

Synthese photochromer Fulgide

Photoschaltbare Fluoreszenz und ultraschnelle Reaktionen

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

der Fakultät für Chemie

der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Frank Strübe

Bielefeld 2011

1. Gutachter:

Prof. Dr. Jochen Mattay

2. Gutachter:

PD Dr. Norbert Schaschke

Tag der mündlichen Prüfung:

28.04.2011

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2008 bis März 2011 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Jochen Mattay in der Arbeitsgruppe Organische Chemie I an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Jochen Mattay für die interessante Aufgabenstellung, die Betreuung und besonders für die forschersische Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn PD Dr. Norbert Schaschke danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Weiterhin sind an dieser Stelle zahlreiche Personen zu nennen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zum einen sind es die Angestellten der Universität, die mich durch ihre Arbeiten unterstützt haben. Hervorzuheben sind hier Arja Gaestel, die mir beim Bewältigen sämtlicher bürokratischer Angelegenheiten behilflich war; Thomas Geisler und Dieter Barth, die mir im Laboralltag insbesondere bei technischen Problemen stets zur Seite standen; Das Team des Chemikalienlagers um Heike Kosellek und Stefanie Boese, das mich täglich mit Chemikalien und Materialien versorgt hat; Klaus Peter Mester, der unzählige NMR-Analysen angefertigt hat; Die MS-Abteilung um Matthias Letzel, die zahlreiche Massenanalysen und insbesondere Massenfeinbestimmungen geliefert hat; Beate Neumann und Hans-Georg Stammler, die Röntgenstrukturen bestimmt haben und mich besonders bei der Publikation der Daten unterstützt haben.

Dem Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Friedrich Temps und Dr. Falk Renth als Teilprojektleiter danke ich für die hervorragende Kooperation zur Untersuchung der Fulgide. Insbesondere ist hier der forschersische Ehrgeiz von Ron Siewertsen zu nennen, der letztendlich für den Erfolg des Kooperationsprojekts verantwortlich ist.

Susann Rath danke ich für die Forschungsergebnisse, die sich im Rahmen ihrer Bachelor-Arbeit ergeben haben.

Den früheren und jetzigen Mitgliedern des Arbeitskreises OCI danke ich für die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre, die stete Hilfsbereitschaft und die gemütlichen Diskussionen bei Grillabenden, Betriebsausflügen und Weihnachtsfeiern.

Besonders danke ich meiner Familie für das in mich gesetzte Vertrauen! Die Unterstützung in jeglicher Hinsicht während meines Studiums und meiner Promotion hat mir stets den nötigen Rückhalt gegeben.

Meiner Freundin Marie-Annabelle Szalies bin ich äußerst dankbar für ihre Liebe und ihr Mutmachen, wodurch ich immer wieder neue Kraft für meine Arbeit gewonnen habe! Ihr und ihrer „tierischen“ Familie danke ich neben vielen anderen Erlebnissen für die entspannten Zeiten in Dänemark.

Christian Reuter danke ich sehr für die gute Freundschaft! Sein offenes Ohr für Probleme und Themen aller Art sorgte immer wieder für abwechslungsreiche Momente im Laboralltag und außerhalb der Uni.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	III
Abkürzungsverzeichnis.....	IV
1. Einleitung.....	1
2. Allgemeiner Teil.....	2
2.1. Photochromie.....	2
2.2. Fulgide.....	5
2.3. Photoschaltbare Fluoreszenz.....	13
2.4. Ultraschnelle Reaktionen.....	16
3. Ergebnisse.....	18
3.1. Funktionalisierte Fulgide für photoschaltbare Fluoreszenz.....	18
3.1.1. Synthese der Fluorophor-Fulgid Konjugate.....	19
3.1.2. UV/Vis-Spektroskopie der funktionalisierten Fulgide.....	22
3.1.3. Fluoreszenzspektroskopie der Fluorophor-Fulgid Konjugate.....	24
3.2. Einfluss sterischer Modifikationen auf die photochromen Eigenschaften von Furylfulgiden.....	29
3.2.1. Synthese sterisch modifizierter Furylfulgide.....	29
3.2.2. Quantenausbeuten.....	31
3.2.3. Transiente Absorptionsspektroskopie.....	35
4. Zusammenfassung.....	43
5. Summary.....	45
6. Literaturverzeichnis.....	47
7. Publikationsliste.....	52

Abkürzungsverzeichnis

6rF	propyliden-verbrücktes Furylfulgid 40
7rF	butyliden-verbrücktes Furylfulgid 41
Abb.	Abbildung
Abs.	Absorption
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
CCD	<i>charge-coupled device</i>
CI	<i>conical intersection</i>
CuAAC	<i>copper catalyzed azide alkyne cycloaddition</i>
DCC	<i>N,N</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DEG	Diethylenglycol
DFT	Dichtefunktionaltheorie
em	<i>emission</i>
ESA	<i>excited state absorption</i>
ex	<i>excitation</i>
FC	Franck-Condon
(F)RET	(Förster) Resonanzenergietransfer
fs	Femtosekunde
GSB	<i>ground state bleach</i>
HGSA	<i>hot ground state absorption</i>
IC	<i>internal conversion</i>
Kap.	Kapitel
LDA	Lithiumdiisopropylamid
M	molar [mol/L]
Me	Methyl
MeF	Methyl-substituiertes Furylfulgid 1
MeBF	Benzanneliertes Furylfulgid 14
min.	Minute
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
nm	Nanometer

norm.	normiert
OD	<i>optical density</i>
PA	<i>product absorption</i>
PEF	Potentialenergieflächen
PPA	Polyphosphorsäure
ps	Pikosekunde
PSS	<i>photostationary state</i>
RESOLFT	<i>reversible saturable optical (fluorescence) transitions</i>
SE	<i>stimulated emission</i>
STED	<i>stimulated emission depletion</i>
Tab.	Tabelle
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbarer Bereich des Spektrums/sichtbares Licht
z.B.	zum Beispiel

1. Einleitung

Bereits die ersten Lebewesen und Pflanzen auf der Erde waren auf das Licht der Sonne angewiesen.^[1] In einer Entwicklung über einen Zeitraum von Millionen Jahren ist es der Natur gelungen, die elektromagnetische Strahlung der Sonne nutzbar zu machen und durch Photosynthese in Form von chemischer Energie zu speichern. Auch der Mensch, der seine Umwelt vornehmlich über visuelle Eindrücke wahrnimmt, ist auf das Sonnenlicht angewiesen. Für die Menschheit ist es seit jeher eine herausfordernde Aufgabe, die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie zu verstehen und für sich nutzbar zu machen. Da fossile Rohstoffe immer knapper werden, gewinnen natürliche Energiequellen wie die Sonnenenergie immer mehr an Bedeutung. In dem heutigen Informationszeitalter werden die Anforderungen an effiziente und moderne Datenspeichersysteme immer größer. Optische Methoden ermöglichen durch Lichteinwirkung die Datenverarbeitung auf molekularer Ebene und sorgen so für effiziente und kompakte Systeme. Durch spektroskopische Messmethoden dringt der Mensch immer tiefer in den Mikrokosmos der Erde ein. Konnten tierische und pflanzliche Zellen noch vor wenigen Jahrzehnten nur mit den bloßen Augen oder durch einfache Lichtmikroskope betrachtet werden, gelingt es heute durch moderne Mikroskopiemethoden, kleinste Zellbestandteile zu bestimmen und deren Funktion zu analysieren. Durch neuartige Fluoreszenzmikroskopie Verfahren ist es möglich, die Grenzen zu überwinden, die sich durch die Lichtbeugung ergeben.

In dieser Arbeit werden zum einen Synthesen von Molekülen beschrieben, die ihre Anwendung unter anderem in derartigen auflösungserhöhenden Mikroskopieverfahren finden. Es handelt sich um photochrome Fulgide, die in ihren Eigenschaften auf die spezielle Anwendung abgestimmt sind.

