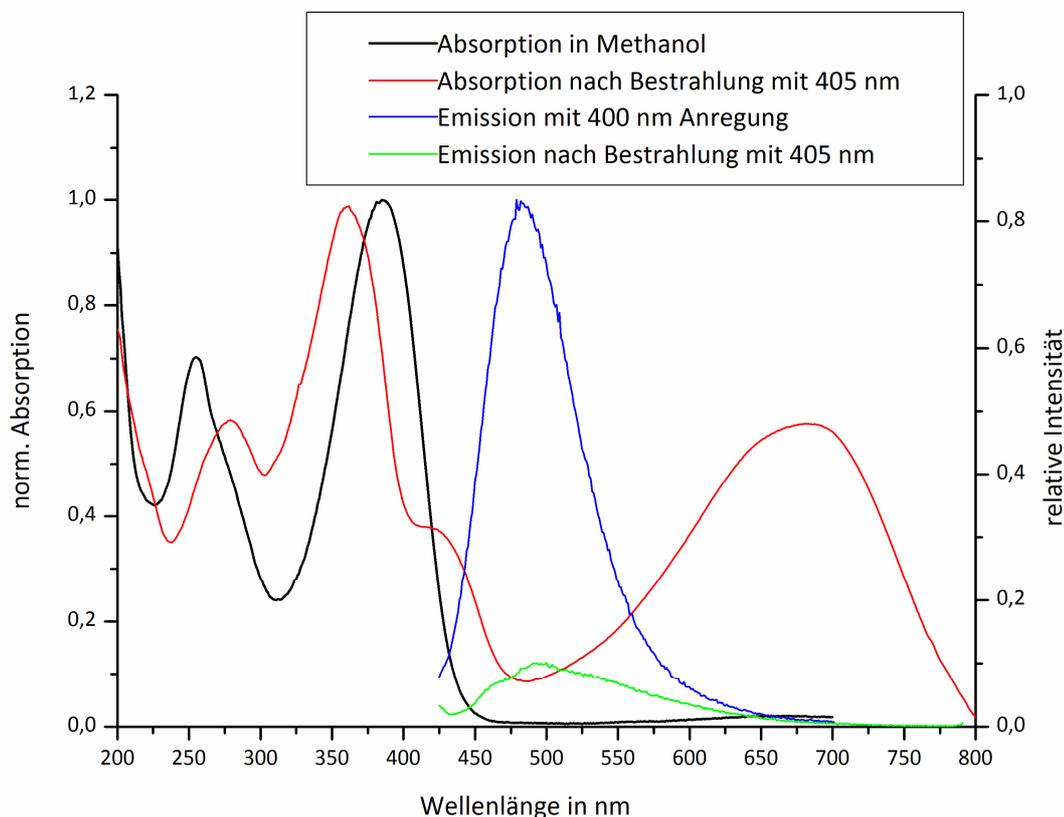


Abb. 4.67: Normierte Absorptionsspektren (schwarz und rot, linke Skala) und Emissionsspektren ($\lambda_{\text{ex}} \approx 400$ nm, blau und grün, rechte Skala) von **18**.^[117]

Im Gegensatz zu **17** zeigte **18** bei Anregung im Wellenlängenbereich von 350 nm bis 450 nm eine ausgeprägte Fluoreszenz. Zurückzuführen war dieser Unterschied auf die Quaternisierung am Stickstoffatom in Verbindung mit der stilbenartigen Verknüpfung des Thiophens und des Pyridiniumrings. Die Struktur ähnelte der eines Stilbazoliums (Ph-CH=CH-Pyr^+); diese Verbindungsklasse wird auf Grund ihrer (nicht linearen) optischen Eigenschaften, unter anderem auch Fluoreszenz, rege untersucht und z. B. als Laserfarbstoff verwendet.^[103] Das Fluoreszenzspektrum des Bis-Pyridinium-Dithienylethens **18** (blaue Linie in Abb. 4.67) zeigte bei Anregung mit 405 nm eine Emissionsbande mit einem Maximum von ca. 500 nm. Nach Bestrahlen mit 405 nm (Ringschluss) wurde die Fluoreszenz sehr effizient gelöscht und die

Intensität fiel auf ca. 10 % des Anfangswerts (grüne Linie). Durch Bestrahlen mit sichtbarem Licht, z. B. 620 nm wurde die Fluoreszenz wieder hergestellt (nicht gezeigt). Der Mechanismus der Fluoreszenzlöschung geschieht wahrscheinlich ähnlich wie bei dem in Abb. 2.17 (Kap. 2.3.1) dargestellten Beispiel von TRAVEN *et al.*,^[41] indem bei der Ringschlussreaktion die Struktur des Fluorophors (Stilbazolium) verändert wird (Abb. 4.68), da die Aromatizität der Thiophene aufgehoben wird.

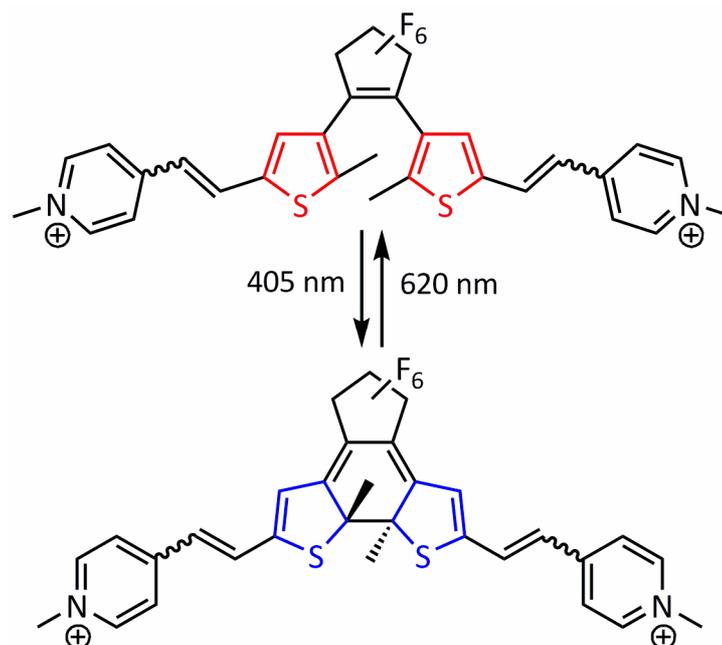


Abb. 4.68 Durch die photochrome Reaktion wird die Aromatizität der Thiophene beim Übergang von **18** in die geschlossene Form aufgehoben. Dabei wird das Fluorophor selbst verändert.

Durch die sehr effiziente Fluoreszenzlöschung ließ sich abschätzen, dass bis zu 90 % der Moleküle reversibel in die geschlossene Form überführt werden konnten.

Das Dithienylethen **18** zeigte reines P-Typ photochromes Verhalten, und wurde nicht durch Wärme von einem Isomer in ein anderes überführt. Dies konnte für offene und geschlossene Form durch Vergleich jeweils zweier Emissionsspektren belegt werden. Dabei wurde das erste Spektrum aufgenommen und die Küvette dann für mehrere Stunden im Spektrometer (im Dunkeln) belassen. Danach wurde das zweite Spektrum aufgenommen, beide waren deckungsgleich (nicht gezeigt). Um die Reaktion bei häufigem Belichten zu untersuchen, wurde eine Messreihe zur Messung der Stabilität der offenen und geschlossenen Form von **18** durchgeführt (Abb. 4.69).^[117] Die Offene Form wurde bei Raumtemperatur in einer Küvette jede Minute einmal zur Fluoreszenz angeregt, sonst jedoch im Dunkeln gehalten, und die Intensität der Emission wurde über die Zeit gemessen (rote Messwerte). Es zeigte sich, dass die

Fluoreszenz nach 160 min um weniger als 10 % abnahm, die offene Form also vergleichsweise stabil war. Die Abnahme der Emission ließ sich nicht nur auf die Zerstörung des Moleküls durch Beleuchtung zurückführen (aus technischen Gründen war eine sauerstofffreie Messung nicht möglich), sondern auch auf die langsame Entstehung der geschlossenen Form durch photochrome Ringschlussreaktion bei Bestrahlung mit dem Fluoreszenzanregungslicht (405 nm). Es konnte also davon ausgegangen werden, dass photochemische Zersetzungsprozesse des offenen Isomers bei den Experimenten zur Fluoreszenzmodulation mit **18** vernachlässigbar waren.

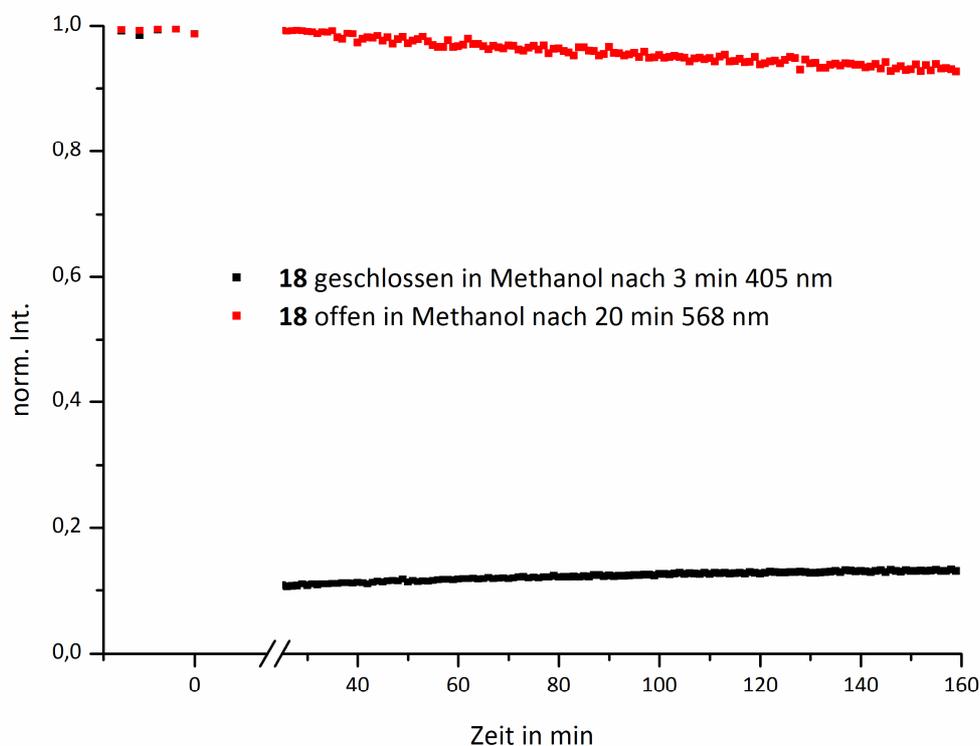


Abb. 4.69: Messung der Stabilität der fluoreszenten Form (rot) und der nicht fluoreszenten Form (schwarz) von **18**. Aufgetragen ist die Intensität der Emission ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$) gegen die Zeit.^[117]

Das geschlossene Isomer zeigte unter gleichen Bedingungen eine noch größere Stabilität (schwarze Linie), nach 160 min stieg die Intensität der Fluoreszenz nur um weniger als 5 % an, blieb im Rahmen der Messgenauigkeit also fast unverändert. Dabei muss jedoch erwähnt werden, dass die Anregung der Fluoreszenz mit 405 nm natürlich auch den Ringschluss einleitete und somit das Ergebnis verfälschen konnte. Trotzdem konnten aus diesen Daten die Geschwindigkeitskonstanten für den Abfall ($k_{\text{off}} = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) und den Anstieg der Emission (k_{on}

= $3.6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) unter den angegebenen Bedingungen berechnet werden. Die geringen Werte um 10^{-6} s^{-1} verdeutlichen die angesprochene Stabilität.

In Abb. 4.70 ist für die photochrome Ringschlussreaktion (rechts, grün) und die Ringöffnungsreaktion (links, rot) jeweils die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Leistung des Lichts aufgetragen. Wie erwartet zeigten beide Raten ein direkt proportionales Verhalten, d.h. je höher die Lichtleistung pro cm^2 war, desto schneller die photochrome Reaktion. Die Einschalttrate (Ringöffnung) lag im untersuchten Leistungsbereich zwischen $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und war damit ungefähr eine Größenordnung geringer, als die Ausschalttrate (Ringschluss, $k_{\text{off}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bis $8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).^[117] Dieses Verhalten war wichtig im Hinblick auf eine mögliche Nutzung dieser Verbindung in einer RESOLFT-Methode, da damit die Möglichkeit zur Sättigung des Aus-Zustandes gegeben war (s. Kap. 2.3.2).

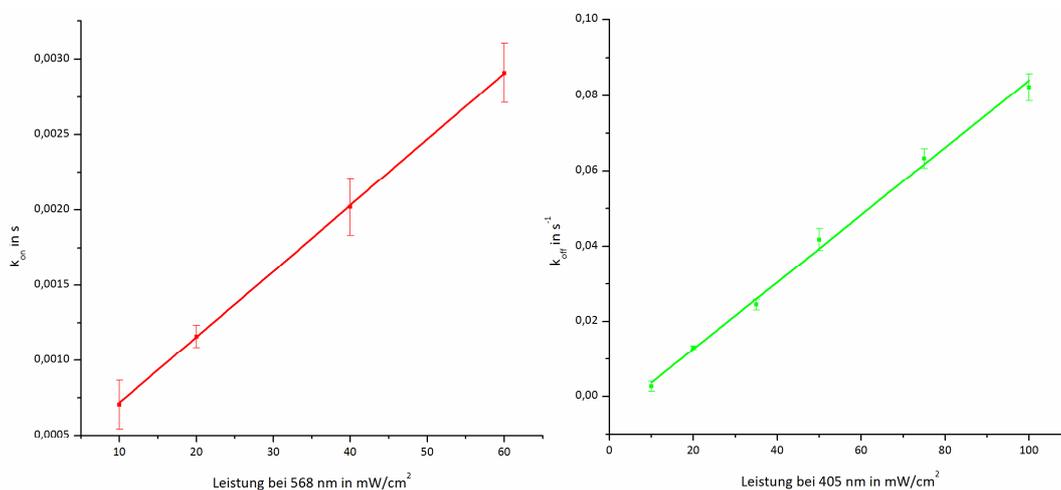


Abb. 4.70: Leistungsabhängigkeit der Einschalttrate (Ringöffnung, links bei 568 nm) und der Ausschalttrate (Ringschluss, rechts bei 405 nm) von **18**.^[117]

In Abb. 4.71 ist die Messung der Fluoreszenzintensität über mehrere Schaltzyklen gezeigt. In der linken Hälfte der Abbildung ist die Kurve für einen separaten Schaltprozess gezeigt. Bei 0 s wurde mit 405 nm (Anregung Emission und Ringschluss) bestrahlt, die Emission fiel innerhalb von 100 s auf 10 %, dann wurde das 405 nm Licht abgestellt und 568 nm eingekoppelt (Ringöffnung). Die Emission wurde sporadisch mit kurzen 405 nm Pulsen angeregt und ausgelesen, bis sie ein Plateau erreichte, was innerhalb von 1300 s geschah. Dieser Zyklus wurde siebenmal wiederholt. Es ließ sich erkennen, dass die Emission wiederholt über einen Zeitraum von 150 min ohne erkennbare Abbauprozesse um den Wert 90 % moduliert werden konnte. Dieses Experiment verdeutlichte die sehr gute Stabilität und Reversibilität des Prozesses.

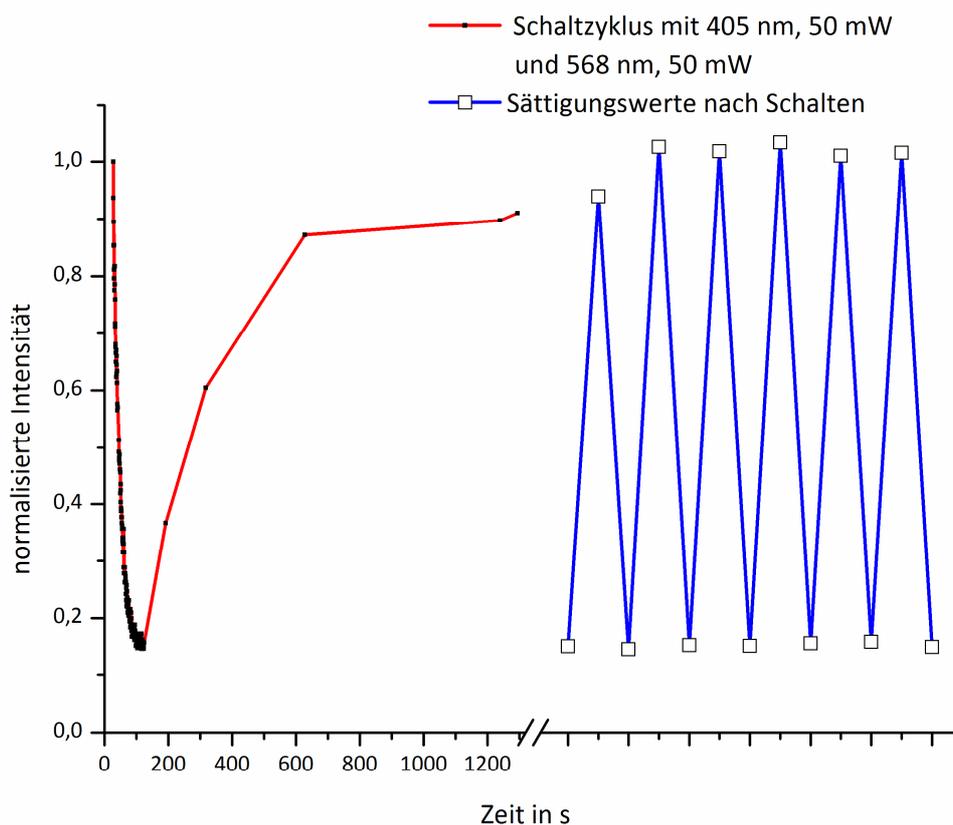


Abb. 4.71: Auftragung der Emissionsmodulation des Fluorophors **18** bei unterschiedlicher Bestrahlung. Links: Detail eines Schaltvorgangs mit Sättigung, rechts: Emission über mehrere An-Aus-Zustände hinweg (Sättigung).^[117]

Auf Grund seiner Schaltbarkeit mit sichtbarem Licht, der Möglichkeit zur Sättigung des Aus-Zustandes, der Emissionsmodulation von annähernd 100 % und seiner sehr guten Stabilität und Reversibilität sollte das Stilbazolium-Dithienylethen **18** ein geeigneter Kandidat für die Auflösungserhöhung in der Fluoreszenz-Mikroskopie mittels einer RESOLFT-Methode sein. Die Anwendung dieser Verbindung in einem tatsächlichen Experiment steht aber noch aus.

4.3.3 Zusammenfassung

In Kapitel 4.3.2 wurden mehrere photoschaltbare fluorophore Systeme vorgestellt. Es wurden nicht-kovalente Systeme in PMMA-Polymerfilmen diskutiert, die die Fluoreszenzmodulation auf Einzelmolekülebene demonstrierten und die Eignung des Dithienylethens **16** zur Fluoreszenzmodulation in einem solchen Aufbau belegten.

Auf Basis von kovalent verknüpften Dithienylethen-Farbstoff-Konjugaten konnten effiziente photochrome und fluoreszierende Verbindungen synthetisiert werden, z. B. die

Anthracenverbindung **35**, das Acridonderivat **36** und das Rhodamin **23**. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Güte der Fluoreszenzmodulation von der molekularen Struktur abhing und diese Verbindungen prinzipiell zur Nutzung für RESOLFT-Methoden geeignet waren. Ebenso wurden anhand einiger Beispiele vorläufige Ergebnisse zum Mechanismus der Fluoreszenzlöschung diskutiert. Eine Besonderheit stellte die Verbindung **18** dar, bei der das Dithienylethenmolekül selbst das Fluorophor war. Die sehr guten Schalteigenschaften und die herausragende Stabilität machten diese Verbindung zu einem aussichtsreichen Kandidaten für weitere Experimente. Das Bisacridon **36**, das Rhodaminderivat **23HCl** und das Pyridiniumdithienylethen **18** zeichneten sich zusätzlich durch ihre Schaltbarkeit mit sichtbarem Licht aus.