Ein zweiter Teil der Arbeit dient der Aufklärung der dynamischen Prozesse, die bei der photochemischen Reaktion der behandelten Fulgide stattfinden. Derartige Prozesse laufen auf einer Zeitskala im ultrakurzen Femtosekundenbereich ab. Erst durch das Verstehen der genauen Reaktionsmechanismen kann es gelingen, die Eigenschaften der Fulgide zu optimieren und für die potentiellen Anwendungen effektiv zu nutzen.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Photochromie

Photochromie beschreibt die reversible Umwandlung einer Substanz zwischen zwei verschiedenen Zuständen A und B, die durch Bestrahlung mit Licht ausgelöst wird (Abb. 2.1).^[2] Der Begriff leitet sich aus den griechischen Wörtern *phos* (Licht) und *chroma* (Farbe) ab und deutet damit auf Farbänderungen von Substanzen hin, die durch Lichteinwirkung erzeugt werden. Die Änderung der Farbe, also des Absorptionsverhaltens der Substanz, ist allerdings nur eine makroskopisch wahrnehmbare Veränderung. Gleichzeitig ändern sich zahlreiche physikalische Eigenschaften der photochromen Substanz, wie der Brechungsindex, die Dielektrizitätskonstante, das Oxidations-/Reduktionspotential oder die geometrische Struktur.^[3,4]

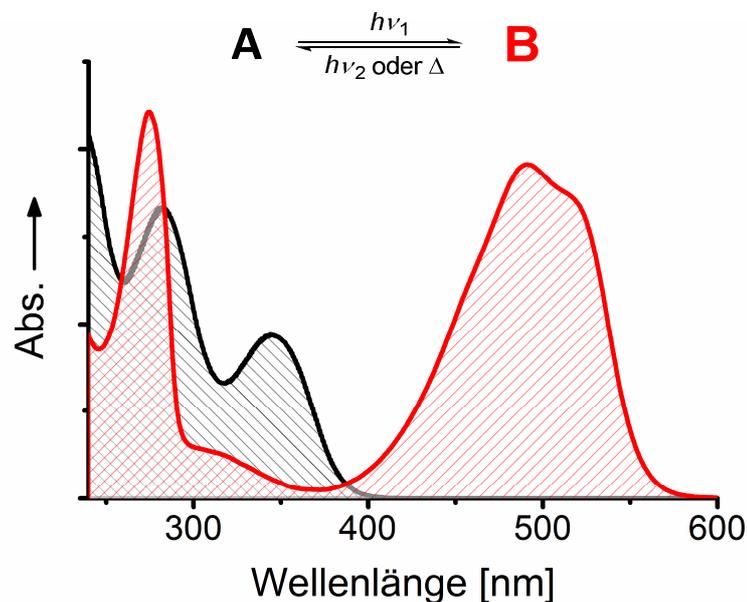


Abb. 2.1: Absorptionsspektrum einer photochromen Substanz A, die durch Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge $h\nu_1$ in die Komponente B überführt wird. Die Rückreaktion erfolgt thermisch (Δ) oder photochemisch ($h\nu_2$).^[5]

Die Reaktion $A \rightarrow B$ wird durch Bestrahlung von A mit Licht einer geeigneten Wellenlänge $h\nu_1$ ausgelöst. Die Rückreaktion $B \rightarrow A$ kann ebenfalls durch Bestrahlung

mit Licht ($h\nu$) induziert werden (P-Typ Photochromie) oder unter Zufuhr thermischer Energie (T-Typ Photochromie) stattfinden.

Der Begriff der Photochromie wurde 1950 von HIRSHBERG geprägt, wobei das Phänomen der photochromen Reaktionen wesentlich länger bekannt ist.^[6] Erste Beobachtungen wurden bereits 1867 durch FRITZSCHE gemacht, der das Ausbleichen einer farbigen Lösung von Tetracen im Sonnenlicht feststellte und eine Wiederkehr der orangen Farbe im Dunkeln beobachtete.^[7] Wenig später entdeckte TER MEER ein entsprechendes Verhalten im Festkörper des Kaliumsalzes von Dinitroethan.^[8] Im Laufe der Zeit erschienen immer wieder einzelne Berichte über photochrome Substanzen,^[9] allerdings blieben die Entwicklungen auf wissenschaftliche Fortschritte im Labor beschränkt. Erst Mitte des 20. Jahrhunderts kam es zu einem Aufschwung auf diesem Gebiet, als durch die Weiterentwicklung der Synthese- und Analysemethoden die Anwendung photochromer Systeme in wirtschaftlichen Bereichen möglich wurde. So wurden in dieser Zeit bereits Brillengläser entwickelt, die sich durch Sonnenlichteinstrahlung verdunkeln und bei nachlassender Intensität ihre Transparenz zurückerhalten.^[10]

Die inhärente Eigenschaft von photochromen Substanzen, sich durch äußere Impulse reversibel zwischen zwei Zuständen verändern zu lassen, macht sie zu potentiellen molekularen Schaltern.^[4,11]

So entwickelten sich immer mehr Forschungsbereiche für die Anwendung von photochromen Systemen als Datenspeicher,^[12] zur Regulierung von Biomolekülen,^[13,14] als Schalter in molekularen Energietransferprozessen,^[15-19] und in hochauflösenden Fluoreszenzmikroskopie Methoden.^[20]

Allerdings ist Photochromie nicht als rein artifizielles Phänomen der Wissenschaft zu betrachten, sondern es ist auch in komplexen natürlichen Systemen zu finden. Als Beispiel sei der Sehprozess im menschlichen Auge genannt (Abb. 2.2).

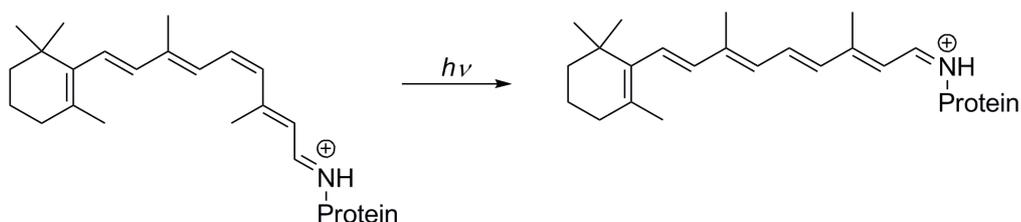


Abb. 2.2: Photochrome Reaktion des 11-*cis*-Retinals, welches als Iminiumsalz an ein Protein gebunden ist. Die strukturelle Änderung löst eine Signaltransduktionskaskade aus und übermittelt so visuelle Eindrücke ins Gehirn.

Dieser beruht auf einer photochromen Reaktion, die durch eine photochemische Reaktion eine Signalweiterleitung auslöst und so letztendlich visuelle Reize ins Gehirn vermittelt.^[21] Als photochrome Einheit dient hier das 11-*cis*-Retinal, welches als Iminiumsalz kovalent an ein Rhodopsin Protein gebunden ist. Durch Lichteinwirkung kommt es zur *cis-trans*-Isomerisierung und durch die damit verbundene strukturelle Änderung zur Auslösung einer Signaltransduktionskaskade. Visuelle Eindrücke werden so über das Auge aufgenommen und an das Gehirn weitergeleitet. Die Rückbildung des *cis*-Isomers wird durch Enzyme gesteuert.

Photochrome Substanzklassen

Es sind mittlerweile zahlreiche Substanzklassen bekannt deren photochromer Charakter auf verschiedensten Mechanismen beruht.^[2,3] Exemplarisch sind hier die photochromen Reaktionen von Azobenzolen,^[22,23] Diarylethenen,^[24] Fulgiden^[25] und Spiropyranen^[26] dargestellt (Abb. 2.3).

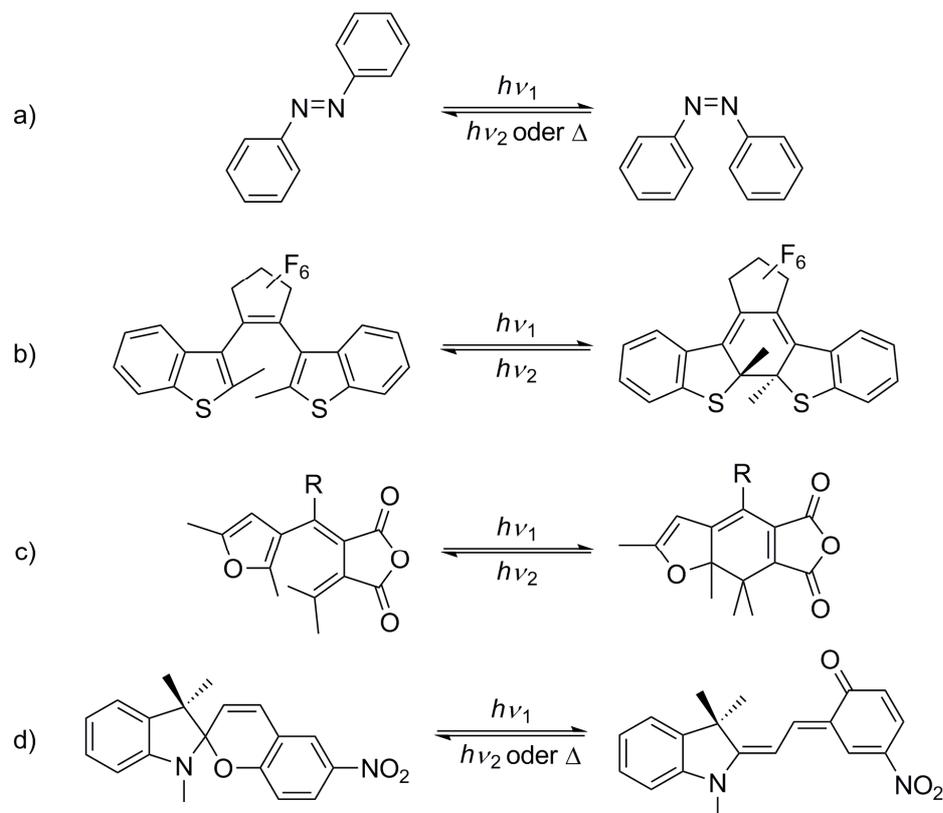


Abb. 2.3: Auswahl photochromer Systeme: a) Azobenzole, b) Diarylethene, c) Fulgide und d) Spiropyrane.

Bei den Azoverbindungen resultiert der Schaltmechanismus, also die reversible Umwandlung der beiden Zustände ineinander, aus einer *cis-trans*-Isomerisierung der N=N-Doppelbindung. Da hiermit eine große strukturelle Umwandlung des Moleküls verbunden ist, sind derartige Verbindungen speziell für Anwendungen interessant in denen solche räumlichen Änderungen ausgenutzt werden.^[13,14,22,27] Bei Diarylethenen, Fulgiden und Spiropyranen beruht die Photochromie auf perizyklischen Reaktionen, die einen Wechsel zwischen einer offenen und geschlossenen Form ermöglichen. Von diesen molekularen Schaltern repräsentieren Diarylethene und Fulgide die einzigen, die eine reine P-Typ Photochromie aufweisen.

2.2. Fulgide

Besonders aufgrund ihrer thermischen Stabilität sind Fulgide als photoschaltbare Substanzen für verschiedene Anwendungen geeignet. Bekannt sind die Fulgide bereits seit Beginn des 20. Jahrhunderts, als STOBBE durch seine Arbeiten einen Farbwechsel an den Anhydriden von 1,3-Butadien-2,3-dicarbonsäuren unter Lichteinwirkung feststellte.^[28,29] Aufgrund ihrer intensiven Färbung bezeichnete er die Anhydride der Bernsteinsäurederivate als Fulgide (lateinisch: *fulgere* = funkeln, leuchten). Nach der Entdeckung des photochromen Verhaltens der Fulgide dauerte es rund 60 Jahre, bis der Mechanismus der Reaktion durch BECKER entschlüsselt wurde.^[30] Die Photochromie der Fulgide resultiert aus dem Vorhandensein eines 1,3,5-Hexatrien-Systems, das in einer elektrozyklischen Reaktion von einer offenen (*E*)-Form in eine geschlossene (*C*)-Form übergehen kann (Abb. 2.4).

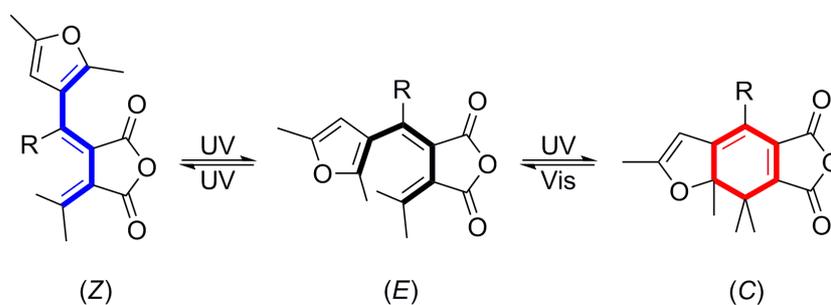


Abb. 2.4: Photochrome Reaktion eines Furylfulgids mit $R \neq H$. Neben der $E \rightarrow C$ Ringschlussreaktion stehen die beiden offenen Formen in einem photochemischen Gleichgewicht $E \rightleftharpoons Z$.

Während die offene Form farblos bis leicht gelb gefärbt ist, zeichnet sich die geschlossene Form durch eine intensive Färbung aus. Sowohl die Elektrozyklisierung als auch die photochemische Ringöffnung erfolgen aufgrund der Orbitalsymmetrien auf konrotatorischem Weg und folgen somit den Regeln von WOODWARD und HOFFMANN.^[31] Für die photochrome Eigenschaft muss mindestens ein Arylrest an eines der beiden Methylenkohlenstoffatome gebunden sein. Es ergeben sich Doppelbindungs-Isomere, die unter UV-Bestrahlung in einem photochemischen Gleichgewicht stehen. In Abb. 2.4 ist die Isomerisierung zwischen einer (*E*)- und (*Z*)-Form gezeigt. Durch derartige photochemische Prozesse ist die Effizienz der photochromen Reaktion stark vermindert, da die Bildung der geschlossenen (*C*)-Form nur aus der (*E*)-Form erfolgen kann.

Die Fulgide der ersten Generation besaßen nur geringe thermische und photochemische Stabilität aufgrund von Wasserstoffverschiebungen, Oxidationsreaktionen oder der thermischen Ringöffnung.^[32] Erst 1981 gelang es HELLER, ein thermisch irreversibles Fulgidsystem zu synthetisieren.^[33]

Die thermische Stabilität resultiert dabei aus der Substitution der Methylenwasserstoffatome durch Methylgruppen und aus dem Einbinden eines heterozyklischen Systems (Abb. 2.4). Die eingeführten Methylgruppen verhindern einerseits durch sterische Faktoren die thermische Ringöffnung auf disrotatorischem Weg und zum anderen die Wasserstoffverschiebungen innerhalb des Hexatriensystems, die zur Desaktivierung des photochromen Systems führen.

Neben der thermischen Stabilität ist für die Anwendung von Fulgiden auch eine effektive photochrome Reaktion entscheidend. Dies bedeutet unter anderem, dass die (*E*)- und (*C*)-Formen deutlich separierte Absorptionsmaxima aufweisen sollten und generell jeweils die Absorption der einen Form im Bereich des Maximums der anderen Form nur gering sein sollte. In Abb. 2.5 ist dies am Beispiel eines Furylfulgids mit diesbezüglich optimalen spektroskopischen Eigenschaften dargestellt.

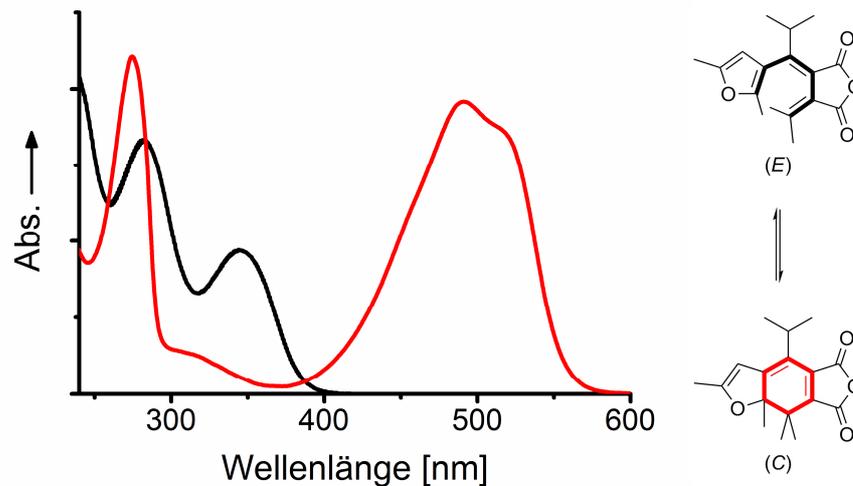


Abb. 2.5: Absorptionsspektrum eines Furylfulgids mit deutlich separierten Absorptionsmaxima der offenen (—) und geschlossenen (—) Form.

Durch Bestrahlung einer Lösung der (*E*)-Form des Fulgids im UV-Bereich um 350 nm wird hauptsächlich nur die offene (*E*)-Form angeregt. Neben Bildung des Zyklisierungsprodukts findet in der Regel allerdings gleichzeitig eine Isomerisierung zur (*Z*)-Form statt, sodass sich ein photostationärer Zustand ausbildet in dem alle drei Formen des Fulgids miteinander im Gleichgewicht stehen. Beide offenen Formen unterscheiden sich kaum in ihrem Absorptionsverhalten, allerdings ist das Absorptionsmaximum der (*Z*)-Form in der Regel um wenige Nanometer bathochrom verschoben. Da im sichtbaren Bereich zwischen 450 nm – 550 nm nur die geschlossene (*C*)-Form eine Absorption aufweist, kann diese durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht vollständig in die offene (*E*)-Form überführt werden. Ein Maß für die Effektivität der einzelnen photochemischen Reaktionen sind deren Quantenausbeuten ϕ . Diese ergeben sich aus dem Verhältnis der Anzahl der gebildeten Produktmoleküle zu der Zahl der aufgenommenen Photonen. Im Hinblick auf ihre Anwendung sind für Fulgide hohe Quantenausbeuten für die photochrome $E \rightarrow C$ und $C \rightarrow E$ Reaktion ideal, während gleichzeitig die Quantenausbeute der $E \rightarrow Z$ Isomerisierung gering sein sollte.