Alle angesprochenen Beispiele belegen die Eignung der Dithienylethene als Photoschalter in photochromen Farbstoffen auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Wege zur Funktionalisierung photochromer Diarylethene erarbeitet. Mit Hilfe dieser neuen Syntheseverfahren wurden gezielt Photoschalter hergestellt, die sich mit sichtbarem Licht schalten ließen. Des Weiteren wurden unter Zuhilfenahme dieser Ergebnisse photoschaltbare Fluorophore auf Basis von Diarylethenen entwickelt und in Polymermatrizes (nicht-kovalent) sowie in Lösung (kovalent) untersucht. Dabei sollten die überragenden photochromen Eigenschaften der Diarylethene im Hinblick auf die Nutzung als Photoschalter für die Auflösungserhöhung in der Fluoreszenz-Mikroskopie mittels RESOLFT-Methoden erforscht werden.

Durch die Kombination des Dithienylethens **16** (Abb. 5.3) und des kommerziell erhältlichen Rhodamin-Farbstoffs ATTO 594 auf nicht-kovalente Weise wurde die Schaltbarkeit von Fluorophoren in einer PMMA-Matrix untersucht. Dazu wurden Lösungen aus Polymer, Farbstoff und Photoschalter durch *spin coating* als dünne Schicht auf einem Glasträger aufgebracht und durch eine TIR-mikroskopische Methode untersucht. Dabei konnte bei tausendfachem Überschuss des Dithienylethens die reversible Fluoreszenzlöschung der Farbstoffe auf Einzelmolekülebene gezeigt werden (Abb. 5.1).

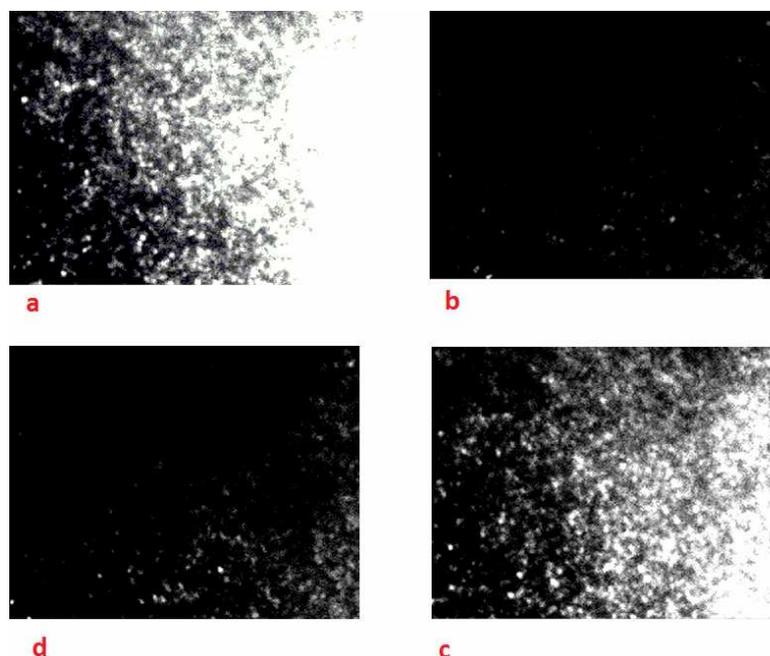


Abb. 5.1: Einzelmolekülaufnahmen von PMMA-Filmen einer 1:1000 Mischung von Atto 594 und Photoschalter **16**. Ein heller Punkt entspricht etwa einem fluoreszierenden Farbstoffmolekül ($\lambda_{\text{ex}} = 565 \text{ nm}$). Von a nach b und c nach d: Löschen der Atto Fluoreszenz durch Photoschalten von **16** mit UV-Licht (378 nm). Von b nach c: Wiederherstellen der Fluoreszenz durch Öffnung des Photoschalters (UV Licht aus).

Das Verlöschen der hellen Punkte (ATTO-Moleküle) bei Bestrahlung der Probe mit UV-Licht (z. B. von a nach b in Abb. 5.1) zeigt deutlich die Fluoreszenzmodulation. Sie ließ sich durch Anpassen der UV-Laser-Intensität variieren, so dass die Emission zurückkehrte (z. B. b nach c). Dieser Zyklus konnte oft und ohne nennenswerte Ermüdung des Systems wiederholt werden. Aufgrund der Beschaffenheit der Probe wurde hierbei ein RET-Mechanismus angenommen.

Die für die Funktionalisierung von Diarylethenen neu entwickelten Synthesestrategien umfassten die erstmalige Verwendung der sog. Click-Reaktion mit Dithienylethenen (Abb. 5.2). In diesem Zusammenhang wurde eine alternative, kostengünstige und dabei effiziente Methode zur Darstellung des Bausteins **26** entwickelt. Dieser bildet das Ausgangsmaterial zur Synthese der bis dato unbekannten photochromen Dithienylethene **32** – **36** mit guten Ausbeuten, von denen sich **34**, **35** und **36** als photoschaltbare Fluoreszenzfarbstoffe einsetzen ließen. Die Ergebnisse wurden bereits in einem Fachjournal publiziert.^[82] Das erarbeitete Synthese-Protokoll hat sehr großes Potenzial in Zukunft weitere funktionelle photoschaltbare Materialien zugänglich zu machen. Die Bandbreite möglicher Verbindungen ist wegen der großen Vielfalt und guten Zugänglichkeit an organischen Aziden enorm.

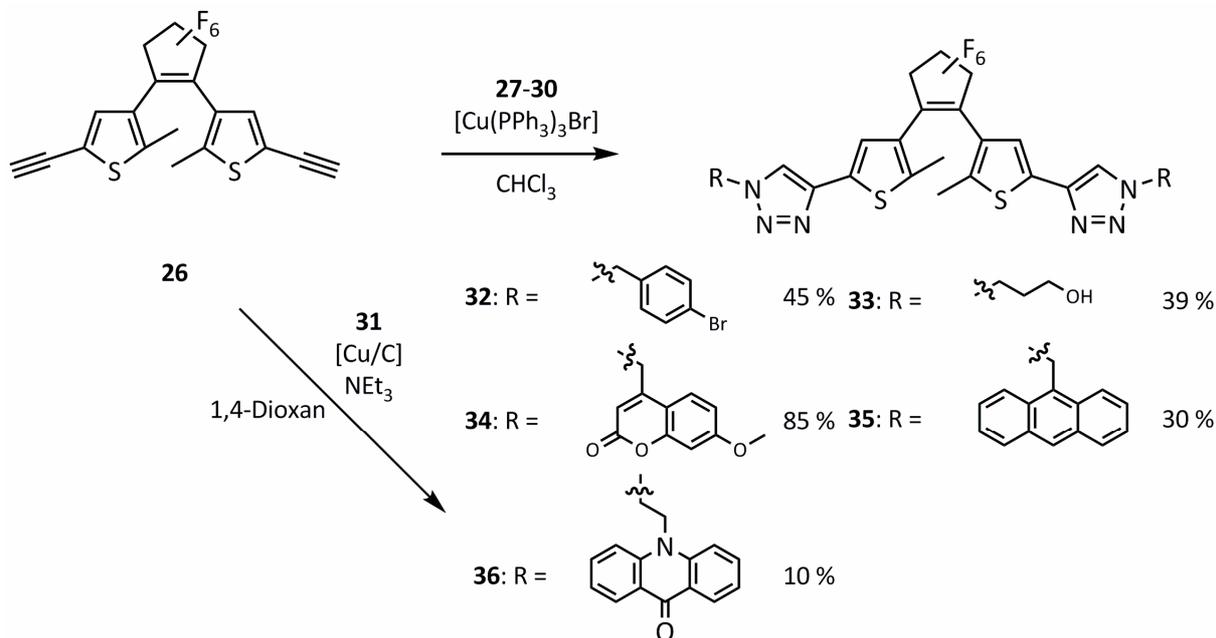


Abb. 5.2: Neu synthetisierte Dithienylethene durch Click-Chemie.

Außerdem wurden neue Dithienylethene (Abb. 5.3) mittels einer durch die Literatur inspirierten Variante der bekannten Wittig-Reaktion, jedoch unter Phasen-Transfer-Katalyse, synthetisiert. Dabei konnten zahlreiche neue Verbindungen erhalten werden, z. B. die Ester

15 und **16**, das Bispyridyl-Dithienylethen **17** (Abb. 5.4) oder das Bispyridinium-Dithienylethen **18**, dessen Fluoreszenz sich bei Bestrahlung modulieren ließ. Die Reaktionen waren präparativ einfach durchzuführen und lieferten die gewünschten Produkte in moderaten bis guten Ausbeuten. Teile dieser Ergebnisse wurden ebenfalls publiziert.^[74,117]

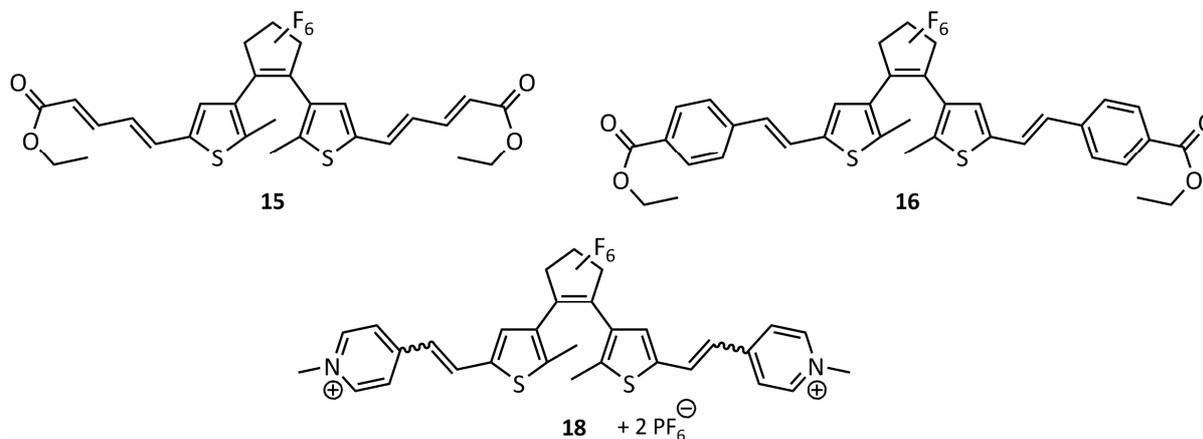


Abb. 5.3: Die Dithienylethene **15**, **16** und **18** konnten in dieser Arbeit erstmalig synthetisiert werden, dabei wurde die PTK-Wittig-Reaktion eingesetzt.

Bei der Erforschung von Dithienylethenen, die sich gezielt mit sichtbarem Licht schalten ließen, konnten die erarbeiteten synthetischen Erfahrungen ebenfalls einfließen. Mehrere Vis-Dithienylethene konnten realisiert werden. So eignete sich insbesondere die Wittig-Reaktion zur Erweiterung des konjugierten π -Systems der Thiopheneinheiten. Der Einfluss der sukzessiven Erweiterung der konjugierten Doppelbindungen wurde untersucht und erwartungsgemäß eine bathochrome Verschiebung der UV-Absorptionsbanden mit steigender Zahl an Doppelbindungen in Kombination mit elektronenziehenden Substituenten festgestellt. Beispielsweise ließ sich die Verbindung **17** mit sichtbarem Licht der Wellenlänge 405 nm in ihr geschlossenes Isomer überführen und reversibel mit sichtbarem Licht höherer Wellenlänge wieder zurück schalten (Abb. 5.4). Dabei konnten keine Nebenreaktionen der neu eingeführten Doppelbindungen durch *cis-trans*-Isomerisierungen beobachtet werden.^[74] Alle untersuchten Verbindung zeigten reversible P-Typ Photochromie in Lösung, die untersuchten Lösungen waren im Dunkeln über Wochen stabil.

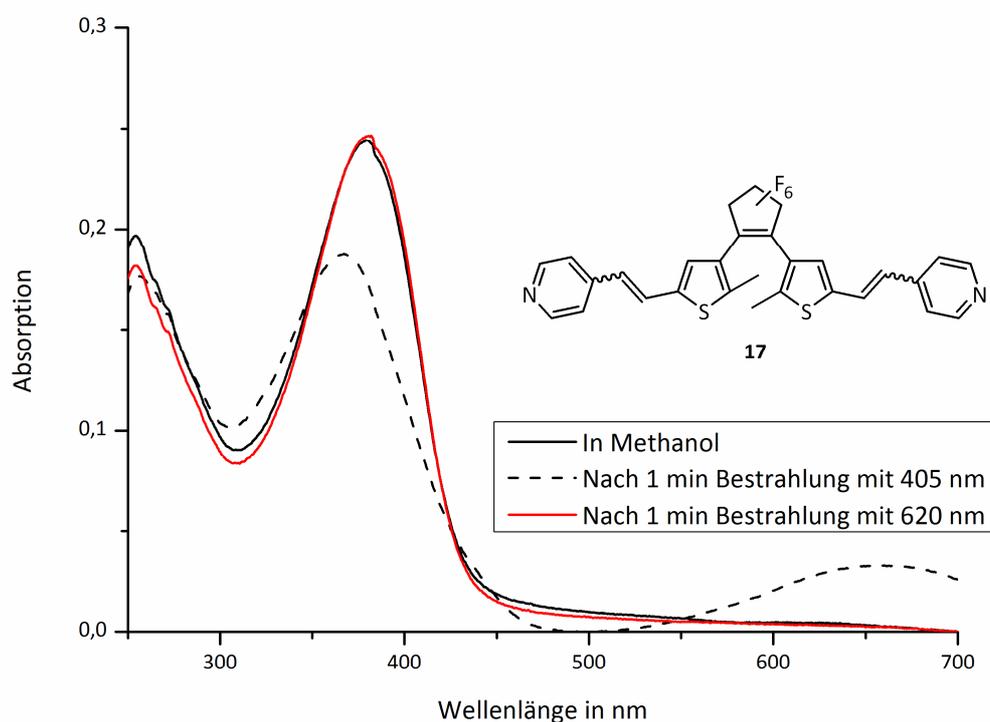


Abb. 5.4: Das Bispyridin-Dithienylethen **17** lässt sich auf Grund der Erweiterung seines konjugierten π -Systems mit elektronenziehenden Substituenten mit Hilfe sichtbaren Lichts schalten.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden kovalente Konjugate aus Dithienylethenen und Fluorophoren durch Wittig- und auch durch Click-Reaktionen synthetisiert und deren Eigenschaften mit Hilfe von Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Dabei wurden die bekannten und gut untersuchten Fluorophore Acridon, Anthracen, Cumarin und Rhodamin B mit den Photoschaltern verknüpft. Alle bis auf die Cumarine schienen prinzipiell für eine Anwendung in der RESOLFT-Mikroskopie geeignet zu sein. So zeigte beispielsweise ein Anthracen-Derivat **35** ein sehr effizientes Schalten der Fluoreszenz zwischen einem An- und einem Aus-Zustand in Dichlormethan (Abb. 5.5). Beim Schalten des Dithienylethens mit 365 nm und 620 nm Licht konnte die Emission des Anthracens mehrmals zwischen 100 und 15 % Intensität moduliert werden. Genauere Untersuchungen der spektralen Überlappung von Donor und Akzeptor im offenen und geschlossenen Isomer legten einen PET-Mechanismus für die Fluoreszenzlöschung nahe. Dabei konnten aus Mangel an Daten andere Mechanismen allerdings nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden. Sehr ähnlich

verhielt es sich bei einem Bisacridon-Dithienylethen **36**, das sich auch mit sichtbarem Licht schalten ließ.

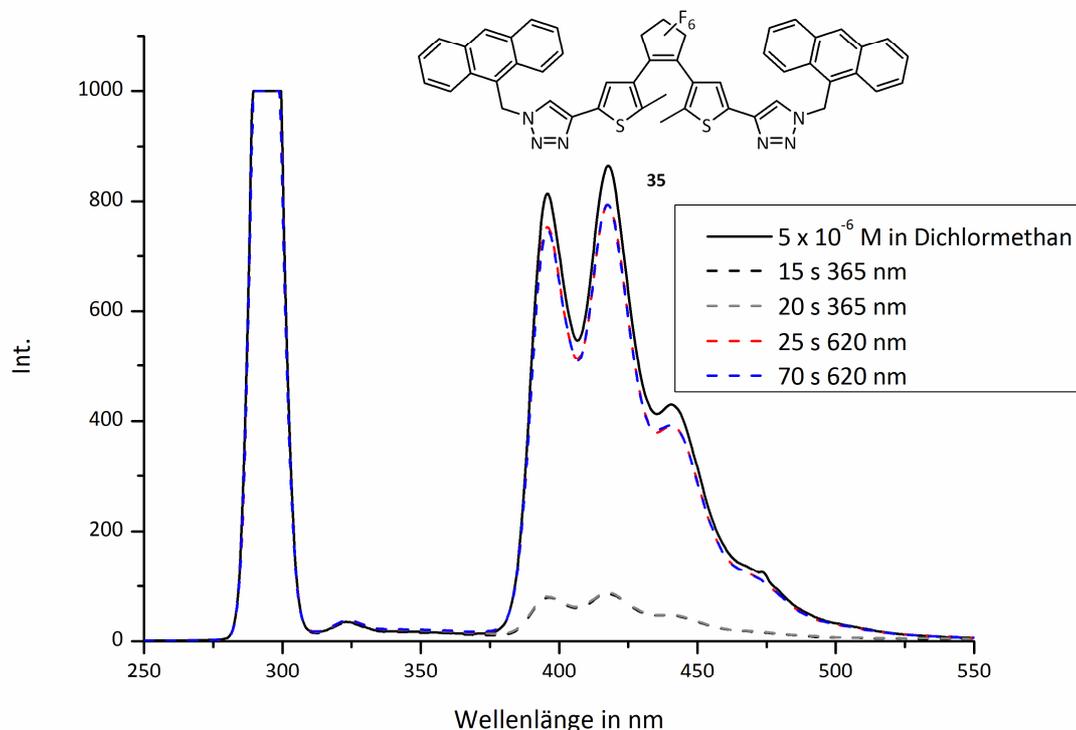


Abb. 5.5: Emission des Dianthracen-Dithienylethens **35** ($\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}$) bei Photoschalten mit 365 nm und 620 nm Licht.

Das durch Wittig-Reaktion dargestellte photochrome Dithienylethen **18** (Abb. 5.3) zeigte ebenfalls sehr gute Modulation der Fluoreszenz (Abb. 5.6), allerdings nach einem anderen Mechanismus. Bei der Umlagerung der Elektronenpaare des Molekülgerüsts im Zuge der photochromen Reaktion erfolgte eine direkte Aufhebung der fluoreszenten Eigenschaften des Fluorophors. Die Schaltung der Verbindung konnte dabei mit Vis-Licht der Wellenlängen 405 nm (Schließen) und 620 nm (Öffnen) erfolgen. Der Photoschalter **18** zeigte eine sehr gute Reversibilität der Schaltung in Verbindung mit großer thermischer und photochemischer Stabilität. Die kinetischen Daten dieser Verbindung, die aus den spektroskopischen Untersuchungen gewonnen wurden, lassen eine Anwendbarkeit in einem RESOLFT-Experiment sinnvoll erscheinen. Weitere Arbeiten mit dieser Verbindung sollen in Zukunft diese vorläufigen Ergebnisse weiter untermauern.