Die photochemischen Eigenschaften der Fulgide lassen sich zum einen stark durch elektronische Faktoren beeinflussen, zum anderen sorgen auch sterische Variationen zu enormen Veränderungen der Photochromie. Elektronenreiche Substituenten an der heterozyklischen Einheit sorgen für eine Erhöhung der Elektronendichte im Hexatrien-System und erzeugen damit eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima.^[34] Deutlich zeigt sich dies in einem Vergleich von Benzofuryl- und Indolyfulgiden (Abb. 2.6).^[35]

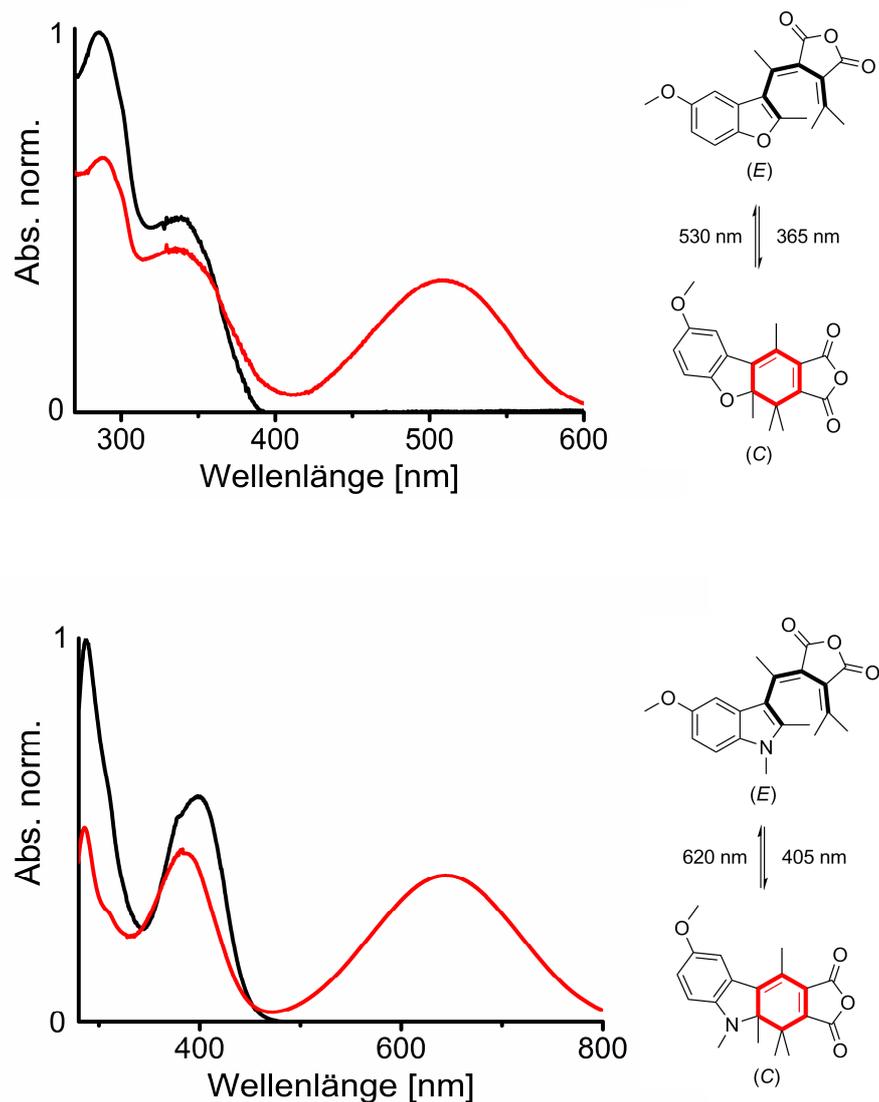


Abb. 2.6: Vergleich der Absorptionsspektren eines Benzofurylfulgids (oben) und eines Indolyfulgids (unten). Das Absorptionsmaximum der offenen Formen (—) verschiebt sich von 340 nm zu 400 nm, das der geschlossenen Form (—) von 510 nm zu 650 nm. Die Spektren der geschlossenen Formen ergeben sich hier aus dem PSS nach 5 min. Bestrahlung mit 365 nm bzw. 405 nm Licht.

Die Absorptionsmaxima sind hier für die elektronenreichen Indolylfulgide um 60 nm in der (*E*)-Form und bis zu 140 nm in der (*C*)-Form zu größeren Wellenlängen verschoben. Elektronenziehende Gruppen bewirken eine entsprechende hypsochrome Verlagerung zu kleineren Wellenlängen. Ein Vergleich der Spektren aus Abb. 2.6 mit dem aus Abb. 2.5 zeigt außerdem, dass sich die Absorption der Benzofuryl- und Indolylfulgide nach Bestrahlung mit UV-Licht im Bereich um 350 nm bzw. 400 nm nur geringfügig verringert. Einerseits erklärt sich dies durch einen hohen Anteil der beiden offenen Formen im PSS, andererseits besitzen die geschlossenen (*C*)-Formen selbst eine höhere Absorption in diesem Bereich. Die hohe Absorption ($\phi_{C \rightarrow E}^{UV}$) der (*C*)-Form im Bereich des Absorptionsmaximums der offenen Form verringert dadurch die Effizienz der photochromen Reaktion, da durch Anregung in diesem Bereich gleichzeitig die Ringöffnung ausgelöst wird.

Sterische Modifikationen im Bereich des Hexatrien-Systems beeinflussen kaum die Lage der Absorptionsmaxima. Vielmehr verursachen diese massive Änderungen der Quantenausbeuten für die Isomerisierungsreaktionen.^[36] YOKOYAMA und KURITA untersuchten intensiv den Einfluss von sterisch anspruchsvollen Gruppen an den Methylenkohlenstoffatomen C(3) und C(6) des Hexatrien-Systems von Furylfulgiden (Tab. 2.1).^[37-40] Es zeigt sich, dass mit der Größe der Substituenten an C(6) auch die Quantenausbeute $\phi_{E \rightarrow C}$ der Ringschlussreaktion für die Fulgide **1** - **3** zunimmt, während die *E* → *Z* Isomerisierung unterdrückt wird ($\phi_{E \rightarrow Z} = 0.00$). Die Quantenausbeuten $\phi_{C \rightarrow E}$ der *C* → *E* Ringöffnung werden durch derartige Modifikationen an C(6) kaum beeinflusst. Ein Austausch der *iso*-Propyliden Gruppe an C(3) gegen einen Adamantylrest in Fulgid **4** bringt jedoch eine Erhöhung der $\phi_{C \rightarrow E}^{Vis}$ Quantenausbeute mit sich. Die Kombination beider Modifikationen an den Methylenheiten in **5** erzeugte bei Furylfulgiden sowohl eine Erhöhung von $\phi_{E \rightarrow C}$, als auch von $\phi_{C \rightarrow E}^{Vis}$. Gleichzeitig steigt hier allerdings auch $\phi_{C \rightarrow E}^{UV}$ an, sodass die Ringöffnung auch durch Einstrahlung von UV-Licht erfolgen kann und somit erneut ein Gleichgewicht erhalten wird, in dem sowohl die (*E*)- als auch die (*C*)-Form vorliegt. Dadurch ist die Effektivität des Schaltens wiederum vermindert.

Tab. 2.1: Einfluss sterischer Modifikationen von Furylfulgiden auf die Quantenausbeuten der Isomerisierungsreaktionen.

	1	2	3	4	5
$\phi_{E \rightarrow C}$	0.23 ^[a]	0.57 ^[a]	0.79 ^[b]	0.12 ^[c]	0.51 ^[c]
$\phi_{E \rightarrow Z}$	0.17 ^[a]	0.00 ^[a]	0.00 ^[b]	0.10 ^[c]	0.02 ^[c]
$\phi_{C \rightarrow E}^{Vis}$	0.10 ^[a]	0.09 ^[a]	0.03 ^[b]	0.21 ^[c]	0.26 ^[c]
$\phi_{C \rightarrow E}^{UV}$	0.06 ^[a]	0.12 ^[a]	0.08 ^[b]	0.06 ^[c]	0.28 ^[c]

[a] $\lambda_{UV} = 335 \text{ nm}$, $\lambda_{Vis} = 500 \text{ nm}$, in *n*-Hexan.^[41]

[b] $\lambda_{UV} = 366 \text{ nm}$, $\lambda_{Vis} = 492 \text{ nm}$, in Toluol.^[40]

[c] $\lambda_{UV} = 366 \text{ nm}$, $\lambda_{Vis} = 492 \text{ nm}$, in Toluol.^[38,39]

Ähnliche Ergebnisse zeigen sich auch bei der Modifikation von Indolylfulgiden, wobei hier insgesamt aber deutlich geringere Quantenausbeuten beobachtet werden.^[39,42]

Erstaunlicherweise resultiert in diesem Falle eine Kombination der Substitution an beiden Methylenheiten nicht in einer gleichzeitigen Erhöhung von $\phi_{E \rightarrow C}$ und $\phi_{C \rightarrow E}^{Vis}$. Vielmehr tritt ein gravierender Anstieg von $\phi_{C \rightarrow E}^{UV}$ auf.

Modifikationen an den Methylenheiten wirken sich außerdem auch auf die geometrische Struktur der Fulgide aus. Aufgrund der sterischen Beanspruchung der Methylgruppen an den Methylenheiten liegen die Fulgide nicht in planarer, sondern in einer verdrillten Konformation mit helikaler Chiralität vor (Abb. 2.7).