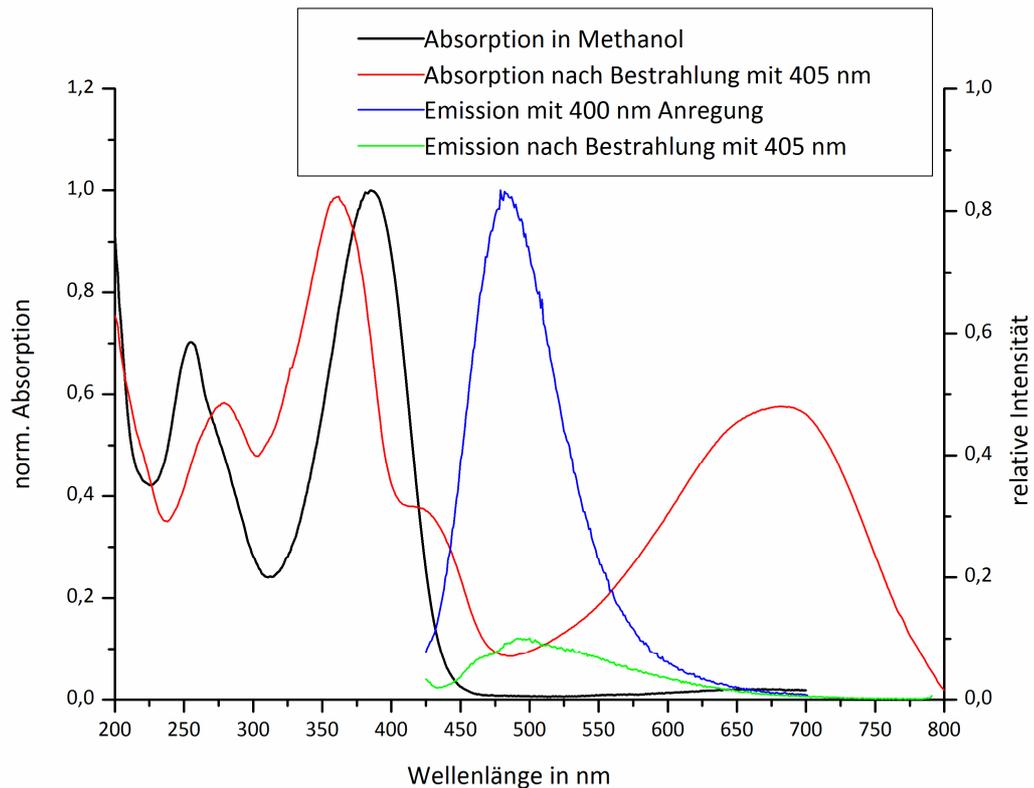


Abb. 5.6: Normierte Absorptionsspektren (schwarz und rot, linke Skala) und Emissionsspektren ($\lambda_{\text{ex}} \approx 400$ nm, blau und grün, rechte Skala) von **18**.^[117]

In Zukunft können die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zur schnellen und einfachen Synthese von (Vis)-Photoschaltern und Konjugaten mit Fluorophoren genutzt werden. Auch andere funktionelle photoschaltbare Materialien sind mit Hilfe der ausgearbeiteten Strategien zugänglich. Die hier vorgestellten photoschaltbaren Fluorophore eignen sich fast alle grundsätzlich für RESOLFT, genauere Untersuchungen und Experimente sind Gegenstand zukünftiger Arbeiten.

6 Experimentelles

6.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Bestrahlungsexperimente:

Bestrahlungen wurden, sofern nicht anders vermerkt, in einer Messküvette durchgeführt, in der auch die entsprechenden UV/Vis- oder Fluoreszenzspektren aufgenommen wurden.

Als Lichtquellen dienten ein RPR-100 Rayonet Photochemical Chamber Reactor der *Southern New England Ultraviolet Company* mit Lampen mit Emissionsmaxima von 300 nm, 350 nm und 420 nm (je ± 20 nm bei Halbwertsbreite) oder Dioden der Wellenlängen 365 nm (56 mW, *Nichia*), 385 nm (38 mW, *Nichia*), 400 nm (57 mW, *Prolight*), 590 nm (36 mW, *Prolight*), 620 nm (230 mW, *Edison*).

Dünnschichtchromatographie:

Dünnschichtchromatogramme wurden, sofern nicht anders erwähnt, mit Merck DC-Folien, Kieselgel 60 auf Aluminiumfolie (F254) durchgeführt. In besonders gekennzeichneten Fällen wurden Macherey-Nagel Polygram Alox N/UV-Folien mit Aluminiumoxid auf Polyester benutzt. Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht (254 nm, Desaga MinUVis) bzw. durch Anfärben mit Kaliumpermanganat oder Iod.

Gaschromatographie (GC):

Gaschromatogramme wurden mit einem Shimadzu GC-20A-Gerät mit Kapillarsäule Hewlett-Packard Ultra 2 (25 m Länge, 0.2 mm Innendurchmesser, 0.33 μ m Filmdicke) mit Stickstoff als Trägergas (100 kPa) und einem Flammenionisationsdetektor aufgenommen. Flächenverhältnisse wurden unkorrigiert angegeben. Injektortemperatur: 250 °C, Detektortemperatur: 300 °C, Temperaturverlauf: 75 °C für 4 min isotherm, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 5.5 min isotherm. t_R = Retentionszeit.

GC/MS:

Gaschromatogramme wurden mit einem Shimadzu GC-17A (Version 3) / MS QP 5050A mit Kapillarsäule Hewlett-Packard 5 MS (25 m Länge, 0.2 mm Innendurchmesser, 0.33 μ m Filmdicke) und Helium als Trägergas (0.95 bar) aufgenommen. Elektronenstoßionisierung

erfolgte mit 70 eV Ionisierungsspannung. Flächenverhältnisse wurden unkorrigiert wiedergegeben. Injektortemperatur: 250 °C, Detektortemperatur: 300 °C. Temperaturverlauf: Methode 2: 75 °C für 5 min isotherm, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 4.5 min isotherm. Methode 3: Start bei 150 °C, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 18 min isotherm. t_R = Retentionszeit.

ESI-MS:

ESI-Massenspektren wurden mit einem Esquire 3000 Gerät der Firma Bruker Daltonik mit Ionenfalle und ESI-Quelle aufgenommen. Die Proben wurden direkt mit einer automatischen Spritze eingeführt. Stickstoff diente als Zerstäuber- und Trockengas und wurde mit dem Stickstoffgenerator NGM 11 von Bruker generiert. Zur Kühlung der Ionenfalle wurde Helium verwendet. Die Massenspektren wurden mit der Bruker Daltonik esquireNT 4.0 esquireControl Software (V6.04) aufgenommen und mit der Data Analysis Software 2.0 bearbeitet.

EI-MS:

EI-Massenspektren wurden mit einem Autospec X Magnetsektor Massenspektrometer mit EBE Geometrie der Firma Vacuum Generators mit einer Standard EI-Quelle aufgenommen. Die Proben wurden per Schubstange und Aluminiumtiegel eingeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 8 kV. Die Spektren wurden mit der OPUS Software (V3.6) aufgenommen und prozessiert, wobei über mehrere einzelne Spektren akkumuliert wurde.

Fluoreszenzspektroskopie:

Fluoreszenzspektren wurden mit dem Fluoreszenzspektrometer LS50B der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nicht entgast, sofern nicht anders vermerkt.

Lösungsmittel:

Einige Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert oder/und falls nötig absolutiert:

Cyclohexan	Dest. über Kaliumhydroxid
Dichlormethan	Dest. über Kaliumcarbonat

Diethylether	Dest. über Kaliumhydroxid, anschl. über Lithiumaluminiumhydrid
Ethylacetat	Dest., anschl. Filtration über bas. Aluminiumoxid
Tetrahydrofuran	Dest. über Kaliumhydroxid, anschl. über Kalium
Toluol	Dest. über Kalium

Andere wurden in p.a.-Qualität bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt: Aceton, Acetonitril, Benzol, Chloroform, Dimethylformamid, 1,4-Dioxan, Essigsäure, Ethanol, *n*-Hexan, Methanol, Toluol.

MALDI-TOF-MS:

Massenspektren wurden mit einem Voyager DE Gerät der Firma PE Biosystems mit 1.2 m Flugrohr aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte mittels eines LSI Stickstofflasers (337 nm Wellenlänge, 3 ns Pulsbreite, 3 Hz Wiederholungsrate). Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV. Es wurden positive Ionen detektiert und als Matrix wurde 2,5-Dihydroxybenzoesäure verwendet. Die Spektren wurden mit der Voyager Instrument Control Software (V. 950025 REV1) aufgenommen, wobei über mehrere Spektren akkumuliert wurde, die jeweils mit 50 Laserschüssen erhalten wurden.

MFB:

Massenfeinbestimmungen wurden mit dem Fourier Transform Ionen Cyclotron Resonanz Massenspektrometer APEX III der Firma Bruker Daltonik aufgenommen, das mit einem 7.0 T supraleitenden Magneten und einer ESI/MALDI Ionenquelle ausgestattet war. Stickstoff diente als Zerstäuber- und Trockengas und wurde mit dem Stickstoffgenerator NGM 11 von Bruker generiert. Zur Kühlung der Detektorzelle wurde Argon verwendet. Die Akkumulierung und Bearbeitung der Daten erfolgte mit XMASS NT 5.0 am PC. Die ermittelten und berechneten Ionenmassen sind tatsächliche Ionenmassen, d.h. die Masse des fehlenden Elektrons wurde bei den Messungen berücksichtigt.

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR-Spektren wurden mit dem 500 MHz Multiresonanzspektrometer DRX 500 der Firma Bruker bei einer Messfrequenz von 500.1 MHz aufgenommen. Sofern nicht anders vermerkt, sind alle Messungen bei 300 K durchgeführt worden. Die chemischen Verschiebungen wurden in ppm angegeben. Als Referenz dienten die Restwasserstoffsignale des verwendeten deuterierten Lösungsmittels: Aceton- d_6 (2.050 ppm), CDCl_3 (7.260 ppm), CD_2Cl_2 (5.320 ppm), DMSO- d_6 (2.500 ppm), Methanol- d_4 (4.870 ppm).

^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem 500 MHz Multiresonanzspektrometer DRX 500 der Firma Bruker bei einer Messfrequenz von 125.8 MHz aufgenommen. Sofern nicht anders vermerkt, sind alle Messungen bei 300 K durchgeführt worden. Die chemischen Verschiebungen wurden in ppm angegeben. Als Referenz dienten die ^{13}C -Signale des verwendeten deuterierten Lösungsmittels: Aceton- d_6 (29.8 ppm), CDCl_3 (77.00 ppm), CD_2Cl_2 (54.0 ppm), DMSO- d_6 (39.5 ppm), Methanol- d_4 (49.0 ppm).

^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem 500 MHz Multiresonanzspektrometer DRX 500 der Firma Bruker bei einer Messfrequenz von 470.4 MHz aufgenommen. Sofern nicht anders vermerkt, sind alle Messungen bei 300 K durchgeführt worden. Die chemischen Verschiebungen wurden in ppm angegeben. Als Referenz diente das Signal von C_6F_6 (-162.9 ppm).

2D-NMR Spektren wurden mit dem 500 MHz Multiresonanzspektrometer DRX 500 der Firma Bruker aufgenommen. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Messungen bei 300 K durchgeführt worden. Die Referenzierung erfolgte wie bei den entsprechenden 1D-NMR-Spektren.

Säulenchromatographie:

Die Chromatographien wurden mit Kieselgel MN 60 (Korngröße 0.040-0.063 mm) der Firma Macherey & Nagel als stationärer Phase durchgeführt.

UV/VIS-Spektroskopie:

UV/VIS-Spektren wurden mit dem UV/VIS-Spektrometer Lambda 40 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden, sofern nicht anders vermerkt, nicht entgast.

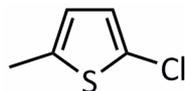
6.2 Funktionalisierung durch Suzuki-Kupplungen

6.2.1 Kommerziell erhältliche Edukte

4-Iodanisol, 4-Iodbenzonnitril, 4-Iodmethylbenzoat, 4-Isopropoxycarbonylphenylboronsäure, 2-Methylindol, 2-Methylthiophen, Perfluorocyclopenten, *Tetrakis*(triphenylphosphin)-palladium(0).

6.2.2 Vorstufen

2-Chlor-5-methylthiophen^[23]



5.0 mL (52 mmol) 2-Methylthiophen werden in 30 mL Benzol und 30 mL Essigsäure gelöst und 7.6 g (60 mmol) *N*-Chlorsuccinimid zugegeben. Es wird 1 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Es werden 50 mL Wasser zugegeben und die Mischung wird dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ausbeute: 6.5 g farblose Flüssigkeit, 49 mmol, 94 %.

Summenformel: C₅H₅ClS.

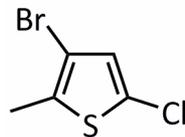
Molare Masse: 132.61 g/mol.

Siedebereich: 40 – 52 °C, 66 mbar.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.40 (s, 3H, CH₃), 6.51 (m, 1H, ArH), 6.68 (m, 1H, ArH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.5$ (CH_3), 124.4, 125.8, 126.5, 138.5 ppm.

3-Brom-5-Chlor-2-methylthiophen



1.0 g (7.5 mmol) 2-Chlor-5-methylthiophen werden in 50 mL Dichlormethan gelöst. Eine Lösung von 0.39 mL (7.6 mmol) Brom in 3 mL Dichlormethan wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft und anschließend wird über Nacht gerührt, wobei das Kühlbad auftaut. Die Reaktionsmischung wird in 50 mL 3 M NaOH-Lösung gegeben und zweimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

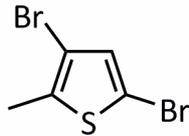
Ausbeute: 1.5 g gelbe Flüssigkeit, 7.3 mmol, 96 %

Summenformel: $\text{C}_5\text{H}_4\text{BrClS}$.

Molare Masse: 211.51 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.32$ (s, 3H, CH_3), 6.72 (s, 1H, ArH) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV, Methode 2): $t_R = 9.9$ min, m/z (%) = 212 (70, $[\text{M}]^+$), 175 (10, $[\text{M-Cl}]^+$), 131 (100, $[\text{M-Br}]^+$).

2,4-Dibrom-5-methylthiophen

9.8 g (100 mmol) 2-Methylthiophen werden in 60 mL Benzol und 60 mL Essigsäure gelöst und 4.5 g (250 mmol) *N*-Bromsuccinimid zugegeben. Die Suspension wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Die Mischung wird in 100 mL 3 M NaOH-Lösung gegeben und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 100 mL 3 M NaOH-Lösung und einmal mit 100 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Cyclohexan über Kieselgel filtriert, das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt. Die verbleibende gelbe Flüssigkeit wird im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 10.8 g gelbe Flüssigkeit, 42 mmol, 42 %.

Summenformel: C₅H₄Br₂S.

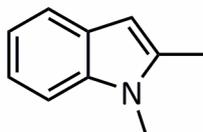
Molare Masse: 255.96 g/mol.

Siedebereich: 50 – 53 °C, 0.05 mbar.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.34 (s, 3H, CH₃), 6.86 (s, 1H, ArH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.8 (CH₃), 108.4, 108.6, 131.9, 136.0 ppm.

GC-MS (EI, 70 eV, Methode 2): *t*_R = 11.9 min, *m/z* (%) = 265 (100, [M]⁺), 175 (90, [M-Br]⁺), 96 (80, [M-2Br]⁺).

1,2-Dimethyl-1*H*-indol^[66]

10.0 g (76 mmol) 2-Methylindol werden in 120 mL Aceton gelöst. Unter Eisbadkühlung werden 21.0 g (380 mmol) frisch gemörsertes KOH zugegeben und die Suspension wird 10 min gerührt. Anschließend werden 10 mL (160 mmol) Methyljodid zugegeben und das Eisbad wird entfernt. Es wird über Nacht bei RT gerührt, dann werden 100 mL Ethylacetat zugegeben. Vom Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat wird mit je 200 mL Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es verbleibt eine dunkelrote Flüssigkeit, die im Gefrierfach zu einem Feststoff erstarrt. Dieser wird aus Cyclohexan umkristallisiert.

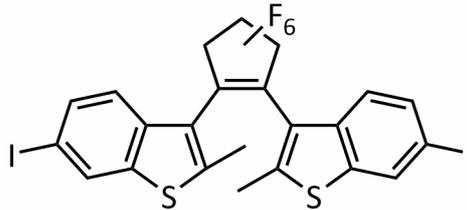
Ausbeute: 8.1 g rosa Nadeln in zwei Fraktionen, 56 mmol, 74 %.

Summenformel: C₁₀H₁₁N.

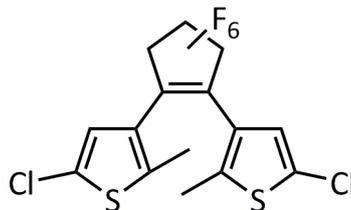
Molare Masse: 145.2 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.46 (s, 3H, CH₃), 3.68 (s, 3H, NCH₃), 6.29 (s, 1H, ArH), 7.11 (m, 1H, ArH), 7.19 (m, 1H, ArH), 7.29 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.56 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, ArH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.8 (CH₃), 29.4 (NCH₃), 99.6, 108.8, 119.3, 119.6, 120.5, 128.0, 136.8, 137.3 ppm.

1,2-Bis(6-iodo-2methylbenzo[*b*]thiophen-3-yl)hexafluorcyclopenten (1)

Die Synthese dieser Verbindung wurde analog den Vorschriften aus der eigenen Diplomarbeit durchgeführt.^[21]

1,2-Bis(5-chlor-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorcyclopenten (2)

5.0 g (24 mmol) 3-Brom-5-Chlor-2-methylthiophen werden in 100 mL abs. Diethylether gelöst und unter einer Argonatmosphäre auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Über 1 h werden 16.0 mL (26 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) zugetropft und nach 1 h Rühren werden 1.6 mL (12 mmol) Perfluorocyclopenten mit einer gekühlten Kanüle in einer Portion rasch zugegeben. Es wird 60 h gerührt, wobei das Kühlbad auftaut. Es werden je 50 mL verd. Salzsäure und Wasser zugegeben, die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird mit 100 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.75 g, 1.7 mmol, 14 %.

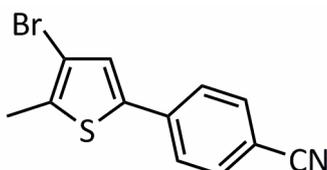
Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_6\text{S}_2$.

Molare Masse: 437.35 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.89$ (s, 6H, CH_3), 6.88 (s, 2H, ArH) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 435.9 (100), 385.9 (55), 365.9 (30).

4-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)benzonnitril (4)



2.0 g (7.8 mmol) 2,4-Dibrom-5-methylthiophen werden in 20 mL abs. THF gelöst und unter einer Argonatmosphäre auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. 5.2 mL (8.4 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) werden über 45 min zugetropft, anschließend wird 2 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Danach werden 3.2 mL (11.8 mmol) Tri-*n*-Butylborat über 1 h zugetropft und nochmals 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wonach das Kühlbad entfernt wird. Nach 20 min Auftauen werden 1.83 g (8.0 mmol) 4-Iodbenzonnitril und 16 mL ges. Na_2CO_3 -Lösung zugegeben und 0.5 h Argon hindurchgeleitet. Es wird eine Spatelspitze *Tetrakis*(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben, die Mischung wird für 60 h bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT werden 30 mL verd. Salzsäure zugegeben und die Mischung wird dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 mL ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.14 g farbloser Feststoff, 4.1 mmol, 53 %.

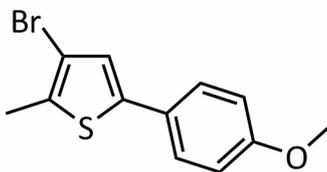
Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrNS}$.

Molare Masse: 278.17 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.44$ (s, 3H, CH_3), 7.22 (s, 1H, ArH, Thiophen), 7.58 (m, 2H, ArH), 7.65 (m, 2H, ArH) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 279.0 (100), 198.0 (100), 154.0 (15), 146.0 (23).

4-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)anisol (5)



1.0 g (3.9 mmol) 2,4-Dibrom-5-methylthiophen werden in 10 mL abs. THF gelöst und unter einer Argonatmosphäre auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. 2.6 mL (4.2 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) werden über 45 min zugetropft, anschließend wird 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Danach werden 1.6 mL (5.9 mmol) Tri-*n*-Butylborat über 1 h zugetropft und nochmals 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, wonach das Kühlbad entfernt wird. Nach 20 min Auftauen werden 0.88 g (3.8 mmol) 4-Iodanisol und 8 mL ges. Na_2CO_3 -Lösung zugegeben und 30 min Argon hindurchgeleitet. Es wird eine Spatelspitze *Tetrakis*(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben, die Mischung wird für 60 h bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT werden 20 mL verd. Salzsäure zugegeben und die Mischung wird dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 30 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.82 g beiger Feststoff, 2.9 mmol, 74 %.

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrOS}$.

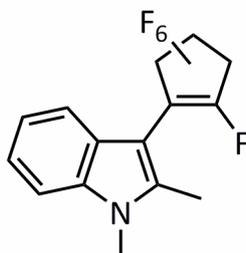
Molare Masse: 283.18 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.40 (s, 3H, CH_3), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 6.90 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, ArH), 6.99 (s, 1H, ArH, Thiophen), 7.43 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, ArH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.9 (CH_3), 55.5 (OCH_3), 109.8, 114.5, 124.6, 126.5, 126.8, 132.71, 141.2, 159.5 ppm.

MS (ESI, negativ): $m/z = 283.2 [M]^-$.

3-(2-Heptafluorocyclopent-1-enyl)-1,2-dimethyl-1*H*-indol (6)



2.0 g (14 mmol) 1,2-Dimethylindol und 2.0 g Kieselgel werden in 40 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, mit 2.9 g (15 mmol) *N*-Bromsuccinimid versetzt und 2 h bei RT gerührt. Die Mischung wird über eine Schicht Kieselgel filtriert (Wasserstrahlvakuum) und mit Cyclohexan gewaschen, das Filtrat wird verworfen. Das gelbe 3-Brom-1,2-dimethyl-1*H*-indol wird mit 150 mL Diethylether in einen Schlenkkolben eluiert. Das Lösungsmittel wird bei 0.5 mbar und RT entfernt, anschließend werden 50 mL abs. THF unter einer Argonatmosphäre zugegeben und die Lösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. 19.6 mL (15.4 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) werden zugetropft und es wird 30 min gerührt. Anschließend werden 1.9 mL (15 mmol) Perfluorocyclopenten mit einer gekühlten Kanüle in einer Portion rasch zugegeben. Es wird über Nacht gerührt, wobei das Kühlbad auftaut. Nach Zugabe von je 50 mL Wasser und Diethylether werden die Phasen getrennt, die wässrige Phase wird mit zweimal je 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird über eine Schicht Kieselgel filtriert (Wasserstrahlvakuum, CH/EE 7:3), das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingeeengt und der Rückstand gegebenenfalls aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3.7 g brauner Feststoff, 11 mmol, 79 %.

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{N}$.

Molare Masse: 337.24 g/mol.

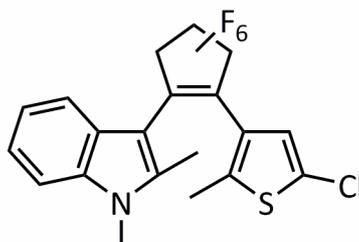
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.41 (d, *J* = 1.9 Hz, 3H, CH₃), 3.75 (s, 3H, NCH₃), 7.21 (m, 1H, ArH), 7.27 (m, 1H, ArH), 7.34 (d, ³*J* = 8.0 Hz, ArH), 7.59 (d, ³*J* = 8.0 Hz, ArH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃):* δ = 11.8 (CH₃), 30.2 (NCH₃), 95.6, 109.5, 119.5, 121.4, 122.4, 125.8, 137.2, 139.3 ppm.

¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -130.7 (s, br, 1F), -130.4 (d, *J* = 2.8 Hz, 2F), -117.7 (d, *J* = 15.0 Hz, 2F), -106.9 (d, *J* = 12.1 Hz, 2F) ppm.

MS (ESI, positiv): *m/z* = 338.1 [M+H]⁺.

1-(1,2-dimethyl-1*H*-indol-3-yl)-2-(5-chlor-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (7)



1.25 g (6.0 mmol) 3-Brom-5-Chlor-2-methylthiophen werden in 50 mL abs. Diethylether gelöst und unter einer Argonatmosphäre auf -78 °C abgekühlt. Über 1 h werden 4.0 mL (6.5 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) zugetropft, nach 1 h Rühren wird eine Lösung von 2.0 g (6.0 mmol) 3-(2-Heptafluorocyclopent-1-enyl)-1,2-dimethyl-1*H*-indol (**6**) in 5 mL abs. Tetrahydrofuran über 30 min zugetropft. Es wird über Nacht gerührt, wobei das Kühlbad auftaut. Nach Zugabe von 10 mL verd. Salzsäure wird die Mischung mit zweimal je 50 mL Diethylether extrahiert. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird mit 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel fraktioniert (CH/EE 8:2).

Ausbeute: 1.0 g, 2.2 mmol, 37 %.

* Einige oder alle Signale des zentralen Perfluorocyclopentenrings sind im Spektrum wegen geringer Intensität manchmal nicht zu sehen, das wurde auch schon von anderen beschrieben.^[118]

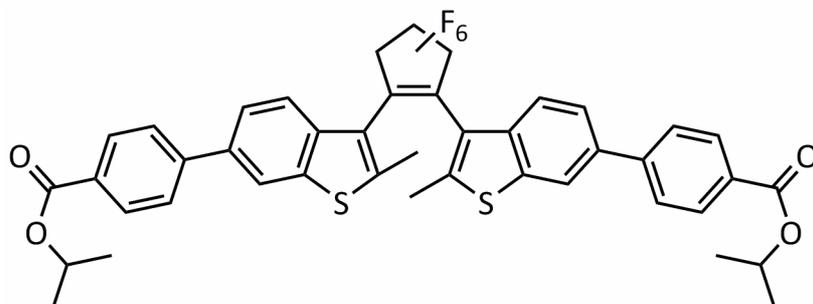
Summenformel: C₂₀H₁₄ClF₆ NS.

Molare Masse: 449.84 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.69 (s, 3H, CH₃, Thiophen), 2.02 (s, 3H, CH₃, Indol), 3.66 (s, 3H, NCH₃), 6.96 (s, 1H, ArH, Thiophen), 7.14 (m, 1H, ArH), 7.23 (m, 1H, ArH), 7.28 (m, 1H, ArH), 7.55 (m, 1H, ArH) ppm.

6.2.3 Synthese der photochromen Zielverbindungen

Diisopropyldithienylethen 3



50 mg (0.07 mmol) 1,2-Bis(6-iodo-2methylbenzo[*b*]thiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**1**), 58 mg (0.28 mmol) 4-Isopropoxycarbonylphenylboronsäure und 120 mg (1.13 mmol) Na₂CO₃ werden in 3 mL Tetrahydrofuran und 3 mL Wasser gelöst und entgast, indem für 30 min Argon durchgeleitet wird. Nach Zugabe einer Spatelspitze *Tetrakis*(triphenylphosphin)palladium(0) wird 4 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend bei 80 °C über Nacht gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in 10 mL Wasser gegeben und dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 30 mL Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird flashsäulenchromatographisch an Kieselgel (CH/EE 9:1) fraktioniert.

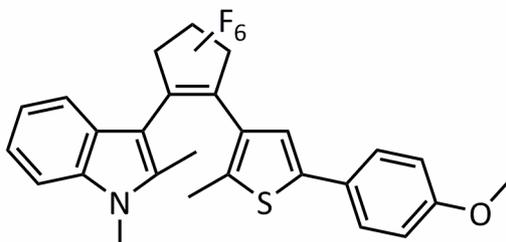
Ausbeute: 8 mg, 0.01 mmol, 14 %.

Summenformel: C₄₃H₃₄F₆O₄S₂.

Molare Masse: 792.85 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):* δ = 1.37 – 1.43 (m, 14H, CH(CH₃)₂), 2.27 + 2.54 (2s, Σ 6H, CH₃), 7.38 + 7.47 (2m, 2H, ArH), 7.59 – 7.66 (2m, 2H, ArH), 7.68 + 7.76 (2d, ³J = 7.9 Hz, 4H, ArH), 7.86 + 7.95 (2s, 2H, ArH), 8.06 + 8.13 (2d, ³J = 8.2 Hz, 4H, ArH) ppm.

1-(1,2-Dimethyl-1H-indol-3-yl)-2-(5-(4'-anisol)-2-methylthiophen-3-yl)hexafluor-cyclopenten (8)



300 mg (1.06 mmol) 4-(4-brom-5-methylthiophen-2-yl)anisol (**5**) werden in 25 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst und unter einer Argonatmosphäre auf -78 °C abgekühlt. Nach Zutropfen von 0.7 mL (1.1 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) wird 1 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 240 mg (0.7 mmol) 3-(2-Heptafluorocyclopent-1-enyl)-1,2-dimethyl-1H-indol (**6**) in 5 mL abs. Tetrahydrofuran über 30 min zugetropft. Es wird über Nacht gerührt, wobei das Kühlbad auftaut. Nach Zugabe von 10 mL verd. Salzsäure wird die Mischung zweimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird mit 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel fraktioniert (CH/EE 8:2).

Ausbeute: 150 mg, 0.29 mmol, 41 %.

Summenformel: C₂₇H₂₁F₆ NOS.

Molare Masse: 521.25 g/mol.

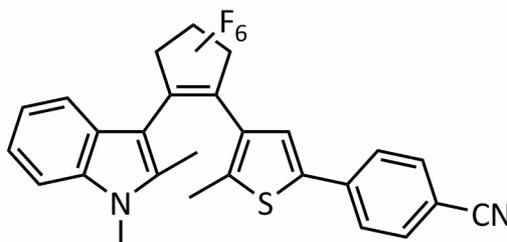
* Doppelter Signalsatz für paralleles und antiparalleles Isomer.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.75 (s, 3H, CH₃, Thiophen), 2.01 (s, 3H, CH₃, Indol), 3.63 (s, 3H, NCH₃), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 6.91 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, ArH), 7.14 (m, 1H, ArH), 7.22 (m, 1H, ArH und s, 1H, ArH), 7.28 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, ArH), 7.45 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, ArH), 7.62 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, ArH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃):* δ = 11.6, 14.8, 30.1, 55.5, 101.3, 109.2, 114.5, 119.7, 121.1, 121.8, 122.1, 125.7, 126.6, 127.0, 137.2, 138.1, 139.9, 141.6, 160.0 ppm.

MS (ESI, positiv): m/z = 522.1 [M]⁺, 544.1 [M+Na]⁺.

1-(1,2-Dimethyl-1H-indol-3-yl)-2-(5-(4'-benzonnitril)-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (9)



395 mg (1.06 mmol) 4-(4-brom-5-methylthiophen-2-yl)benzonnitril (**4**) werden in 25 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst und unter einer Argonatmosphäre auf -78 °C abgekühlt. Nach Zutropfen von 0.7 mL (1.1 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) wird 1 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 240 mg (0.7 mmol) 3-(2-Heptafluorocyclopent-1-enyl)-1,2-dimethyl-1H-indol (**6**) in 5 mL abs. Tetrahydrofuran über 30 min zugetropft. Es wird über Nacht gerührt, wobei das Kühlbad auftaut. Nach Zugabe von 10 mL verd. Salzsäure wird die Mischung zweimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird mit 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel fraktioniert (CH/EE 8:2).

Ausbeute: 41 mg, 0.08 mmol, 14 %.

* Einige oder alle Signale des zentralen Perfluorocyclopentenrings sind im Spektrum wegen geringer Intensität manchmal nicht zu sehen, das wurde auch schon von anderen beschrieben.^[118]

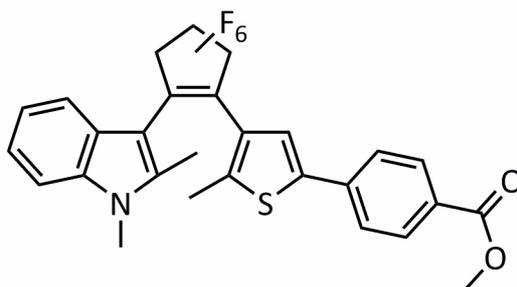
Summenformel: C₂₇H₁₈F₆N₂S.

Molare Masse: 516.50 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80 (s, 3H, CH₃, Thiophen), 2.03 (s, 3H, CH₃, Indol), 3.64 (s, 3H, NCH₃), 7.14 (m, 1H, ArH), 7.22 (m, 1H, ArH und s, 1H, ArH), 7.28 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, ArH), 7.57 (m, 5H, ArH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃):* 11.6, 15.0, 30.2, 101.1, 109.4, 110.9, 116.6, 118.9, 119.6, 121.2, 122.2, 125.1, 125.6, 125.8, 127.4, 132.9, 137.2, 137.9, 139.3, 143.2 ppm.

1-(1,2-Dimethyl-1*H*-indol-3-yl)-2-(5-(4'-methylbenzoat)-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorcyclopenten (10)



500 mg (1.5 mmol) 1-(1,2-dimethyl-1*H*-indol-3-yl)-2-(5-chlor-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorcyclopenten (**7**) in 20 mL abs. Diethylether gelöst und entgast. Unter einer Argonatmosphäre werden 1.4 mL (2.3 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) zugetropft und anschließend 1 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 0.6 mL (2.3 mmol) Tri-*n*-Butylborat wird abermals 1 h bei RT gerührt. In einem zweiten Kolben werden 393 mg (1.5 mmol) 4-Iodmethylbenzoat in 20 mL dest. THF gelöst, mit 5 mL 20 % Na₂CO₃-Lösung und 5 Tropfen Ethylenglycol versetzt und entgast. Anschließend wird eine Spatelspitze *Tetrakis*(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben und die Mischung wird bei 80 °C gerührt, bis die Farbe nach braun umschlägt (ca. 0.5 h). Nach 10 min Abkühlen wird die Mischung aus dem ersten Kolben zugegeben und es wird 1 h zum Rückfluss und 60 h auf

* Einige oder alle Signale des zentralen Perfluorocyclopentenrings sind im Spektrum wegen geringer Intensität manchmal nicht zu sehen, das wurde auch schon von anderen beschrieben.^[118]

60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT werden je 50 mL Diethylether und ges. NaCl-Lösung zugegeben und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel fraktioniert (CH/EE 8:2).

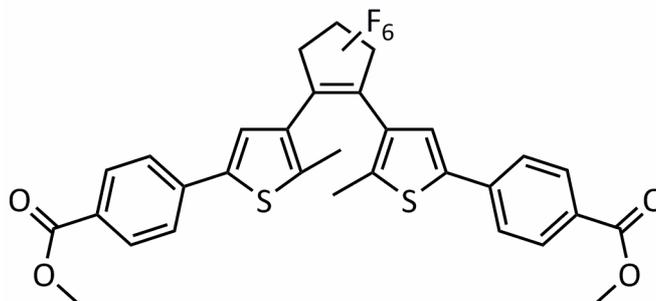
Ausbeute: 110 mg brauner Feststoff, 0.2 mmol, 8 %.

Summenformel: C₂₈H₂₁F₆NO₂S.

Molare Masse: 549.53 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.79 (s, 3H, CH₃, Thiophen), 2.02 (s, 3H, CH₃, Indol), 3.64 (s, 3H, NCH₃), 3.93 (s, 3H, CO₂CH₃), 7.14 (m, 1H, ArH), 7.23 (m, 1H, ArH), 7.28 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, ArH), 7.45 (s, 1H, ArH), 7.59 (m, 3H, ArH), 8.04 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, ArH) ppm.

1,2-Bis(2-methyl-5-(4'-methylbenzoat)thiophen-3-yl)hexafluorcyclopenten (11)



440 mg (1.0 mmol) 1,2-Bis(5-chlor-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorcyclopenten (**2**) werden entgast und in 20 mL abs. Diethylether gelöst. Unter einer Argonatmosphäre werden 1.9 mL (3.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) zugegeben und anschließend 1 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 0.8 mL (3.0 mmol) Tri-*n*-Butylborat wird abermals 1 h bei RT gerührt. In einem zweiten Kolben werden 524 mg (2.0 mmol) 4-Iodmethylbenzoat in 20 mL dest. THF gelöst, mit 5 mL 20 % Na₂CO₃-Lösung und 5 Tropfen Ethylenglycol versetzt und entgast. Anschließend wird eine Spatelspitze Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben und die Mischung wird bei 80 °C gerührt, bis die Farbe nach braun umschlägt (ca. 0.5 h). Nach

10 min Abkühlen wird die Mischung aus dem ersten Kolben zugegeben und es wird 1 h zum Rückfluss und über Nacht auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT werden je 50 mL Diethylether und ges. NaCl-Lösung zugegeben und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel fraktioniert (CH/EE 8:2).

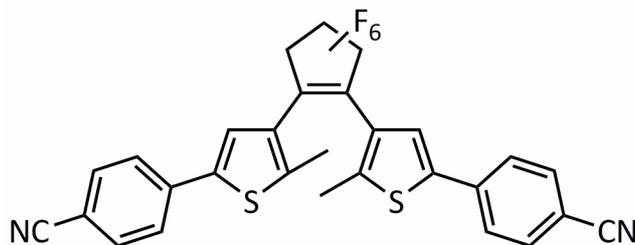
Ausbeute: 120 mg brauner Feststoff, 0.2 mmol, 20 %.

Summenformel: C₃₁H₂₂F₆O₄S₂.

Molare Masse: 636.62 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.99 (s, 6H, CH₃), 3.93 (s, 6H, CO₂CH₃), 7.14 (m, 2H, ArH), 7.38 (s, 2H, ArH), 7.60 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H, ArH), 8.05 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H, ArH) ppm.

1,2-Bis(2-methyl-5-(4'-benzonitril)thiophen-3-yl)hexafluorcyclopenten (12)



1.0 g (3.6 mmol) 4-(4-brom-5-methylthiophen-2-yl)benzonitril (**4**) werden in 100 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst und unter einer Argonatmosphäre auf -78 °C abgekühlt. Über 1.5 h werden 2.5 mL (4.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) zugetropft, nach 1 h Rühren werden 1.6 mL (1.8 mmol) Perfluorocyclopenten mit einer gekühlten Kanüle in einer Portion rasch zugegeben. Es wird 2 h gerührt, anschließend wird das Kühlbad entfernt. Nach Auftauen auf RT werden 25 mL verd. Salzsäure zugegeben und es wird mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit je 50 mL ges. NaHCO₃- und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel fraktioniert (CH/EE 8:2).

Ausbeute:* 22 mg, 0.04 mmol, 2 %.

Summenformel: C₂₉H₁₆F₆O₂S₂.

Molare Masse: 570.57 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):** δ = 2.00 + 2.11 (2s, Σ 6H, CH₃), 7.37 + 7.39 (2s, Σ 2H, ArH, Thiophen), 7.62 – 7.68 (m, 8H, ArH) ppm.

MS (ESI, positiv): m/z = 593.0 [M+Na]⁺.

* Auf Grund eines Gerätedefekts ist bei der Säulenchromatographie ein Großteil der Produktfraktionen verloren gegangen und hat die Ausbeute sehr stark reduziert.

** Doppelter Signalsatz für paralleles und antiparalleles Isomer.

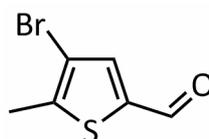
6.3 Funktionalisierung durch Wittig-Reaktionen

6.3.1 Kommerziell erhältliche Edukte

4-Bromcrotonsäureethylester, 4-Brommethylbenzoesäure, 4-Brommethylbenzoesäureethyl-ester, 4-Chloracetessigsäureethylester, (Methoxycarbonylmethyl)triphenylphosphonium-bromid, 3-Methoxyphenol, 2-Methyl-5-thiophencarbaldehyd, 4-Picolylchlorid Hydrochlorid, Rhodamin B.