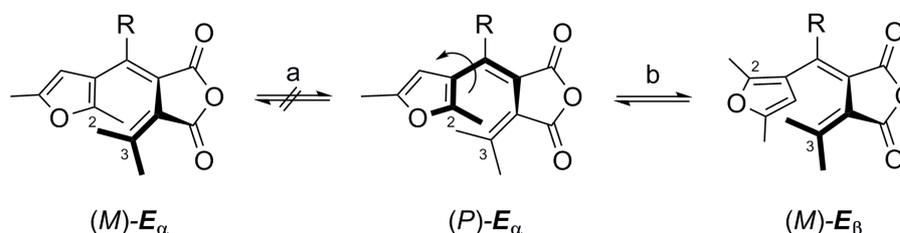


Abb. 2.7: Mögliche helikale Isomere eines Furylfulgids. Ein Durchschwingen (a) durch die Molekülebene ist aufgrund der sterischen Hinderung durch die Methylgruppen nicht möglich. Durch Rotation (b) der Furyleinheit um die Einfachbindung innerhalb des Hexatrien-Systems ist ein Übergang vom (P)-(E_α)-Diastereomer zum (M)-(E_β)-Diastereomer möglich, womit eine Änderung der Helizität verbunden ist.

Die beiden Diastereomere (*P*)-(E_α) und (*M*)-(E_β) stehen über eine Rotation der Furyleinheit um die Einfachbindung im Hexatrien-System in einem thermischen Gleichgewicht. Von YOKOYAMA wird dieser Übergang als *Belly-Roll* Prozess bezeichnet.^[43] Ein Durchschwingen durch die Molekülebene ist aufgrund einer hohen Energiebarriere durch die sterische Beanspruchung der Methylgruppen stark gehindert. Es wird deutlich, dass eine Zyklisierung zwischen den Kohlenstoffatomen C(2) und C(3) zur (*C*)-Form nur aus dem (E_α)-Konformer erfolgen kann. Ein hoher Anteil von (E_α)-Konformeren sollte daher in einer effizienteren Ringschlussreaktion resultieren.

Synthese der Fulgide

Trotz über 100 jähriger Weiterentwicklung der Eigenschaften der Fulgide seit ihrer Entdeckung, bietet sich als am Besten geeignete Synthesemethode immer noch die nach ihrem Entwickler benannte Stobbe-Kondensation an.^[29,44] Dabei ist es notwendig die gewünschten Funktionalitäten des Fulgids schon zu Beginn der Synthese in das Molekül einzubringen, da eine spätere Funktionalisierung am Fulgid aufgrund der reaktiven Anhydrideinheit nur schwer möglich ist. Entsprechend müssen die funktionellen Gruppen resistent gegen die Reaktionsbedingungen im Syntheseprozess sein, oder mit entsprechenden Schutzgruppen versehen werden. Im Folgenden wird die Synthesesequenz am Beispiel des Methyl-Furylfulgids **1** beschrieben (Abb. 2.8). In einem ersten Kondensationsschritt wird ausgehend vom Bernsteinsäurediethylester (**6**) und Aceton der Grundbaustein **8** für alle weiteren Fulgidsynthesen erhalten. Die Anbindung der heterozyklischen Einheit, hier des Methylketons **7**, an den Bernsteinsäureester **8** erfolgt dann erneut unter basischen Bedingungen durch Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA), Natriumhydrid (NaH) oder auch KO^tBu . Es wird ein *cis-trans*-Gemisch eines Lactons **9** erhalten, das durch Umsetzung mit einer Base wie z.B. Kaliumhydroxid in Ethanol in die Dicarbonsäure **10** überführt wird. Diese liegt als Doppelbindungsisomer in der (*E*)- und (*Z*)-Form vor. Die Bildung der Anhydrideinheit gelingt durch Umsetzung mit dehydrierenden Reagenzien wie Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid oder auch *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC).

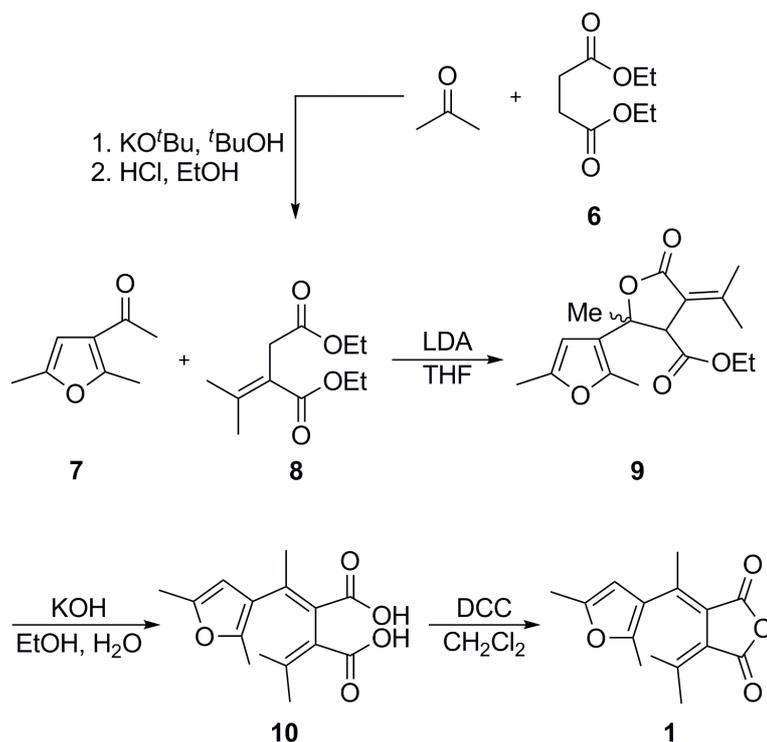


Abb. 2.8: Stobbe-Kondensation zur Synthese der Fulgide. Als Base im zweiten Kondensationsschritt wird Lithiumdiisopropylamid (LDA) verwendet. Die Anhydridbildung erfolgt durch Zusatz von *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC).

In der Literatur ist beschrieben, dass bei der Synthese von Indolylfulgiden eine Aufspaltung der Synthesewege der beiden Lacton Isomere zu erhöhten Ausbeuten führt.^[44] Dazu werden die Isomere chromatographisch getrennt und anschließend die Verseifung des *trans*-Isomers mit Kaliumhydroxid durchgeführt, während für das *cis*-Isomer NaH als Base dient. Es wird dadurch die Rückbildung des Edukts vermieden, welche bei der Reaktion des *cis*-Isomers mit Kaliumhydroxid beschrieben wird. Im Laufe dieser Arbeit hat sich allerdings erwiesen, dass eine Isolierung und Aufreinigung der Lacton und Dicarbonsäure Zwischenstufen kaum zu beträchtlichen Ausbeutegewinnen führt. Auch hinsichtlich wirtschaftlicher Aspekte ist eine Umsetzung der Isomeregemische sinnvoll, da für deren Auftrennung große Mengen an Lösungsmitteln und Säulenmaterial nötig sind.

2.3. Photoschaltbare Fluoreszenz

Aufgrund der in Kap. 2.1 beschriebenen Eigenschaften der strukturellen und elektronischen Änderung beim Schaltprozess bieten sich photochrome Substanzen zur Regulierung von Energietransferprozessen an.^[45,46] Ein Beispiel dafür sind Systeme, die aus einem Fluorophor (Donor) und einem Photoschalter (Akzeptor) bestehen.^[47] Durch das Schalten der photochromen Substanz zwischen ihren beiden Zuständen kann die Intensität der Emission des Fluorophors moduliert werden. In einem Zustand des Photoschalters („aus“) wird die Fluoreszenz durch einen Energietransfer vom Fluorophor auf den Photoschalter gelöscht, während diese in dem anderen Zustand unbeeinflusst bleibt („an“) (Abb. 2.9).

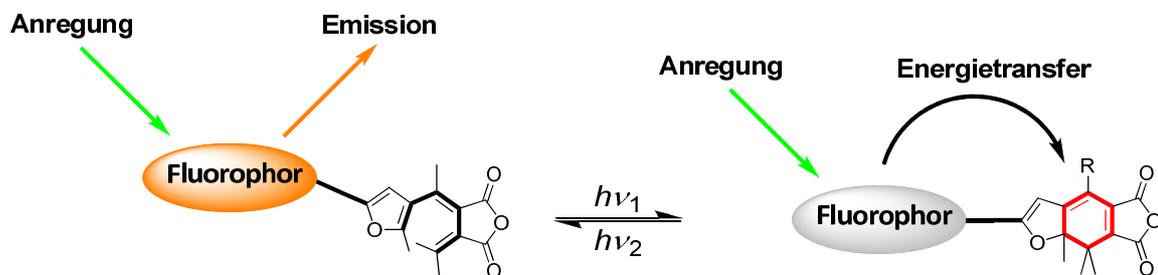


Abb. 2.9: Schema zur Modulation der Emission eines Fluorophors durch ein Furylfulgid. Im „an“ Zustand kommt es durch Anregung des Fluorophors zur Emission (links), die im „aus“ Zustand durch einen Energietransfer unterdrückt wird (rechts).