6.3.2 Vorstufen

3-Brom-2-methyl-5-thiophencarbaldehyd^[72]



10.0 g (80 mmol) 2-Methyl-5-thiophencarbaldehyd werden in 80 mL Essigsäure gelöst und tropfenweise über 1 h unter Rühren mit einer Lösung von 5 mL (100 mmol) Brom in 40 mL Essigsäure versetzt. Anschließend wird im Dunkeln 20 h bei RT gerührt. Die Mischung wird in eine Lösung von 50 g NaHCO₃ in 500 mL Wasser gegeben (Vorsicht, heftige Gasentwicklung! Es empfiehlt sich ein 3 L-Becherglas oder größer zu benutzen.) Es wird mit dreimal 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit je 100 mL ges. NaOH- und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Zurück bleibt eine braune Flüssigkeit, die im Gefrierfach zu einem Feststoff erstarrt. Dieser wird mit 200 mL CH/EE 7:3 über Kieselgel abgesaugt, das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt.

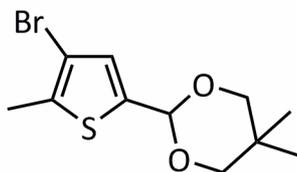
Ausbeute: 15.8 g gelber Feststoff, 77 mmol, 95 %.

Summenformel: C₆H₅BrOS.

Molare Masse: 205.07 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.48$ (s, 3H, CH_3), 7.59 (s, 1H, ArH), 9.77 (s, 1H, CHO) ppm.

3-Brom-2-methyl-5-thiophencarbaldehyd-2,2-dimethylpropan-1,3-diacetal^[71]



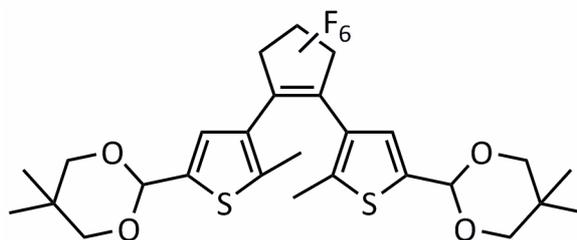
5.0 g (24 mmol) 3-Brom-2-methyl-5-thiophencarbaldehyd, 3.0 g (29 mmol) Neopentylglycol und 0.57 g (3 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat werden in 40 mL Benzol gelöst und 3 h zum Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird mit 100 mL NaHCO_3 -Lösung gewaschen, die wässrige Phase wird mit 25 mL Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand kann bei Bedarf aus *n*-Hexan umkristallisiert werden.

Ausbeute: 6.4 g, 22 mmol, 92 %.

Summenformel: $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrO}_2\text{S}$.

Molare Masse: 291.2 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.78$ (s, 3H, CH_3 , Neopentylgruppe), 1.25 (s, 3H, CH_3 , Neopentylgruppe), 2.48 (s, 3H, CH_3 , Thiophen), 3.60 (d, $^2J = 11.0$ Hz, 2H, CH_2), 3.73 (d, $^2J = 11.0$ Hz, 2H, CH_2), 5.51 (s, 1H, CH), 6.94 (s, 1H, ArH) ppm.

1,2-Bis(5-(5,5-dimethyl-1,3-dioxacyclohex-2-yl)-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten^[71]

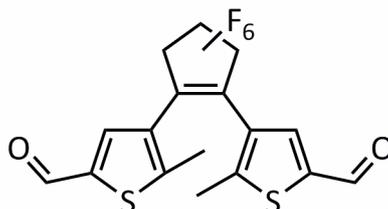
5.0 g (17.2 mmol) 3-Brom-2-methyl-5-thiophencarbaldehyd-2,2-dimethylpropan-1,3-diyl-acetal werden in 70 mL abs. Diethylether gelöst und unter einer Argonatmosphäre auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nach Zutropfen von 11.9 mL (19.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) wird 2 h gerührt, anschließend werden 1.1 mL (8.2 mmol) Octafluorocyclopenten mit einer gekühlten Kanüle in einer Portion rasch zugegeben. Nach weiteren 2 h Rühren wird das Kühlbad entfernt und auf RT aufgetaut. Es werden je 50 mL Wasser und ges. NaCl-Lösung zugegeben und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit 250 mL CH/EE 7:3 über Kieselgel abgesaugt und das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingengt. Der erhaltene Rückstand wird aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 3.49 g, 6.2 mmol, 76 %.

Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{O}_4\text{S}_2$.

Molare Masse: 596.65 g/mol.

¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.79$ (s, 6H, CH_3 , Neopentylgruppe), 1.26 (s, 6H, CH_3 , Neopentylgruppe), 1.85 (s, 6H, CH_3 , Thiophen), 3.61 (d, $^2J = 11.0$ Hz, 4H, CH_2), 3.73 (d, $^2J = 11.0$ Hz, 4H, CH_2), 5.51 (s, 2H, CH), 7.08 (s, 2H, ArH) ppm.

1,2-Bis(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorcyclopenten (13)^[71]


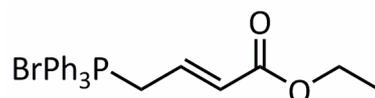
2.0 g (3.4 mmol) 1,2-Bis(5-(5,5-dimethyl-1,3-dioxacyclohex-2-yl)-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorcyclopenten werden in 150 mL THF gelöst und mit 40 mL Wasser und 20 mL (270 mmol) Trifluoressigsäure versetzt und 1 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT werden vorsichtig (!) 250 mL 1 M NaHCO₃-Lösung zugegeben und 30 min gerührt. Die Mischung wird zweimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 50 mL *n*-Hexan/EE 95:5 zum Sieden erhitzt, auf RT abgekühlt, für 1 h im Gefrierfach stehen gelassen und der Feststoff wird abgesaugt.

Ausbeute: 1.05 g, 2.52 mmol, 74 %.

Summenformel: C₁₇H₁₀F₆O₄S₂.

Molare Masse: 424.38 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.03 (s, 6H, CH₃), 7.73 (s, 2H, ArH), 9.85 (s, 2H, CHO) ppm.

4-(Triphenylphosphoniumbromid)crotonsäureethylester


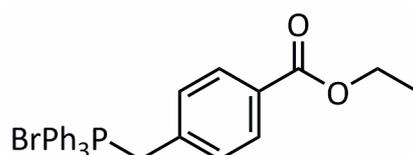
5.8 g (23.0 mmol) 4-Bromcrotonsäureethylester und 5.8 g (22.0 mmol) Triphenylphosphin werden in 100 mL Toluol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wird nach Abkühlen auf RT abgesaugt, mit Cyclohexan gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 10.0 g, 22.0 mmol, 95 %.

Summenformel: C₂₄H₂₄BrO₂P.

Molare Masse: 455.32 g/mol.

4-(Triphenylphosphoniumbromidomethyl)benzoesäureethylester



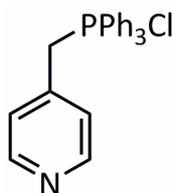
7.4 g (30.0 mmol) 4-Brommethylbenzoesäure und 8.0 g (29.0 mmol) Triphenylphosphin werden in 100 mL Toluol über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wird nach Abkühlen auf RT abgesaugt, mit Cyclohexan gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 14.6 g, 29 mmol, 99 %.

Summenformel: C₂₈H₂₆BrO₂P.

Molare Masse: 505.38 g/mol.

Triphenyl(4-picolyl)phosphoniumchlorid^[75]



75 mL ges. NaHCO₃-Lösung und 50 mL Eis werden mit 100 mL Benzol überschichtet. Es werden 5.0 g (30.5 mmol) 4-Picolylchlorid Hydrochlorid eingetragen und 1.5 h gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird viermal mit je 50 mL Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, mit 16.0 g (61.0 mmol)

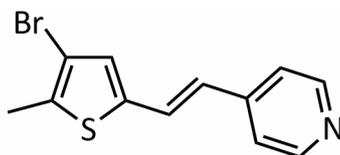
Triphenylphosphin versetzt, im Vakuum auf 100 – 150 mL Volumen eingeeengt und anschließend 4 d zum Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wird nach Abkühlen auf RT abgesaugt, mit Cyclohexan und Diethylether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 7.1 g, 18.2 mmol, 60 %.

Summenformel: C₂₄H₂₁ClNP.

Molare Masse: 389.86 g/mol.

***E*-4-(2-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)vinyl)pyridin**



Durchführung nach allgemeiner Vorschrift für PTK-Wittig Reaktionen (6.3.3):

0.87 g (4.2 mmol) 3-Brom-2-methyl-5-thiophencarbaldehyd, 1.95 g (5.0 mmol) Triphenyl(4-picolyl)phosphoniumchlorid, 0.60 g (10.7 mmol) KOH. 2 h Reaktionszeit. Statt Absaugen über eine Schicht Kieselgel erfolgt die Reinigung durch Flash-Chromatographie an Kieselgel; erst mit 100 % CH, dann mit CH/EE 7:3.

Ausbeute: 0.29 g, 1.0 mmol, 24 % als reines *Z*-Isomer und 0.68 g, 2.4 mmol, 57 % als Mischung beider Isomere.

¹H-NMR (CDCl₃, *Z*-isomer): δ = 2.27 (s, 3H, CH₃), 6.41 (d, ³J = 12.1 Hz, 1H, CH=CH-Pyridin), 6.62 (d, ³J = 12.1 Hz, 1H Thiophen-CH=CH), 6.79 (s, 1H, ArH Thiophen), 7.25 (d, ³J = 5.6 Hz, 2H, ArH), 8.59 (dd, ³J = 4.5, 2H 1.5 Hz, ArH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, *Z*-isomer): δ = 14.9, 109.3, 123.7, 125.0, 126.1, 131.5, 135.6, 135.9, 145.1, 150.3 ppm.

MFB (EI): m/z berechnet für C₁₂H₁₀BrNS ([M]⁺): 278.96920, gefunden: 278.97173.

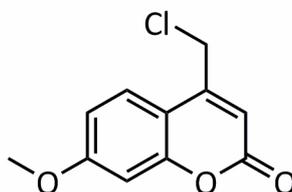
Darstellung des reinen *E*-Isomers: Die *E,Z*-Isomerenmischung wird in Toluol gelöst und mit 10 mol% Iod für 2 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit CH/EE 7:3.

Ausbeute: 60 %.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, *E*-isomer): δ = 2.41 (s, 3H, CH₃), 6.75 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H, CH=CH-Pyridin), 6.99 (s, 1H, Thiophen), 7.30 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H, Thiophen-CH=CH), 7.30 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, ArH), 8.52 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, ArH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, *E*-isomer): δ = 15.3, 110.2, 120.9, 125.1, 125.9, 130.6, 135.7, 138.4, 144.9, 149.5 ppm.

4-Chlormethyl-7-methoxycumarin^[77,82]



2.48 g (20.0 mmol) 3-Methoxyphenol und 3.62 g (22.0 mmol) 4-Chloracetessigsäureethylester werden in 15 mL konz. Schwefelsäure für 3 h bei RT gerührt. Die Mischung wird auf 200 mL Wasser gegossen, wobei ein Feststoff ausfällt. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

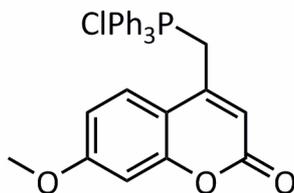
Ausbeute: 3.26 g, 14.5 mmol, 73 %.

Summenformel: C₁₁H₉ClO₃.

Molare Masse: 224.64 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 3.86 (s, 3H, OCH₃), 4.99 (s, 2H, CH₂Cl), 6.50 (s, 1H, CHC=O), 7.01 (m, 1H, ArH), 7.04 (d, J = 2.5 Hz, 1H, ArH), 7.76 (d, J = 2.5 Hz, 1H, ArH) ppm.

4-(Triphenylphosphoniumchloridomethyl)-7-methoxycumarin^[77]



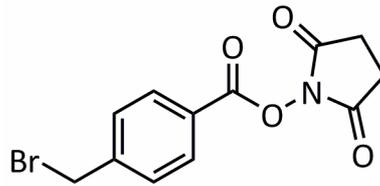
0.90 g (4.0 mmol) 4-Chlormethyl-7-methoxycumarin und 1.04 g (4.1 mmol) Triphenylphosphan werden in 60 mL Acetonitril suspendiert und 60 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit Cyclohexan gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 1.43 g, 2.9 mmol, 73 %.

Summenformel: C₂₉H₂₄ClO₃P.

Molare Masse: 487.93 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 3.80 (s, 3H, OCH₃), 5.48 (d, J = 17.0 Hz, 2H, CH₂P), 6.02 (d, J = 3.9 Hz, 1H, CHC=O), 6.49 (dd, J = 8.9 Hz und 2.1 Hz, 1H, ArH), 6.94 (d, J = 2.1 Hz, 1H, ArH), 7.34 (d, J = 8.9 Hz, 1H, ArH), 7.69 – 7.73 (m, 6H, ArH, Triphenylphosphonium), 7.83 – 7.90 (m, 9H, ArH, Triphenylphosphonium) ppm.

4-Brommethylbenzoesäure-*N*-hydroxysuccinimidat^[79]

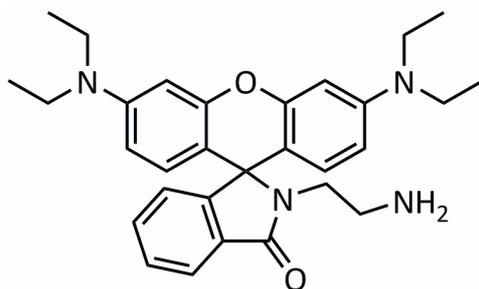
1.08 g (5.0 mmol) 4-Brommethylbenzoesäure, 0.575 g (5.0 mmol) *N*-Hydroxysuccinimid und 1.03 g (5.0 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid werden in 20 mL Dimethylformamid und 20 mL Ethylacetat gelöst und 60 h bei RT gerührt. Vom Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat wird mit viel Wasser versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 1.55 g, 4.9 mmol, 98 %.

Summenformel: C₁₂H₁₀BrNO₄.

Molare Masse: 312.12 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.91 (m, 4H, CH₂CH₂), 4.50 (s, 2H, CH₂Br), 7.53 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, ArH), 8.11 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, ArH) ppm.

Rhodamin B Spirolactam 20^[78]

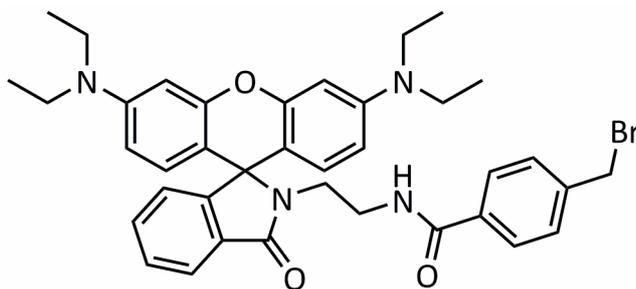
1.0 g (2.1 mmol) Rhodamin B und 1.0 mL (18.6 mmol) Ethylendiamin werden in 50 mL Ethanol und gelöst 60 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand wird mit 20 mL Wasser versetzt und zweimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 50 mL Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 0.97 g, 1.9 mmol, 91 %.

Summenformel: C₃₀H₃₆N₄O₂.

Molare Masse: 484.63 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.16 (t, ³J = 7.0 Hz, 12H, NCH₂CH₃), 2.40 (t, ³J = 6.7 Hz, 2H, NCH₂CH₂N), 3.18 (t, ³J = 6.7 Hz, 2H, NCH₂CH₂N), 3.33 (q, ³J = 7.0 Hz, 8H, NCH₂CH₃), 6.27 (dd, J = 8.9 Hz und 2.5 Hz, 2H, ArH), 6.37 (d, J = 2.5 Hz, 2H, ArH), 6.43 (d, J = 8.9 Hz, 2H, ArH), 7.06 – 7.11 (m, 1H, ArH), 7.44 (dd, J = 5.6 Hz und 3.1 Hz, 1H, ArH), 7.87 – 7.92 (m, 1H, ArH) ppm.

Rhodamin B Spirolactambrombenzoesäureamid 21

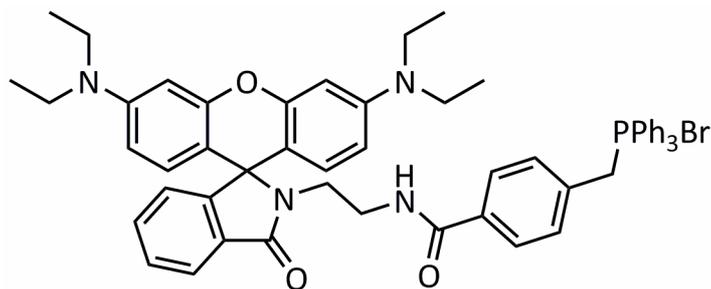
484 mg (1.0 mmol) Spirolactam **20**, 624 mg 4-Bromomethylbenzoesäure-*N*-hydroxysucciniminat (2.0 mmol) und 0.15 mL (1.0 mmol) Triethylamin werden in 20 mL Acetonitril gelöst und 2 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen.

Ausbeute: 507 mg, 0.74 mmol, 74 %.

Summenformel: C₃₈H₄₁BrN₄O₃.

Molare Masse: 681.66 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.19 (t, ³J = 7.0 Hz, 12H, NCH₂CH₃), 3.19 – 3.22 (m, 2H, NCH₂CH₂N), 3.35 (q, ³J = 7.0 Hz, 8H, NCH₂CH₃), 3.45 – 3.47p (m, 2H, NCH₂CH₂N), 4.54 (s, 2H, CH₂Br), 6.28 (dd, J = 8.9 Hz und 2.5 Hz, 2H, ArH), 6.41 (d, J = 2.5 Hz, 2H, ArH), 6.46 (d, J = 8.9 Hz, 2H, ArH), 7.12 (dd, J = 5.8 Hz und 2.6 Hz, 1H, ArH), 7.49 (dd, J = 6.1 Hz und 8.2 Hz, 4H, ArH), 7.91 (d, J = 8.2 Hz, 2H, ArH), 7.96 (dd, J = 5.9 Hz und 2.7 Hz, 1H, ArH), 8.36 (s, br, 1H, NH) ppm.

Spiro-Rhodamin B Triphenylphosphoniumbromid 22

580 mg (0.85 mmol) Rhodamin B Spirolactambrombenzoesäureamid **21** und 263 mg (1.00 mmol) Triphenylphosphin werden in Toluol suspendiert und 2 h zum Rückfluss erhitzt, wobei erst alles in Lösung geht und später ein Feststoff ausfällt. Die Suspension wird nach dem Abkühlen auf RT im Vakuum eingeeengt, der Rückstand wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 600 mg, 0.64 mmol, 75 %.

Summenformel: C₅₆H₅₆BrN₄O₃P.

Molare Masse: 943.95 g/mol.

¹H-NMR (Methanol-*d*₄):* δ = 1.14 (t, ³J = 7.0 Hz, 12H, NCH₂CH₃), 3.11 (t, ³J = 6.3 Hz, 2H, NCH₂CH₂N), 3.33 – 3.37 (m, 10H, NCH₂CH₂N und NCH₂CH₃), 6.32 (dd, J = 8.9 Hz und 2.3 Hz, 2H, ArH), 6.37 (d, J = 8.9 Hz, 2H, ArH), 6.42 (d, J = 2.3 Hz, 2H, ArH), 7.03 – 7.07 (m, 3H, ArH), 7.51 – 7.54 (m, 2H, ArH), 7.58 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, ArH), 7.64-7.68 (m, 6H, ArH), 7.70 – 7.75 (m, 6H, ArH), 7.85 – 7.91 (m, 4H, ArH) ppm.

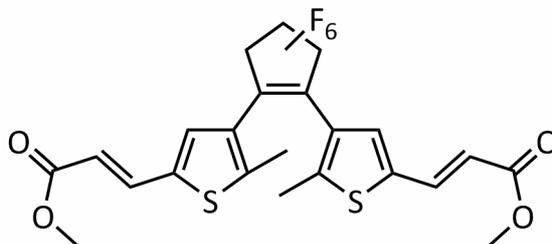
* Das Signal für die beiden Protonen der CH₂P-Gruppe ist nicht aufgeführt, denn es liegt unter dem Singulett des Methanol-*d*₄ bei ca. 4.87 ppm.

6.3.3 PTK-Wittig-Reaktion, allgemeine Arbeitsvorschrift

Ein Äquivalent 1,2-Bis(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**13**), drei Äquivalente Phosphoniumsalz und eine Spatelspitze 18-Krone-6 werden in Dichlormethan (10 - 20 mL pro 1 mmol **13**) gelöst. Sechs Äquivalente frisch gemörsertes KOH werden zugegeben und die Mischung wird bei RT gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird vom Feststoff abfiltriert und das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird mit CH/EE 7:3 über eine Schicht Kieselgel abgesaugt und das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird gegebenenfalls säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.^[74]

6.3.4 Synthese der photochromen Zielverbindungen

1,2-Bis(2-methyl-5-(*E*-3-methylacrylato)thiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**14**)



Durchführung nach allgemeiner Vorschrift für PTK-Wittig Reaktionen (6.3.3):

0.424 g (1.0 mmol) 2-Bis(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**13**), 1.250 g (3 mmol) (Methoxycarbonylmethyl)triphenylphosphoniumbromid, 0.360 g (6 mmol) KOH. 3 h Reaktionszeit. Ohne Säulenchromatographie.

Ausbeute: 340 mg, 0.63 mmol, 63 %, reines *E,E*-Isomer.

Summenformel: C₂₃H₁₈F₆O₄S₂.

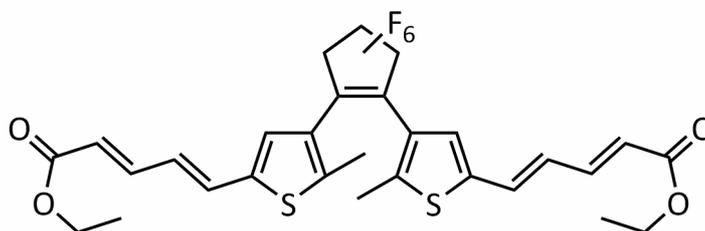
Molare Masse: 536.51 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.96$ (s, 6H, CH_3), 3.81 (s, 6H, OCH_3), 6.16 (d, $J = 15.8$ Hz, 2H, $\text{ArCH}=\text{CH}$), 7.20 (s, 2H, ArH), 7.69 (d, 2H, $J = 15.8$ Hz, $\text{ArCH}=\text{CH}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.8, 26.9, 51.8, 117.5, 125.7, 130.4, 136.1, 137.7, 144.8, 166.8$ ppm.

MFB (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2\text{F}_6\text{Na}^+$: 559.04429 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$), gefunden: 559.04405.

1,2-Bis(2-methyl-5-(*E*-3-*E*-5-ethylcrotonato)thiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**15**)



Durchführung nach allgemeiner Vorschrift für PTK-Wittig Reaktionen (6.3.3):

212mg (0.5 mmol) 2-Bis(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**13**), 680 mg (1.5 mmol) 4-(Triphenylphosphoniumbromid)crotonsäureethylester, 180 mg (3 mmol) KOH. 4 h Reaktionszeit.

Ausbeute: 370mg, 0.60 mmol, 60 %, Mischung aller Isomere. Das reine *E,E,E,E*-Isomer wird durch Säulenchromatographie mit CH/EE 9:1 isoliert, 65 mg, 11 %.

Summenformel: $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{O}_4\text{S}_2$.

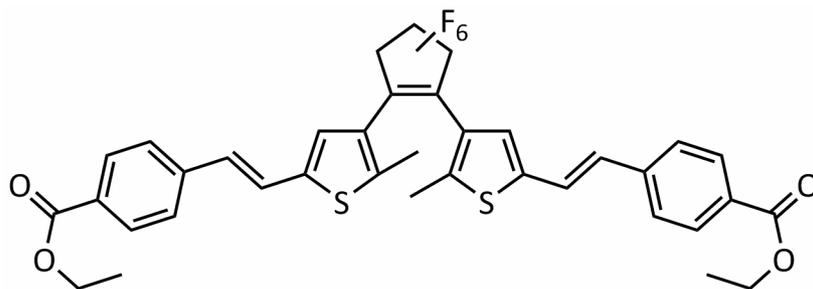
Molare Masse: 616.63 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , *E,E,E,E*-Isomer): $\delta = 1.29$ (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6H, OCH_2CH_3), 1.90 (s, 6H, CH_3), 4.20 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 4H, OCH_2CH_3), 5.94 (d, $^3J = 15.1$ Hz, 2H, $\text{ArCH}=\text{CH}$), 6.53 (dd, $^3J = 15.1$ Hz und 11.3 Hz, 2H, $\text{ArCH}=\text{CH}$), 6.87 (d, $^3J = 15.1$ Hz, 2H, $\text{EtO}_2\text{CCH}=\text{CH}$), 7.02 (s, 2H, ArH, Thiophen), 7.33 (dd, $^3J = 15.1$ Hz und 11.3 Hz, 2H, $\text{EtO}_2\text{CCH}=\text{CH}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , *E,E,E,E*-Isomer):* $\delta = 14.3, 14.8, 60.4, 121.7, 124.2, 125.7, 126.5, 127.7, 128.1, 131.5, 139.2, 139.6, 143.1, 143.4, 166.8$ ppm.

MFB (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}_2\text{F}_6\text{Na}^+$: 639.10689 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$), gefunden: 639.10681.

1,2-Bis(2-methyl-5-(*E*-8-4'-ethylbenzoato)thiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (16)



Durchführung nach allgemeiner Vorschrift für PTK-Wittig Reaktionen (6.3.3):

0.424 g (1.0 mmol) 2-Bis(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**13**), 1.500 g (3 mmol) 4-(Triphenylphosphoniumbromidomethyl)benzoesäureethylester, 0.36 g (6 mmol) KOH. 3 h Reaktionszeit.

Ausbeute: 570 mg, 0.80 mmol, 80 %, Mischung aller Isomere. Das *Z,Z*-Isomer wird durch Säulenchromatographie mit CH/EE 9:1 gewonnen, 50 mg, 7 %. Die NMR-Spektren zeigen das Vorhandensein eines zweiten Isomers (20 % Anteil laut Integration).

Summenformel: $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{O}_4\text{S}_2$.

Molare Masse: 716.75 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , *Z,Z*-Isomer): $\delta = 1.39$ (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6H, OCH_2CH_3), 1.73 (s, 6H, CH_3), 4.37 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 4H, OCH_2CH_3), 6.55 (d, $^3J = 11.9$ Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CHPhCO}_2\text{Et}$), 6.62 (d, $^3J = 11.9$ Hz, 2H,

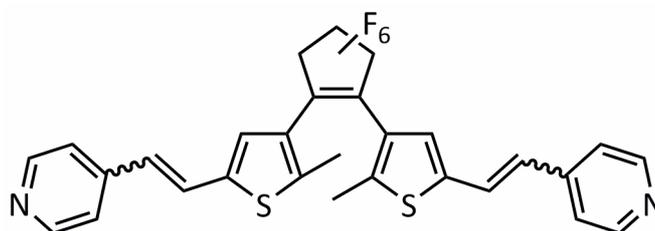
* Einige oder alle Signale des zentralen Perfluorocyclopentenrings sind im Spektrum wegen geringer Intensität manchmal nicht zu sehen, das wurde auch schon von anderen beschrieben.^[118]

CH=CHPhCO₂Et), 6.90 (s, 2H, ArH, Thiophen), 7.37 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H, ArH), 8.00 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H, ArH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, Z,Z-Isomer):* δ = 14.3, 14.4, 61.0, 123.9, 124.3, 126.1, 128.2, 128.6, 128.7, 129.7, 129.8, 130.0, 137.3, 141.6, 142.3, 166.3 ppm.

MFB (ESI): m/z berechnet für C₃₇H₃₀O₄S₂F₆Na⁺: 639.10689 ([M+Na]⁺), gefunden: 639.10681.

1,2-Bis(2-methyl-5-(8-4'-vinylpyridino)thiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (17)^[117]



Durchführung nach allgemeiner Vorschrift für PTK-Wittig Reaktionen (6.3.3):

212 mg (0.5 mmol) 2-Bis(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**13**), 585 mg (1.5 mmol) Triphenyl(4-picolyl)phosphoniumchlorid, 180 mg (3 mmol) KOH. 1 h Reaktionszeit. Das Absaugen über eine Schicht Kieselgel erfolgt mit CH/EE 1:1.

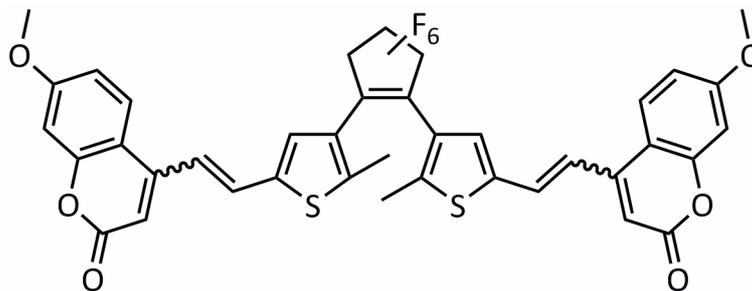
Ausbeute: 275 mg, als 1:1-Mischung mit Triphenylphosphinoxid, entspricht ca. 180 mg Reinstoff, 0.3 mmol, 63 %.

Summenformel: C₃₇H₃₀F₆O₄S₂.

Molare Masse: 574.60 g/mol.

Die Analytik findet sich weiter unten bei der Darstellung des reinen *E,E*-Isomers.

* Einige oder alle Signale des zentralen Perfluorocyclopentenrings sind im Spektrum wegen geringer Intensität manchmal nicht zu sehen, das wurde auch schon von anderen beschrieben.^[118]

Biscoumaryldithienylethen 19

Durchführung nach allgemeiner Vorschrift für PTK-Wittig Reaktionen (6.3.4):

212 mg (0.5 mmol) 2-Bis(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**13**), 730 mg (1.5 mmol) 4-(Triphenylphosphoniumchloridomethyl)-7-methoxycoumarin, 180 mg (3 mmol) KOH. 20 h Reaktionszeit. Abweichende Aufarbeitung: Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Mischung mit 50 mL Dichlormethan verdünnt und mit 50 mL Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und mit 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit CH/EE 7:3 an Kieselgel fraktioniert.

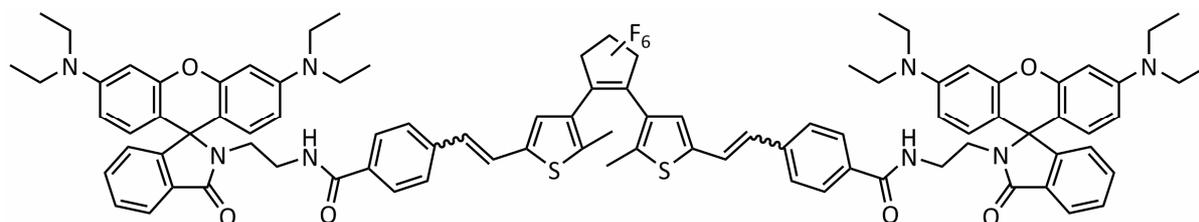
Ausbeute: 20 mg, 0.025 mmol, 5 % als Isomerenmischung.

Summenformel: C₃₉H₂₆F₆O₆S₂.

Molare Masse: 768.74 g/mol.

¹H-NMR: Das Spektrum ist nicht aussagekräftig, denn es enthält zu viele Signalsätze verschiedener Isomere.

MS (ESI, positiv): m/z = 791.0 ([M+Na]⁺), 769.0 ([M+H]⁺).

Spirorhodamin-Dithienylethen 23

Durchführung nach allgemeiner Vorschrift für PTK-Wittig Reaktionen (6.3.4):

106 mg (0.25 mmol) 2-Bis(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**13**), 600 mg (0.75 mmol) Rhodamin B Triphenylphosphoniumbromid **22**, 120 mg (2.15 mmol) KOH. 2.5 h Reaktionszeit. Das Absaugen über eine Schicht Kieselgel entfällt. Der Rückstand wird stattdessen säulenchromatographisch an basischem Aluminiumoxid mit CH/EE zuerst 7:3 und dann 1:1 fraktioniert.

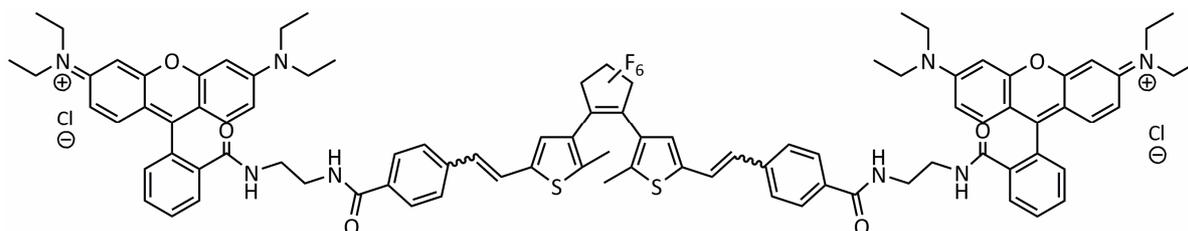
Ausbeute: 430 mg, als 1:1-Mischung mit Triphenylphosphinoxid, entspricht ca. 355 mg Produkt, 0.22 mmol, 88 %. Durch mehrfache Wiederholung der Säulenchromatographie lässt sich der Anteil an Triphenylphosphinoxid schrittweise reduzieren, die Ausbeute an **23** beträgt dann 25 %.

Summenformel: C₉₃H₉₀F₆N₈O₆S₂.

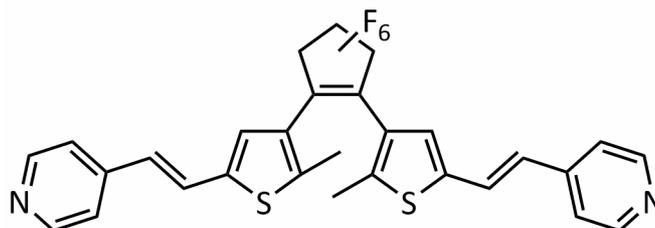
Molare Masse: 1593.88 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃, Isomerenmischung): δ = 1.15 – 1.18 (m, 12H, NCH₂CH₃), 1.78 – 2.39 (5s, Σ 3H, CH₃), 3.20 (s, br, 2H, NCH₂CH₂N), 3.33 (m, 8H, NCH₂CH₃), 3.43 (s, br, 2H, NCH₂CH₂N), 6.25 (m, 2H, ArH), 6.38 (m, 2H, ArH), 6.45 (m, 2H, ArH), 6.55 – 7.24 (m, 4H, ArH (Thiophen), ArH (Rhodamin), beide Protonen der C-C-Doppelbindung), 7.41 – 7.54 (m, 4H, ArH), 7.88 – 7.94 (m, 3H, ArH), 8.38 (m, 1H, NH) ppm.

MS (MALDI, DHB): m/z = 1593.4 ([M]⁺), 1615.0 ([M+Na]⁺), 1632.3 ([M+K]⁺).

Rhodamin-Dithienylethen 23HCl

10 mg (0.006 mmol) Spirorhodamin-Dithienylethen (**23**) und 10 mg Kieselgel werden in 10 mL Methanol suspendiert, mit 10 Tropfen verd. Salzsäure versetzt und 1 h bei RT gerührt. Vom Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat wird auf ca. 5×10^{-5} M verdünnt.

1,2-Bis(2-methyl-5-(8E-4'-vinylpyridino)thiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (E,E-17)

800 mg (2.9 mmol) *E*-4-(2-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)vinyl)pyridin werden in 70 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst und unter einer Argonatmosphäre auf -78 °C abgekühlt. Nach Zutropfen von 2.0 mL (3.2 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) wird 1 h gerührt. Anschließend werden 0.2 mL (1.4 mmol) Octafluorocyclopenten mit einer gekühlten Kanüle in einer Portion rasch zugegeben. Es wird über Nacht gerührt, wobei das Kühlbad auftaut, das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel fraktioniert (Gradient: CH/EE 6:4 bis 100 % EE).

Ausbeute: 87 mg, 0.15 mmol, 5 %.

Summenformel: C₂₉H₂₀F₆N₂S₂.

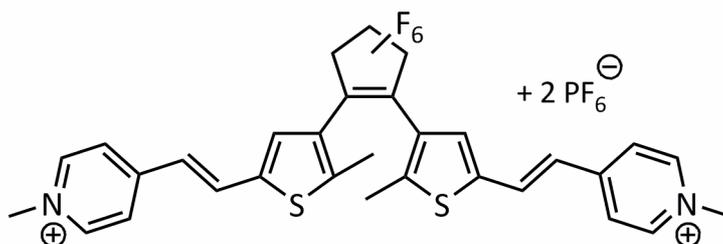
Molare Masse: 574.60 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_2): $\delta = 1.97$ (s, 3H, CH_3), 6.77 (d, $^3J = 16.1$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.16 (s, 1H, ArH, Thiophen), 7.35 (dd, $J = 4.6$ Hz und 1.5 Hz, 2H, ArH), 7.38 (d, $^3J = 16.1$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$), 8.54 (dd, $J = 4.6$ Hz und 1.5 Hz, 2H, ArH) ppm.

MFB(EI): m/z berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_2^+$: 574.09721 ($[\text{M}]^+$), gefunden: 574.10080.

Alternativ lässt sich das reine *E,E*-Isomer auch durch Erhitzen des Isomerengemisches von **17** mit Iod erhalten, wie oben für *E*-4-(2-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)vinyl)pyridin beschrieben ist.

1,2-Bis(2-methyl-5-(8*E*-4'-vinyl-*N*-methylpyridinium)thiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (*E,E*-18)



57 mg (0.1 mmol) 1,2-Bis(2-methyl-5-(8*E*-4'-vinylpyridino)thiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (*E,E*-**17**) werden in 5 mL Acetonitril gelöst und mit 0.5 mL (1.5 mmol) Methyljodid versetzt. Nach 2 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel fraktioniert (Acetonitril mit 1 Gew.-% NH_4PF_6). Der isolierte Feststoff wird in Wasser aufgenommen, abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 40 mg, 0.045 mmol, 45 %.

Molare Masse: 894.60 g/mol.

Summenformel: $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{F}_{18}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$.

$^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril- d_3): $\delta = 2.02$ (s, 3H, CH_3 , Thiophen), 4.17 (s, 3H, NCH_3), 7.00 (d, $^3J = 16.1$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ -Thiophen), 7.43 (s, 1H, ArH, Thiophen), 7.85 (d, $^3J = 16.1$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ -Thiophen), 7.91 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, ArH), 8.41 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 2H, ArH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (Acetonitril- d_3): $\delta = 15.2, 48.2, 123.3, 124.5, 126.6, 129.6, 131.9, 132.2, 133.7, 139.9, 145.7, 147.6, 153.8$ ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (Acetonitril- d_3): $\delta = -72.8$ (d, $J(\text{P},\text{F}) = 707$ Hz, 12F, PF_6), -110.7 (s, 4F), -132.2 (d, $J = 30$ Hz, 2F) ppm.

MFB(ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_2^{2+}$: 302.07153 ($[\text{M} - 2 \text{PF}_6]^{2+}$), gefunden: 302.07089.