Die Energieübertragung kann je nach Beschaffenheit des Fluorophor-Photoschalter Systems auf verschiedene Mechanismen zurückgeführt werden.^[48] Bei strahlungslosen Energietransferprozessen gibt es prinzipiell zwei verschiedene Mechanismen zum Energietransfer (Abb. 2.10). Zum einen kann die Energie in Form von Elektronen über kovalente Bindungen zwischen dem Donor und Akzeptor erfolgen, wobei hier eine Überlappung der Orbitale erforderlich ist bzw. eine Verbindung über ein konjugiertes System bestehen muss (Dexter Mechanismus).^[49] Andererseits kann die Übertragung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen stattfinden, bei denen keine direkte Verbindung zwischen Donor und Akzeptor besteht und der Austausch durch den freien Raum erfolgt (FRET: Förster-Resonanzenergietransfer).^[50] Während der Energietransfer bei einem Dexter Mechanismus häufig aus einem Triplett Zustand ohne Spinrestriktion erfolgt, findet dieser bei einer Reaktion nach einem Förster Mechanismus in der Regel unter Spinerhaltung aus einem Singulett Zustand statt.

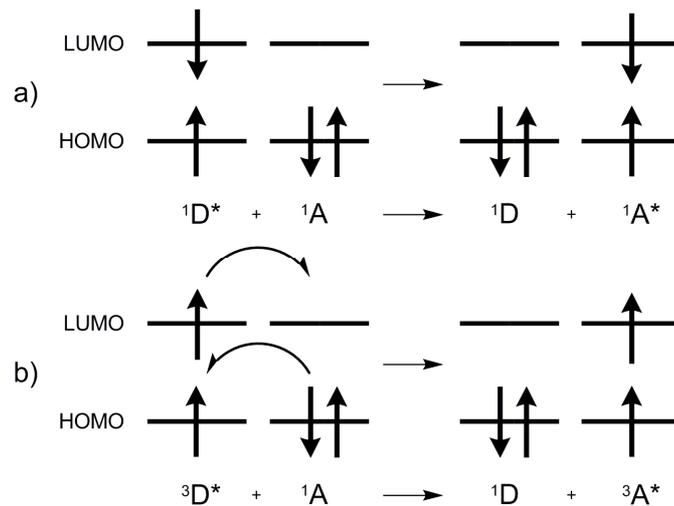


Abb. 2.10: a) Energietransferschema nach einem Förster Mechanismus (FRET);
b) Energietransferschema nach einem Dexter Mechanismus.

Die Effizienz eines solchen Energietransfers ist stark abhängig vom Abstand zwischen Donor und Akzeptor, deren räumlichen Orientierung zueinander und weiterhin von der Überlappung der Absorptionsbande des Akzeptors mit der Emissionsbande des Donors (Überlappungsintegral). Um nun eine effiziente Schaltung der Fluoreszenz zu erzielen, müssen sich die Absorptionseigenschaften der beiden Zustände des Photoschalters deutlich unterscheiden. Während das Überlappungsintegral zwischen der Absorptionsbande und der Emissionsbande in einem Zustand gering ist („an“), muss es in dem anderen Zustand („aus“) sehr groß sein.

Es wurden bereits verschiedene Fluorophor-Photoschalter Systeme untersucht, wobei die Komponenten einerseits kovalent verknüpft sind oder aber als Mischungen in Polymere oder Nanopartikel eingebunden sind.^[15,17–19,45,51] In Abb. 2.11 ist als Beispiel ein System bestehend aus einem Cumarin „C6“ und dem Furylfulgid **4** dargestellt.^[52]

Die beiden Substanzen sind hier in einem Verhältnis von 1:100 in ein Polymer eingebunden. Die Emissionsbande des Cumarins im Bereich um 480 nm überlappt kaum mit der Absorptionsbande der offenen Form des Fulgids (OF) mit einem Absorptionsmaximum um 350 nm. Die Absorptionsbande der geschlossenen Form (CF) zeigt dahingegen eine sehr starke Überlappung mit einem Absorptionsmaximum um 580 nm. In der offenen Form bleibt dadurch die Fluoreszenz (λ_{EM}) des Cumarins nach Anregung mit λ_{EX} unbeeinflusst, während diese in der geschlossenen Form durch FRET

unterdrückt wird. Durch Schalten des Fulgids mit $\lambda_{\text{OFF}} = 375 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{ON}} = 543 \text{ nm}$ kann die Fluoreszenz des Cumarins moduliert werden.

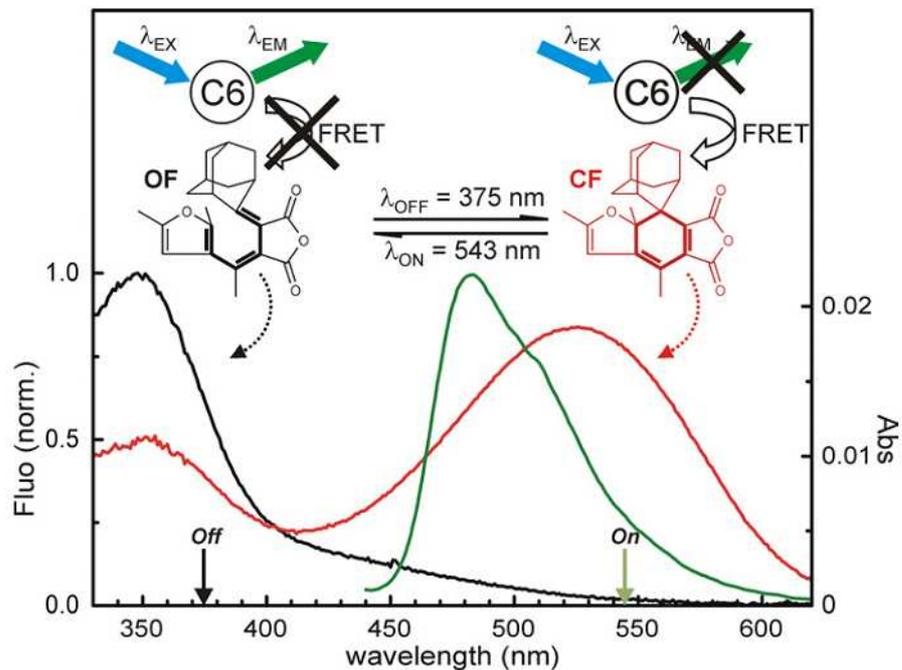


Abb. 2.11: Beispiel zur Fluoreszenzlöschung eines Cumarins („C6“) durch Furylfulgid **4** im Polymerfilm. Die Schaltung des Fulgids erfolgt mit 375 nm bzw. 543 nm Licht. Dargestellt sind die Absorptionsspektren der offenen (OF) (—) und geschlossenen Fulgid Form (CF) (—) und das Emissionsspektrum des Cumarins (—).^[52]

Aufgrund der starken Abstandsabhängigkeit werden FRET basierte Systeme auch als molekulare Messinstrumente z.B. bei der Strukturaufklärung von Biomolekülen verwendet.^[53]

In der Fluoreszenzmikroskopie können schaltbarere Systeme aus Fluorophoren und Photoschaltern zur Auflösungserhöhung jenseits der Beugungsgrenze dienen. Während in konfokalen Mikroskopen die maximale Auflösung etwa auf die Hälfte der verwendeten Wellenlänge begrenzt ist (ca. 200 nm), kann durch die Verwendung geeigneter Techniken diese Grenze unterschritten werden.^[54,55]

Die von HELL entwickelte Methode der STED-Mikroskopie (*stimulated emission depletion*) basiert auf dem Prinzip der RESOLFT-Technik (*reversible saturable optical fluorescence transitions*). Grundlage für diese Technik ist, dass die beobachteten Moleküle in zwei Zuständen, hell und dunkel, existieren können und reversibel ineinander überführbar sind. Daher sind für derartige Anwendungen auch Fluorophor-Photoschalter Systeme

aufgrund ihrer potentiellen FRET Modulation zwischen „an“ und „aus“ Zustand interessant. Insbesondere können hier Lasersysteme verwendet werden, die im Vergleich zu bisherigen STED Verfahren wesentlich geringere Strahlungsintensitäten benötigen.^[55,56]

2.4. Ultraschnelle Reaktionen

Photochrome Reaktionen beruhen auf Prozessen, die auf einer Zeitskala im Bereich von wenigen Piko- oder Femtosekunden stattfinden. Um photochrome Substanzen wie z.B. Fulgide in verschiedenen Anwendungsbereichen effektiv nutzen zu können, ist es nötig, derartige ultraschnelle Prozesse verfolgen und analysieren zu können. Obwohl es durch moderne computergestützte Methoden immer besser gelingt, schnelle Prozesse direkt zu erfassen, ist die maximale Zeitauflösung oft aufgrund der Detektoren wie z.B. Photomultipliern. Eine Möglichkeit, um in den Femtosekundenbereich der ultraschnellen Prozesse eindringen zu können, bietet die *pump-probe* Technik (Anregung-Abfrage) auf der Basis von Femtosekunden gepulsten Lasern (Abb. 2.12).

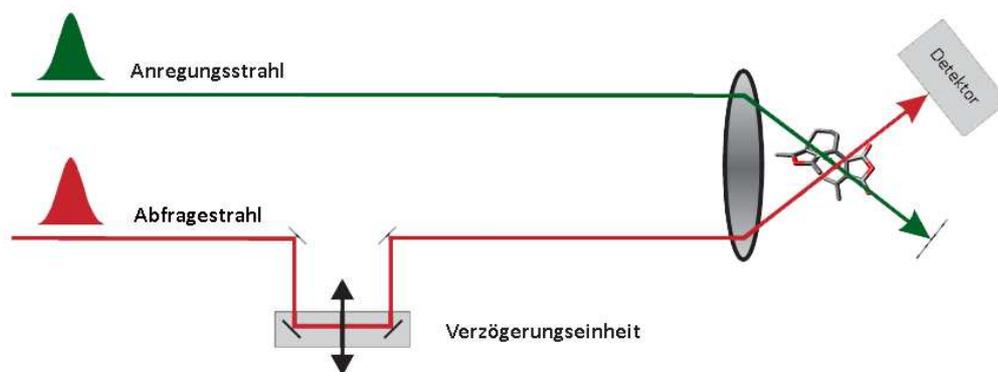


Abb. 2.12: Schematische Darstellung eines *pump-probe* Experiments.

Hierbei werden durch einen Laser ultrakurze Lichtpulse erzeugt, die in einen Anregungs- und einen Abfragestrahl aufgespalten werden. Beide Strahlen überlappen räumlich und zeitlich innerhalb der Probenkammer. Durch Variieren der Weglänge des Abfragestrahls kommt es zu einer zeitlichen Verzögerung des Abfragestrahls gegenüber dem Anregungsstrahl. Somit können Änderungen innerhalb der Probe, die durch den Anregungsstrahl ausgelöst werden, bei der Femtosekunden-zeitaufgelösten transienten Absorptionsspektroskopie zeitlich erfasst werden. Durch Einstrahlen von Licht einer

bestimmten Wellenlänge (Anregungsstrahl) werden die Moleküle in höhere elektronische Zustände angeregt und die zeitliche Änderung der Absorption durch Einstrahlen eines breitbandigen Spektrums (Weißlicht) aufgenommen (Abfragestrahl). Durch die *pump-probe* Technik konnten bereits in früheren Studien Einblicke in die ultraschnellen Dynamiken von Fulgiden und Fulgimiden gewonnen werden.^[57] Allerdings wurden hier oft nur einzelne Prozesse wie die Ringöffnungsreaktion betrachtet.

3. Ergebnisse

In dieser Arbeit werden verschiedene funktionalisierte Fulgide synthetisiert und mittels diverser physikalischer Methoden untersucht. Die Ergebnisse wurden bereits in Fachzeitschriften publiziert. Der Bezug der einzelnen Kapitel zu den publizierten Berichten ist durch die Ziffern I-VI gekennzeichnet.

Zum einen werden Fulgide auf der Basis von Benzofuryl- und Indolyleinheiten dargestellt, die mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen versehen sind. Diese Gruppen bieten Anknüpfungsmöglichkeiten z.B. für Fluorophore, Polymere oder Biomoleküle. Exemplarisch werden Fluorophor-Fulgid Konjugate hergestellt und deren Eigenschaften zur Fluoreszenzmodulation untersucht.

In einem weiteren Teil werden strukturell modifizierte Furylfulgide synthetisiert, deren photochromes Verhalten mittels Femtosekunden transienter Absorptionsspektroskopie untersucht wird. Dabei werden systematisch die sterischen Verhältnisse innerhalb des Hexatrien-Systems variiert. Zunächst werden die Einflüsse auf das Absorptionsverhalten und die Quantenausbeuten der Fulgide untersucht. Anschließend werden zur genaueren Analyse der ultraschnellen Reaktionen der Fulgide transiente Absorptionsspektren aufgenommen.

Die Untersuchungen zur zeitaufgelösten Spektroskopie und die quantenchemischen Berechnungen wurden im Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel unter der Leitung von Prof. Dr. Friedrich Temps und der Teilprojektleitung von Dr. Falk Renth durchgeführt und werden in der Dissertation von Ron Siewertsen („*Ultrafast Photochromic Reactions of Structurally Modified Furylfulgides and a Bridged Azobenzene*“) behandelt.

3.1. Funktionalisierte Fulgide für photoschaltbare Fluoreszenz^[1]

In der vorliegenden Arbeit werden Funktionalisierungen von Fulgiden basierend auf Benzofuryl- und Indolyleinheiten durchgeführt. Die eingeführten funktionellen Gruppen dienen als Anknüpfungspunkte für verschiedene Zielmoleküle wie Fluorophore,

Polymere oder Biomoleküle. Zur Untersuchung als potentielle Substanzen zur Fluoreszenzmodulation werden Fluorophor-Fulgid Konjugate synthetisiert, wobei Anthracen- und Cumarineinheiten als Fluorophore ausgewählt werden. Die Fluorophore werden zum einen vor der Stobbe-Kondensation in die Fulgid Vorstufen eingeführt und zum anderen erst anschließend an Fulgide gebunden. Untersucht werden die photochromen Eigenschaften der Systeme mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie.

3.1.1. Synthese der Fluorophor-Fulgid Konjugate

Die Darstellung der photochromen Einheiten erfolgt ausgehend von Benzofuryl- und Indolylbausteinen, die in Nenitzescu-Reaktionen erhalten werden.^[58] Durch diese Reaktion ist es möglich, Vorstufen mit allen nötigen Funktionalitäten, die für die Synthese photochemisch und thermisch stabiler Fulgide notwendig sind (siehe Kap. 2.2), in einer einstufigen Synthese zu erhalten. Die lösemittelabhängige Reaktion zwischen *p*-Benzochinon und Enaminketon **11** liefert die heterozyklischen Verbindungen **12** und **13**. In Eisessig wird der Benzofurylbaustein **12** erhalten, wohingegen die Reaktion in Nitromethan als Lösungsmittel den entsprechenden Indolylbaustein **13** ergibt (Abb. 3.1).

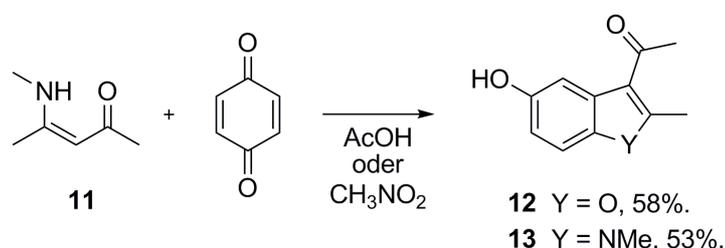


Abb. 3.1: Nenitzescu Synthese zum Aufbau der heterozyklischen Komponenten **12** und **13**.^[58]

Die Ausbeuten der Reaktionen von 53–58% sind mit Blick auf die relativ einfache Durchführung im Verhältnis zur Komplexität der Produkte durchaus akzeptabel. Die Grundkörper enthalten bereits die für die Stobbe-Kondensation notwendige Ketogruppe und für die Stabilität der Fulgide wichtigen Methylgruppen, die später an der Hexatrien-Einheit zu finden sind. Alternative Darstellungsmethoden ausgehend von kommerziell erhältlichen Benzofuranen oder Indolen erfordern mehrstufige Synthesewege wie z.B.

Acylierung und anschließende Methylierung. Des Weiteren ist das gezielte Einführen von funktionellen Gruppen an der phenylischen Einheit nur schwer möglich.

Basierend auf den erhaltenen Grundkörpern **12/13** können diverse Funktionalitäten durch Substitution an den Hydroxy-Einheiten eingebracht werden. Durch Deprotonierung mit Natriumhydrid und Zusatz verschiedener Halogenide werden neue funktionalisierte Benzofuryl- und Indolyleinheiten erhalten, die zur Darstellung der Fulgide verwendet werden.

Die Synthese der Fulgide erfolgt in einer Stobbe-Kondensation (siehe Kap. 2.2), wobei die funktionalisierten Bausteine zunächst mit dem Bernsteinsäureester **8** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und LDA umgesetzt werden. Anschließend erfolgt eine Verseifung der Lacton Zwischenstufen mit KOH und eine darauffolgende Dehydrierung mit DCC zum Anhydrid. So werden die Benzofuryl- und Indolyfulgide **14 - 28** erhalten, welche unterschiedliche Funktionalitäten als Anknüpfungspunkte für Zielmoleküle enthalten (Abb. 3.2).