6.4 Funktionalisierung durch Click-Reaktionen

6.4.1 Kommerziell erhältliche Edukte

9-Anthracenmethanol, 4-Brombenzylbromid, 3-Brompropanol, Kupfer(II)bromid, Tetrabrommethan, Triphenylphosphin.

6.4.2 Vorstufen

4-Chlormethyl-7-methoxycumarin und **1,2-Bis(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluor-cyclopenten (13)**

Die Vorschriften zur Darstellung dieser Verbindungen finden sich unter 6.3.2.

Tris(Triphenylphosphin)Kupfer(I)bromid ([Cu(PPh₃)₃Br])^[85]

In einem Erlenmeyerkolben werden 3.00 g (11.4 mmol) Triphenylphosphin in 100 mL heißem Methanol gelöst und mit 0.62 g (2.6 mmol) Kupfer(II)bromid versetzt, wobei ein Feststoff ausfällt. Dieser wird nach 10 min Rühren abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen und getrocknet.

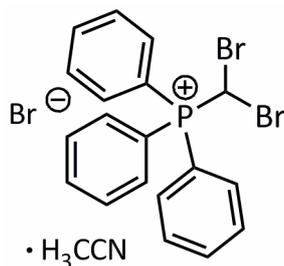
Ausbeute: 1.48 g farbloser Feststoff, 1.6 mmol, 62 %.

Molare Masse: 930.31 g/mol.

Summenformel: C₅₄H₄₅BrCuP₃.

Acridonazid 31 und Kupfer auf Aktivkohle Cu/C

Diese Verbindungen wurden freundlicherweise von Dipl. Chem. Jens Eberhard zur Verfügung gestellt.

Dibrommethyltriphenylphosphoniumbromid Acetonitril Addukt (24)^[84]

17.0 g (64.8 mmol) Triphenylphosphin und 10.0 g (30.2 mmol) Tetrabrommethan werden in 160 mL Dichlormethan gelöst und 0.5 h bei RT gerührt. 50 mL Wasser werden zugegeben und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird mit 100 mL Acetonitril versetzt und der Kolben solange in ein Ultraschallbad gestellt, bis sich das Öl verfestigt (ca. 30 min). Der Feststoff wird abgesaugt, mit viel Acetonitril gewaschen und getrocknet.

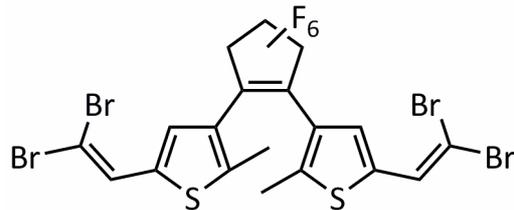
Ausbeute: 15.7 g farbloser Feststoff, 28.2 mmol, 88 %.

Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Br}_3\text{NP}$.

Molare Masse: 556.07 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.97$ (s, 3H, Acetonitril), 7.70-7.74 (m, 6H, ArH), 7.84-7.87 (m, 3 H, 4'-ArH), 8.14-8.20 (m, 6H, ArH), 10.37 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, PCHBr_2) ppm.

MS (ESI, positiv): $m/z = 434.9$ [$\text{M}-\text{CH}_3\text{CN}-\text{Br}$]⁺.

1,2-Bis(5-(2,2-dibromomethenyl)-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (25)^[82]

Durchführung nach allgemeiner Vorschrift für PTK-Wittig Reaktionen (6.3.3):

0.424 g (1.0 mmol) 2-Bis(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**13**), 1.670 g (3 mmol) Dibromomethyltriphenylphosphoniumbromid Acetonitril Addukt (**24**), 0.360 g (6 mmol) KOH. 1 h Reaktionszeit. Ohne Säulenchromatographie.

Ausbeute: 0.570 g, 0.77 mmol, 77 %.

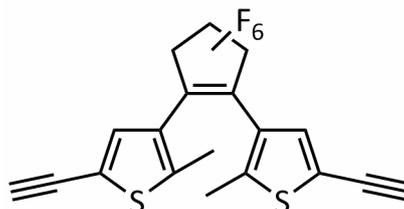
Summenformel: C₁₉H₁₀Br₄F₆S₂.

Molare Masse: 736.02 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.87 (s, 6H, CH₃), 7.14 (s, 2H, ArH), 7.53 (s, 2H, CHCBr₂) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.7, 88.3, 124.5, 128.7, 129.6, 130.3, 132.1, 132.3, 132.4, 133.1 ppm.

MFB (EI): m/z berechnet für C₁₉H₁₀S₂Br₄F₆⁺: 731.68616 ([M]⁺), gefunden: 731.68860.

1,2-Bis(5-ethynyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (26)^[82]

0.570 g (0.77 mmol) 1,2-Bis(5-(2,2-dibromethenyl)-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**25**) werden in 30 mL abs. Diethylether gelöst und unter einer Argonatmosphäre auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nach Zugabe von 2.50 mL (4.00 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) wird 1.5 h gerührt. Das Kühlbad wird entfernt und nach 1 h Rühren bei RT werden 30 mL Wasser und einige Tropfen verd. Salzsäure zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit CH/EE 7:3 über eine Schicht Kieselgel abgesaugt, bis das Filtrat fast farblos ist. Die dunkel-gelbe Lösung wird im Vakuum eingengt.

Ausbeute: 0.223 g ölig, brauner Feststoff, 0.54 mmol, 70 %.

Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{S}_2$.

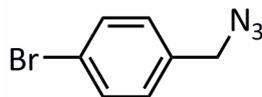
Molare Masse: 416.40 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.88$ (s, 6H, CH_3), 3.34 (s, 2H, CH), 7.21 (s, 2H, ArH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):* $\delta = 14.4, 75.7, 82.3, 120.6, 124.5, 132.5, 143.6$ ppm.

MFB (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{S}_2^+$: 416.01256 ($[\text{M}]^+$), gefunden: 416.01281.

* Einige oder alle Signale des zentralen Perfluorocyclopentenrings sind im Spektrum wegen geringer Intensität manchmal nicht zu sehen, das wurde auch schon von anderen beschrieben.^[118]

4-Brombenzylazid (27)^[82,86]

1.25 g (5.00 mmol) 4-Brombenzylbromid und 0.49 g (7.50 mmol) Natriumazid werden in 20 mL Wasser und 80 mL Aceton für 60 h bei RT gerührt. Die Mischung wird dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

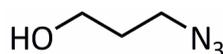
Ausbeute: 1.04 g gelbe Flüssigkeit, 4.90 mmol, 98 %.

Summenformel: C₇H₆BrN₃.

Molare Masse: 212.05 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.31 (s, 2H, CH₂), 7.20 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, ArH), 7.52 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, ArH) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 211.0 (30, [M]⁺), 184.0 (50, [M-N₂]⁺), 171.0 (100, [M-N₃]⁺), 155.0 (30, [M-CH₂N₃]⁺).

3-Azido-1-propanol (28)^[87]

1.50 g (10.80 mmol) 3-Brompropanol und 1.30 g (20.00 mmol) Natriumazid werden in 20 mL Wasser und 80 mL Aceton für 12 h bei RT gerührt. Das Aceton wird im Vakuum entfernt und 20 mL Wasser zugegeben. Die Mischung wird dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

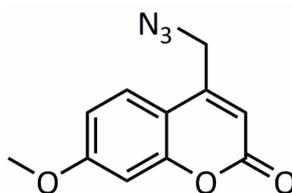
Ausbeute: 0.80 g farblose Flüssigkeit, 7.91 mmol, 73 %.

Summenformel: C₃H₇N₃O.

Molare Masse: 101.11 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.69 (t, ³J = 4.9 Hz, 1H, OH), 1.80 – 1.86 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.45 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, CH₂N₃), 3.74 (m, 2H, CH₂OH) ppm.

4-Azido-7-methoxycumarin (29)^[82,89]



1.00 g (4.46 mmol) 4-Chlor-7-methoxycumarin und 2.60 g (36.92 mmol) Natriumazid werden in 60 mL Aceton und 60 mL Wasser suspendiert und 4 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Volumen im Vakuum auf die Hälfte eingengt und 50 mL Ethylacetat zugegeben. Vom Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

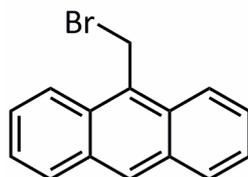
Ausbeute: 0.60 g farbloser Feststoff, 2.60 mmol, 58 %.

Summenformel: C₁₁H₉N₃O₃.

Molare Masse: 231.21 g/mol.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 3.87 (s, 3H, OCH₃), 4.84 (d, J = 0.9 Hz, 2H, CH₂N₃), 6.36 (s, 1H, CHC=O), 7.01 (m, 1H, ArH), 7.05 (d, J = 2.5 Hz, 1H, ArH), 7.66 (d, J = 8.8 Hz, 1H, ArH) ppm.

MS (ESI, positiv): m/z = 253.9 [M+Na]⁺.

9-Brommethylantracen^[88]

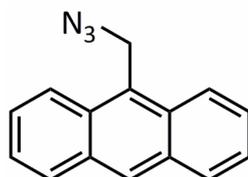
1.31 g (5.00 mmol) Triphenylphosphin werden in 40 mL Acetonitril gelöst und entgast, indem 20 min Argon durchgeleitet wird. Es werden 0.26 mL (5.00 mmol) Brom zugetropft, anschließend 1.16 g (5.67 mmol) 9-Anthracenmethanol zugegeben und 1 h bei RT gerührt. Nach stehen lassen über Nacht wird im Vakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute: 1.15 g gelber Feststoff, 4.24 mmol, 85 %.

Summenformel: C₁₅H₁₁Br.

Molare Masse: 271.15 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.55 (s, 2H, CH₂Br), 7.51 (m, 2H, ArH), 7.65 (m, 2H, ArH), 8.05 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, ArH), 8.31 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, ArH), 8.50 (s, 1H, ArH) ppm.

9-Azidomethylantracen (30)^[82,89]

0.81 g (2.99 mmol) 9-Brommethylantracen und 1.95 g (30.00 mmol) Natriumazid werden in 60 mL Aceton und 60 mL Wasser suspendiert und 2 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit CH/EE 7:3 über eine Schicht Kieselgel abgesaugt und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt.

Ausbeute: 0.68 g orange brauner Feststoff, 2.91 mmol, 97 %.

Summenformel: C₁₅H₁₁N₃.

Molare Masse: 233.27 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.33 (s, 2H, CH₂N₃), 7.52 (m, 2H, ArH), 7.69 (m, 2H, ArH), 8.06 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, ArH), 8.30 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H, ArH), 8.51 (s, 1H, ArH) ppm.

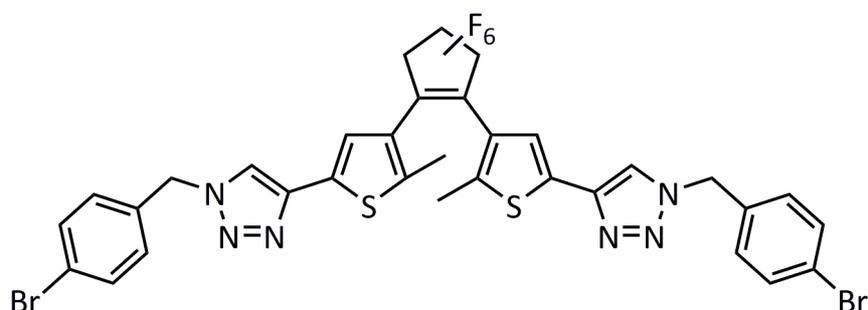
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 233.1 (25, [M]⁺), 204.1 (80, [M-N₂]⁺), 191.1 (100, [M-N₃]⁺), 176.1 (30, [M-CH₂N₃]⁺).

6.4.3 Click-Reaktionen mit [Cu(PPh₃)₃Br], allgemeine Arbeitsvorschrift

Ein Äquivalent 1,2-Bis(5-ethynyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorcyclopenten (**26**), zwei bis acht Äquivalente Azid und 6-15 mol% [Cu(PPh₃)₃Br] werden in Chloroform (20 mL pro 0.1 mmol **26**) gelöst und, soweit nicht anders vermerkt, bei RT gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.^[82]

6.4.4 Synthese der photochromen Zielverbindungen

Di(brombenzyl)dithienylethen 32



Durchführung nach allgemeiner Vorschrift für Click-Reaktionen (6.4.3):

35 mg (0.08 mmol) 1,2-Bis(5-ethynyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**26**),
 34 mg (0.16 mmol) 4-Brombenzylazid (**27**), 5 mg (0.005 mmol) $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}]$, 20 mL
 Chloroform. 4 h Reaktionszeit. Säulenchromatographie mit CH/EE 9:1, später 7:3.

Ausbeute: 30 mg grauer Feststoff, 0.036 mmol, 45 %.

Summenformel: $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{F}_6\text{N}_6\text{S}_2$.

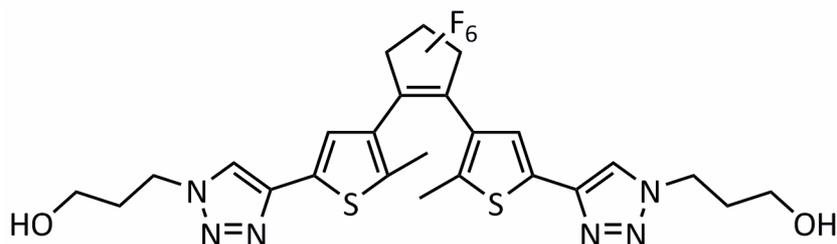
Molare Masse: 840.50 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.91$ (s, 6H, CH_3), 5.50 (s, 4H, CH_2), 7.19 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, ArH), 7.27 (s, 2H, Thiophen), 7.53 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, ArH), 7.58 (s, 2H, Triazol) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):* $\delta = 14.7, 53.8, 119.1, 123.3, 123.6, 125.4, 129.9, 131.2, 132.6, 133.4, 141.9, 142.6$ ppm.

MFB (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{S}_2\text{Br}_2\text{F}_6^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 838.96911, gefunden 838.96905.

* Einige oder alle Signale des zentralen Perfluorocyclopentenrings sind im Spektrum wegen geringer Intensität manchmal nicht zu sehen, das wurde auch schon von anderen beschrieben.^[118]

Di(hydroxypropyl)dithienylethen 33

Durchführung nach allgemeiner Vorschrift für Click-Reaktionen (6.4.3):

35 mg (0.08 mmol) 1,2-Bis(5-ethynyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**26**),
34 mg (0.16 mmol) 3-Azidopropanol (**28**), 5 mg (0.005 mmol) $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}]$, 20 mL
Chloroform. 16 h Reaktionszeit. Säulenchromatographie mit EE/MeOH 3:1.

Ausbeute: 30 mg brauner Feststoff, 0.050 mmol, 39 %.

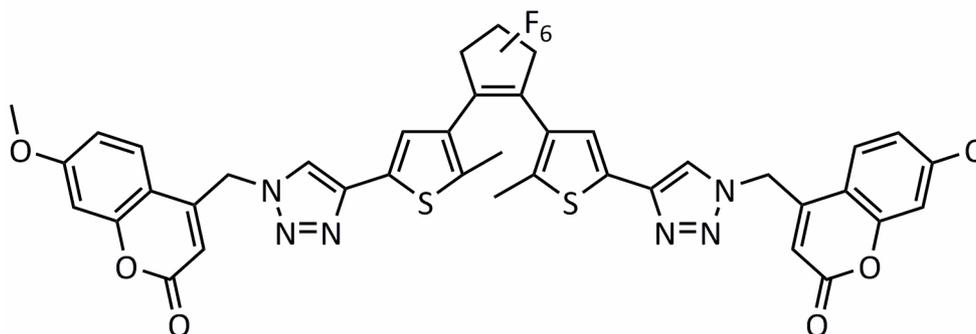
Summenformel: $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$.

Molare Masse: 618.62 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.98$ (s, 6H, CH_3), 2.16 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.68 (t, $^3J = 5.7$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4.56 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 7.25 (s, 2H, Thiophen), 8.01 (s, 2H, Triazol) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.6, 32.6, 47.3, 58.7, 116.2, 120.1, 123.7, 125.4, 131.3, 136.2, 141.9, 142.0, 162.8$ ppm.

MFB (ESI): $m/z =$ berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{F}_6^+ ([\text{M}+\text{H}]^+)$: 619.13791, gefunden: 619.13927.

Dicoumaryldithienylethen 34

Durchführung nach allgemeiner Vorschrift für Click-Reaktionen (6.4.3):

52 mg (0.13 mmol) 1,2-Bis(5-ethynyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**26**), 34 mg (0.16 mmol) 4-Azido-7-methoxycoumarin (**29**), 5 mg (0.005 mmol) [Cu(PPh₃)₃Br], 20 mL Chloroform. 3 h Reaktionszeit. Säulenchromatographie mit CH/EE 9:1 graduell bis 1:3.

Ausbeute: 30 mg brauner Feststoff, 0.050 mmol, 85 %.

Summenformel: C₄₁H₂₈F₆N₆O₆S₂.

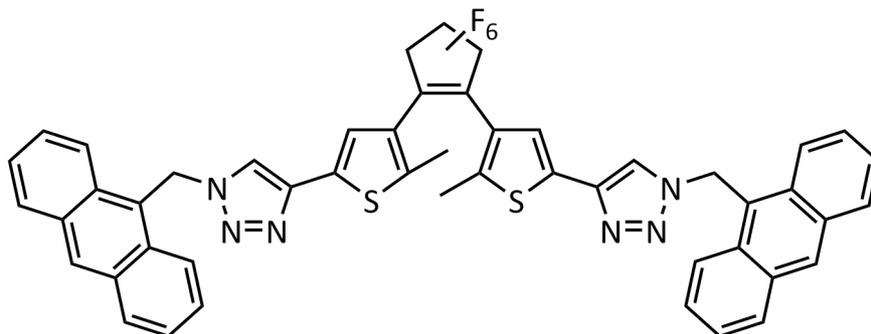
Molare Masse: 878.82 g/mol.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 1.91 (s, 6H, CH₃), 3.86 (s, 6H, OCH₃), 5.96 (s, 4H, CH₂N), 5.98 (s, 2H, CHC=O), 7.01 (m, 2H, ArH), 7.07 (d, ³J = 2.4 Hz, 2H, ArH), 7.50 (s, 2H, Thiophen), 7.75 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, ArH), 8.72 (s, 2H, Triazol) ppm.

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆):* δ = 14.1, 49.6, 56.1, 101.2, 110.6, 111.6, 112.5, 122.1, 123.1, 124.5, 125.9, 131.5, 141.2, 141.4, 155.2, 159.9, 162.8 ppm.

MFB (ESI): m/z berechnet für C₄₁H₂₉N₆O₆S₂F₆⁺ ([M+H]⁺): 879.14887, gefunden: 879.14914.

* Einige oder alle Signale des zentralen Perfluorocyclopentenrings sind im Spektrum wegen geringer Intensität manchmal nicht zu sehen, das wurde auch schon von anderen beschrieben.^[118]

Dianthryldithienylethen 35

Durchführung nach allgemeiner Vorschrift für Click-Reaktionen (6.4.3):

67 mg (0.16 mmol) 1,2-Bis(5-ethynyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**26**), 150 mg (0.64 mmol) 9-Azidomethylantracen (**30**), 5 mg (0.005 mmol) $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}]$, 20 mL Chloroform. Erhitzen zum Rückfluss, 5 h Reaktionszeit. Säulenchromatographie mit CH/EE 7:3.

Ausbeute: 30 mg brauner Feststoff, 0.050 mmol, 85 %.

Summenformel: $\text{C}_{49}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_6\text{S}_2$.

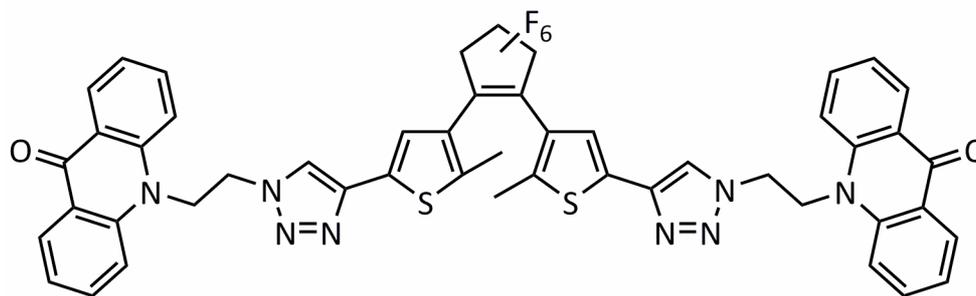
Molare Masse: 882.94 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.71 (s, 6H, CH_3), 6.56 (s, 4H, CH_2N), 7.02 (s, 2H, Thiophen), 7.17 (s, 2H, Triazol), 7.55 (m, 4H, ArH), 7.62 (m, 4H, ArH), 8.10 (d, 3J = 8.5 Hz, 4 H, ArH), 8.32 (d, 3J = 8.5 Hz, 4 H, ArH), 8.59 (s, 2H, ArH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):* δ = 14.4, 46.6, 118.6, 122.8, 123.0, 123.3, 125.0, 125.5, 127.9, 129.6, 130.1, 130.8, 131.2, 131.4, 141.4, 142.0 ppm.

MFB (ESI): m/z = berechnet für $\text{C}_{49}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{S}_2\text{F}_6^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 883.20983, gefunden: 883.21068.

* Einige oder alle Signale des zentralen Perfluorocyclopentenrings sind im Spektrum wegen geringer Intensität manchmal nicht zu sehen, das wurde auch schon von anderen beschrieben.^[118]

Diacridyldithienylethen 36^[91]

208 mg (0.50 mmol) 1,2-Bis(5-ethynyl-2-methylthiophen-3-yl)hexafluorocyclopenten (**26**), 264 mg (1.00 mmol) Acridinazid **31**, 0.14 mL (0.50 mmol) Triethylamin und 25 mg (≈ 0.025 mmol) Cu/C werden in 15 mL 1,4-Dioxan für 2 h bei 60 °C und über Nacht bei RT gerührt. Vom Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat wird mit 20 mL bas. EDTA-Lösung (1M in 3 M NaOH) gewaschen. Das Gemisch wird dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel fraktioniert: zuerst mit 100 % CH, dann mit CH/EE 7:3, 1:1 und zuletzt mit 1:3.

Ausbeute: 46 mg, 0.050 mmol, 85 %.

Summenformel: C₄₉H₃₄F₆N₈O₂S₂.

Molare Masse: 944.97 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 1.92 (s, 3H, CH₃), 4.91 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, CH₂CH₂N(Acridon)), 5.00 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, CH₂CH₂N(Acridon)), 7.10 (s, 1H, ArH, Thiophen), 7.31 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H, ArH), 7.41 (d, J = 8.7 Hz, 2H, ArH), 7.46 (s, 1H, Triazol), 7.70 – 7.73 (m, 2H, ArH), 8.56 (dd, J = 8.0 Hz und 1.6 Hz, 2H, ArH) ppm.

6.5 Anthracendiarylethen 38

6.5.1 Kommerziell erhältliche Edukte

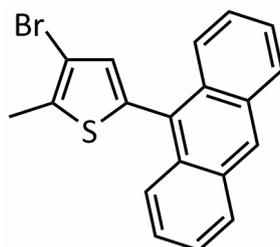
Anthron, 2-Methylindol, 2-Methylthiophen, Perfluorocyclopenten.

6.5.2 Vorstufen

3-(2-Heptafluorocyclopent-1-enyl)-1,2-dimethyl-1*H*-indol (6) und 2,4-Dibrom-5-methylthiophen

Die Vorschriften zur Darstellung dieser Verbindungen finden sich unter 6.2.2.

5-(9-Anthryl)-3-brom-2-methylthiophen (37)^[58]



4.0 g (15.6 mmol) 2,4-Dibrom-5-methylthiophen werden in 25 mL abs. Diethylether gelöst und unter einer Argonatmosphäre auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Innerhalb von 1 h werden 9.8 mL (15.6 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) zugetropft und anschließend wird 0.5 h gerührt. Innerhalb von 0.5 h wird eine Lösung von 3.1 g (16.0 mmol) Anthron in 70 mL abs. Toluol zugetropft und nach 1 h weiteren Rührens wird das Kühlbad entfernt und über Nacht bei RT gerührt. Es werden je 50 mL Eiswasser und Diethylether zugegeben und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen (bis zur Entfärbung der organischen Phase), über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 60 mL Ethanol aufgenommen, mit 4.4 mL (53 mmol) 37 % Salzsäure versetzt, 3 h zum Rückfluss erhitzt und über Nacht bei RT gerührt. Es werden je 50 mL Eiswasser und Diethylether zugegeben und die Phasen werden getrennt. Die wässrige

Phase wird zweimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 60 mL NaHCO₃-Lösung und dreimal mit je 60 mL Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Methanol/Diethylether 1:5 umkristallisiert, wobei in der Siedehitze nur ca. drei Viertel gelöst werden. Nach dem Erkalten wird der Feststoff abgesaugt. Aus der Mutterlauge fällt im Gefrierfach zusätzliches Produkt aus.

Ausbeute: 4.0 g, 11.3 mmol, 72 %.

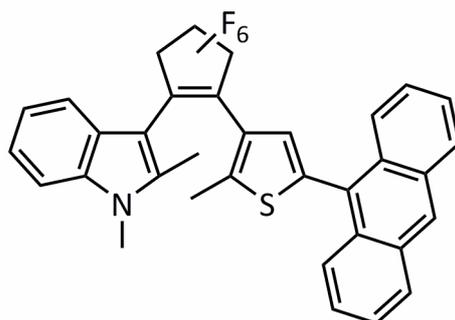
Summenformel: C₁₉H₁₃BrS.

Molare Masse: 353.28 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 2.55 (s, 3H, CH₃), 7.00 (s, 1H, ArH, Thiophen), 7.43 – 7.49 (m, 4H, ArH), 7.92 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, ArH), 8.03 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, ArH), 8.53 (s, 1H, ArH) ppm.

6.5.3 Zielverbindung

1-(5-(9-Anthryl)-2-methylthiophen-3-yl)-2-(1,2-dimethyl-1H-indol-3-yl)hexafluorocyclopenten (38)



0.50 g (1.4 mmol) 5-(9-Anthryl)-3-brom-2-methylthiophen (**37**) werden in 10 mL abs. Diethylether gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Über 0.5 h werden 0.92 mL (1.5 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) zugetropft und anschließend wird eine Lösung von 0.34 g (1.0 mmol) 3-(2-Heptafluorocyclopent-1-enyl)-1,2-dimethyl-1H-indol (**6**) in 5 mL abs.

Diethylether zugegeben. Es wird 20 h gerührt, wobei das Kühlbad auftaut. Es werden 5 mL verd. Salzsäure zugegeben und zweimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 30 mL NaHCO₃-Lösung, zweimal mit je 30 mL Wasser und einmal mit 30 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird erst per Flash-Säulenchromatographie mit CH/EE 8:2 vorgereinigt und dann aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.39 g, 0.8 mmol, 67 %.

Summenformel: C₃₄H₂₃F₆NS.

Molare Masse: 591.61 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 2.00 (s, 3H, CH₃, Thiophen), 2.35 (s, 3H, CH₃, Indol), 3.74 (s, 3H, NCH₃), 7.17 – 7.20 (m, 1H, ArH, Indol), 7.20 (s, 1H, ArH, Thiophen), 7.26 – 7.29 (m, 1H, ArH, Indol), 7.332 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, ArH, Indol), 7.42 – 7.45 (m, 2H, ArH, Anthracen), 7.47 – 7.50 (m, 2H, ArH, Anthracen), 7.52 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H, ArH, Indol), 7.78 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, ArH, Anthracen), 8.03 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, ArH, Anthracen), 8.52 (s, 1H, ArH, Anthracen) ppm.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Dürr, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3404–3418.
- [2] B. L. Feringa, *Molecular switches*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [3] J. Fritzsche, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1867**, *69*, 1035–1037.
- [4] E. ter Meer, *Liebigs Ann. Chem.* **1876**, *181*, 1–22.
- [5] T. L. Phipson, *Chem. News* **1881**, *43*, 283.
- [6] W. Markwald, *Z. Phys. Chem.* **1899**, *30*, 140.
- [7] Y. Hirshberg, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1950**, *231*, 903.
- [8] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- [9] J. C. Crano, R. J. Gugliemetti, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds Vol. 2*, Plenum, New York, **1999**.
- [10] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415–436.
- [11] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1718.
- [12] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [13] M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8715–8716.
- [14] M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803–808.
- [15] R. M. Kellogg, M. B. Groen, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3093–3100.
- [16] N. Tanifuji, K. Matsuda, M. Irie, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3777–3780.
- [17] S. Malkmus, *Dissertation*, LMU, München, **2007**.
- [18] T. Fukaminato, M. Tanaka, L. Kuroki, M. Irie, *Chem. Commun.* **2008**, 3924–3926.
- [19] M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 206–207.
- [20] M. Irie, K. Uchida, T. Eriguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9894–9900.
- [21] O. Tobic, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, Bielefeld, **2006**.
- [22] Y. Yokoyama, N. Hosoda, Y. T. Osano, C. Sasaki, *Chem. Lett.* **1998**, 1093–1094.
- [23] L. N. Lucas, J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1775–1778.

- [24] L. N. Lucas, J. J. D. de Jong, J. H. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 155–166.
- [25] J. Cusido, E. Deniz, F. M. Raymo, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2031–2045.
- [26] J. M. Endtner, F. M. Effenberger, A. Hartschuh, H. Port, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3037–3046.
- [27] T. Fukaminato, M. Tanaka, T. Doi, N. Tamaoki, T. Katayama, A. Mallick, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, M. Irie, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 181–187.
- [28] Z. Erno, I. Yildiz, B. Gorodetsky, F. M. Raymo, N. R. Branda, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 249–253.
- [29] Y. Terazono, G. Kodis, J. Andreasson, G. Jeong, A. Brune, T. Hartmann, H. Dürr, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1812–1814.
- [30] L. Giordano, T. M. Jovin, M. Irie, E. A. Jares-Erijman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7481–7489.
- [31] E. A. Jares-Erijman, L. Giordano, C. Spagnuolo, Kawior. J., R. J. Vermeij, T. M. Jovin, *Proc. SPIE* **2004**, 13–26.
- [32] M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai, *Nature* **2002**, *420*, 759–760.
- [33] M. Bossi, V. P. S. Belov, S. W. Hell, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7623–7627.
- [34] T. Fukaminato, T. Sasaki, T. Kawai, N. Tamai, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14843–14849.
- [35] P. Tinnefeld, M. Sauer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2698–2728.
- [36] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, **2006**.
- [37] C. Trieflinger, H. Röhr, K. Rurack, J. Daub, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7104–7107.
- [38] P. Wu, L. Brand, *Anal. Biochem.* **1994**, *218*, 1–13.
- [39] C. Schäfer, *Dissertation*, Universität Bielefeld, Bielefeld, **2007**.
- [40] S. Bringmann, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, Bielefeld, **2007**.
- [41] V. F. Traven, A. Bochkov, M. M. Krayushkin, V. N. Yarovenko, B. V. Nabatov, S. M. Dolotov, V. A. Barachevsky, I. P. Beletskaya, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1319–1322.
- [42] M. Bossi, J. Fölling, M. Dyba, V. Westphal, S. W. Hell, *New J. Phys.* **2006**, *8*, 275–286.
- [43] S. W. Hell, K. I. Willig, V. Westphal, *Biospektrum* **2006**, *12*, 492–494.
- [44] E. Abbe, *Arch. Mikr. Anat.* **1873**, *9*, 413–420.
- [45] S. W. Hell, *Nature Biotechnol.* **2003**, *21*, 1347–1355.
- [46] S. W. Hell, J. Wichmann, *Opt. Lett.* **1994**, *19*, 780–782.

- [47] I. Davis, *Biochem. Soc. Trans.* **2009**, *37*, 1042–1044.
- [48] M. Heilemann, *J. Biotechnol.* **2010**, *149*, 243–251.
- [49] S. Wolter, M. Schüttpelz, S. van de Linde, M. Heilemann, M. Sauer, *J. Microscopy* **2010**, *237*, 12–22.
- [50] J. Fölling, S. Polyakova, V. Belov, M. L. van Blaaderen, M. Bossi, S. W. Hell, *Small* **2008**, *4*, 134–132.
- [51] B. Seefeldt, R. Kasper, M. Beining, J. Mattay, J. Arden-Jacob, N. Kemnitzer, K. H. Drexhage, M. Heilemann, M. Sauer, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 213–220.
- [52] M. Takeshita, M. Irie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 613–616.
- [53] H. Hu, M. Zhu, X. Meng, Z. Zhang, K. Wei, Q. Guo, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *189*, 307–313.
- [54] F. Wehmeier, J. Mattay, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, doi:10.3762/bjoc.6.53.
- [55] G. Sevez, J. Gan, J. Pan, X. Sallenave, A. Colin, H. Saadoui, A. Saleh, F. Vögtle, J. L. Pozzo, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 888–893.
- [56] S. J. Lim, B. K. An, S. Y. Park, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6236–6239.
- [57] M. Frigoli, G. H. Mehl, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5243–5250.
- [58] J. Ern, A. T. Bens, H. D. Martin, S. Mukamel, S. Tretiak, K. Tsyganenko, K. Kuldova, H. P. Trommsdorff, C. Kryschi, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1741–1749.
- [59] T. Fukaminato, T. Doi, M. Tanaka, M. Irie, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11623–11627.
- [60] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [61] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1998**.
- [62] A. Koch, *Dissertaion*, Johannes Guttenberg Universität, Mainz, **2003**.
- [63] K. Matsuda, M. Irie, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3466–3473.
- [64] R. Hersperger, J. Dawson, T. Mueller, *Bioorg Med Chem Lett* **2002**, *12*, 233–235.
- [65] M. Morimoto, S. Kobatake, M. Irie, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 621–627.
- [66] Y. Kikugawa, Y. Miyake, *Synthesis* **1981**, 461–462.
- [67] R. Pathak, J. M. Nhlapo, S. Govender, J. P. Michael, W. A. L. van Otterlo, C. B. de Koning, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2820–2830.
- [68] A. G. Mistry, K. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1051–1054.
- [69] V. Boccho, G. Palla, *Synthesis* **1982**, 1096–1097.
- [70] S. L. Gilat, S. H. Kawai, J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275–284.

- [71] A. Osuka, D. Fujikane, H. Shinmori, S. Kobatake, M. Irie, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3913–3923.
- [72] J. Ern, A. T. Bens, H. D. Martin, K. Kuldova, H. P. Trommsdorff, C. Kryschi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1654–1660.
- [73] G. Bellucci, C. Chiappe, G. Lo Moro, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4225–4228.
- [74] O. Tasic, K. Altenhöner, J. Mattay, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 128–130.
- [75] P. Carsky, S. Hünig, I. Stemmler, D. Scheutzow, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 291–304.
- [76] S. S. Hepperle, Q. Li, A. L. L. East, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10975–10981.
- [77] P. Mebe, J. A. Findlay, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1427–1434.
- [78] C. Wu, W. J. Zhang, X. Zeng, L. Mu, S. F. Xue, Z. Tao, T. Yamato, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2010**, *66*, 125–131.
- [79] K. A. Jacobson, D. C. Furlano, K. L. Kirk, *J. Fluor. Chem.* **1988**, *39*, 339–347.
- [80] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [81] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *2*, 565–598.
- [82] O. Tasic, J. Mattay, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 371–376.
- [83] E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *15*, 3769–3772.
- [84] P. Wolkoff, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1333–1335.
- [85] R. Gujadhur, D. Venkataraman, J. T. Kintigh, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4791–4793.
- [86] L. S. Campbell-Verduyn, L. Mirfeizi, R. Dierckx, P. H. Elsinga, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2009**, 2139–2141.
- [87] D. Quémener, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, Stenzel, *Chem. Commun.* **2006**, 5051–5053.
- [88] D. E. Stack, A. L. Hill, C. B. Diffendaffer, N. M. Burns, *Org. Lett.* **2002**, *25*, 4487–4490.
- [89] A. M. Jawalekar, N. Meeuwenoord, J. G. O. van der Cremers, H. S. Overkleeft, G. A. Marel, F. P. J. T. Rutjes, F. L. van Delft, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 287–290.
- [90] J. Eberhard, persönliche Mitteilung.
- [91] B. H. Lipshutz, B. R. Taft, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8415–8418.
- [92] W. Müller, S. Frings, *Tier- und Humanphysiologie. Eine Einführung*, Springer, Berlin, **2009**.
- [93] K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1311–1315.
- [94] T. Yamaguchi, K. Uchida, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6066–6071.
- [95] Y. Chen, N. Xie, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1595–1598.

- [96] S. Xiao, T. Yi, Y. Zhou, Q. Zhao, F. Li, C. Huang, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10072–10078.
- [97] M. M. Krayushkin, F. M. Stoyanovich, O. Y. Zolotarskaya, E. I. Chernoburova, N. N. Makhova, V. N. Yarovenko, I. V. Zavarzin, A. Y. Martynkin, B. M. Uzhinov, *Chem. Heterocyclic Comp.* **2002**, *38*, 165–176.
- [98] Y. Chen, X. de Zeng, *Chem. Phys. Phys. Chem.* **2004**, *5*, 564–566.
- [99] H. L. Schäfer, O. Kling, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 667–670.
- [100] M. Irie, *Persönliche Mitteilung*, **2007**, ISOP 2007 Vancouver.
- [101] K. Altenhöner, *Dissertation*, Universität Bielefeld, Bielefeld, **2010**.
- [102] Y. Nakayama, K. Hayashi, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2592–2596.
- [103] B. Coe, J. Harris, I. Asselberghs, K. Clays, G. Olbrechts, A. Persoons, J. Hupp, R. Johnson, S. Coles, M. Hursthouse, K. Nakatani, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 110–116.
- [104] X. Piao, Y. Zou, J. Wu, C. Li, T. Yi, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3818–3821.
- [105] H. Zheng, W. Zhou, M. Yuan, X. Yin, Z. Zuo, C. Ouyang, H. Liu, Y. Li, D. Zhu, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1588–1592.
- [106] ATTO-TEC GmbH, online zu finden unter <http://www.atto-tec.com/>.
- [107] R. Kasper, *Dissertation*, Universität Bielefeld, Bielefeld, **2009**.
- [108] E. Deniz, M. Tomasulo, R. DeFazio, B. D. Watson, F. M. Raymo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11630–11634.
- [109] I. I. Tkach, N. A. Andronova, L. P. Savvina, E. A. Luk'yanets, *J. Heterocycl. Compd.* **1991**, 259–261.
- [110] S. K. De, R. A. Gibbs, *Synthesis* **2005**, 1231–1233.
- [111] H. von Pechmann, C. Duisberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 929.
- [112] S. Xiao, T. Yi, F. Li, C. Huang, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 9009–9012.
- [113] Y.-H. Wang, H.-M. Zhang, L. Liu, Z.-X. Liang, Q.-X. Guo, C.-H. Tung, Y. Inoue, Y.-C. Liu, *J. Org. Chem.* **2002**, 2429–2434.
- [114] J. A. Smith, R. M. West, M. Allen, *J. Fluorescence* **2004**, *14*, 151–171.
- [115] T. Nguyen, M. B. Francis, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3245–3248.
- [116] "Fluorophores.org", online zu finden unter <http://www.fluorophores.tugraz.at/>.
- [117] B. Seefeldt, K. Altenhöner, O. Tomic, T. Geisler, J. Mattay, M. Sauer, *Manuskript in Vorbereitung*.
- [118] L. Giordano, R. J. Vermeij, E. A. Jares-Erijman, *Arkivoc* **2005**, *12*, 268–281.