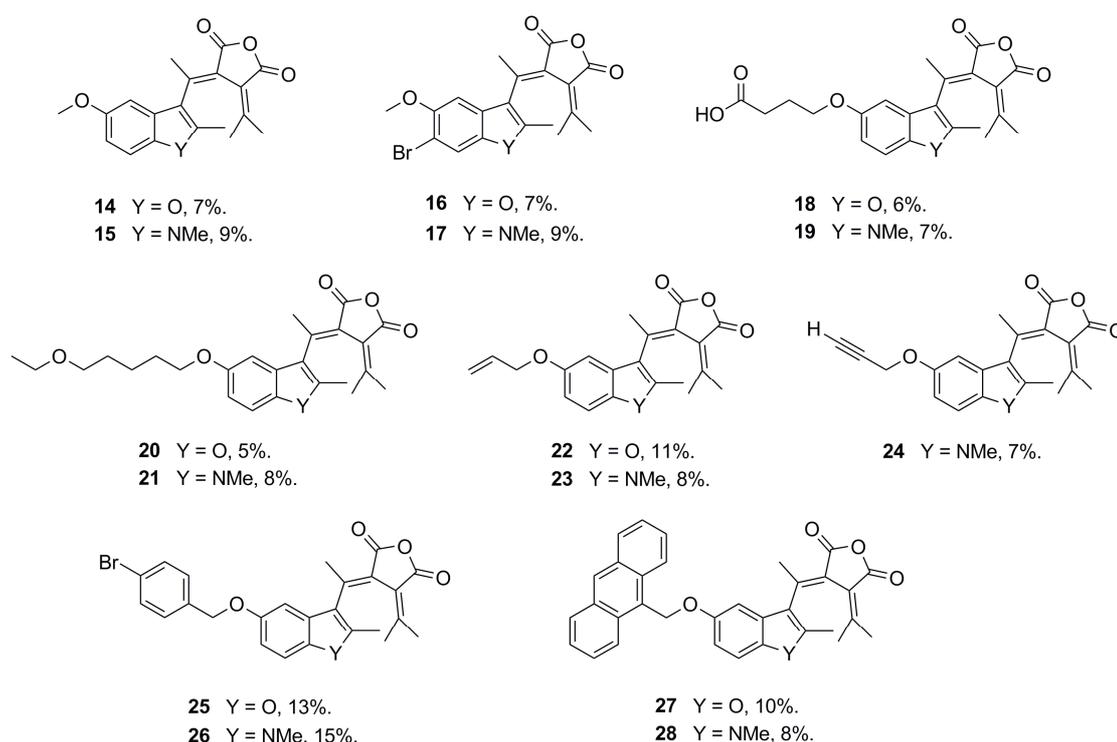


Abb. 3.2: Über Substitution synthetisierte Benzofuryl- und Indolyfulgide **14 - 28** mit diversen Funktionalitäten an den phenylischen Einheiten.

Erstmals werden mit dieser Arbeit derartig funktionalisierte Fulgide synthetisiert. Über drei Stufen liegen die Ausbeuten für die Fulgide zwischen 5 – 15%, wobei hier zu beachten ist, dass in dieser Arbeit nur die (*E*)-Formen für diese Fulgide isoliert werden.

Für die synthetisierten Fulgide sind Anknüpfungen durch verschiedene Reaktionen denkbar. Die Carbonsäurefulgide **18/19** könnten nach Aktivierung der Carbonsäurefunktion an Proteine geknüpft werden, um so zur Regulierung deren Aktivität zu dienen. Durch Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen besteht die Möglichkeit, die Arylbromide **16/17** und **25/26** und die Vinyl Fulgide **22/23** weiter zu funktionalisieren.^[59] Das Alkin Fulgid **24** wird exemplarisch an Fluorophore gebunden, um so in Fluorophor-Fulgid Konjugaten eine Modulation der Fluoreszenz zu untersuchen. Die Anknüpfung erfolgt durch eine Kupfer katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) (Abb. 3.3).^[60] Als Fluorophore dienen hier zum einen ein Anthracenazid **29** und zum anderen ein Cumarinazid **30**. Die Umsetzung in einer sogenannten Click-Reaktion wird durch $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}]$ ^[61] katalysiert und liefert die Konjugate **31** und **32** in Ausbeuten von 48% bzw. 60%.^[62]

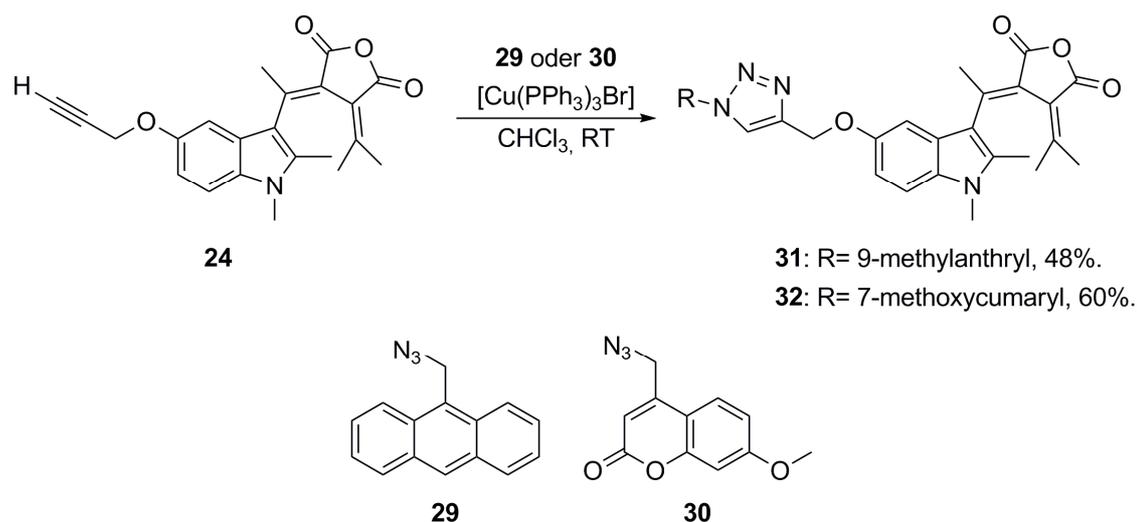


Abb. 3.3: Click-Reaktion zur Synthese der Fluorophor-Fulgid Konjugate **31** und **32**.^[63]

Die an den phenylischen Einheiten eingebrachten Funktionalitäten bieten außerdem die Möglichkeit zur Darstellung bifunktionalisierter Fulgimide (Abb. 3.4). Dabei können zwei unterschiedliche Komponenten an das Fulgid gebunden werden. Eine Anbindung kann über die funktionelle Gruppe der Phenyleinheit erfolgen, eine weitere über die Bildung des Fulgimids aus der Anhydrideinheit. Durch ihre Imideinheit besitzen die Fulgimide eine höhere Hydrolyseresistenz gegenüber den jeweiligen Fulgiden. Die photochromen Eigenschaften werden durch die Veränderung der Anhydrideinheit kaum beeinflusst. Das Ziel zukünftiger Arbeiten könnte in der Synthese und Untersuchung derartiger Systeme

liegen in denen ein Fulgimid zwischen den beiden angebondenen Komponenten als Schalter z.B. zur Regulation von Energietransferprozessen dient.^[64]

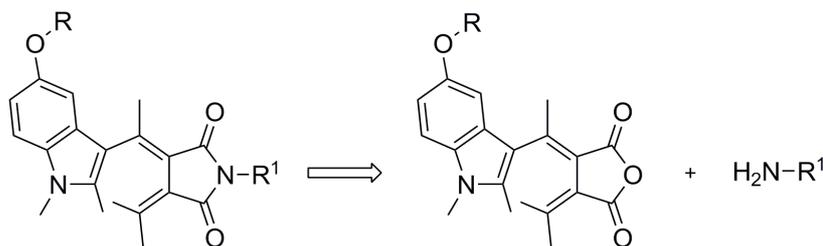


Abb. 3.4: Retrosynthese eines Indolylfulgimids.

3.1.2. UV/Vis-Spektroskopie der funktionalisierten Fulgide

Die photochromen Eigenschaften der synthetisierten Fulgide **14 – 28** und **31/32** werden mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Es zeigen sich dabei wie erwartet deutliche Unterschiede zwischen den Benzofuryl- und Indolyleinheiten (siehe Abb. 2.6). Die offenen (*E*)-Formen der Benzofurylfulgide besitzen Absorptionsmaxima im Bereich um 335 nm, während die Banden der elektronenreichen Indolylfulgide um etwa 60 nm bathochrom in den Bereich um 395 nm verschoben sind. Entsprechend unterscheiden sich auch die Absorptionsmaxima der geschlossenen (*C*)-Formenⁱ im Bereich von 508 nm für die Benzofurylfulgide und im Bereich zwischen 604 nm und 646 nm für die Indolylfulgide (Tab. 3.1). Durch die Funktionalisierung an den phenylischen Einheiten werden die Absorptionseigenschaften der photochromen Systeme kaum beeinflusst. In den Anthracen-Fulgid Konjugaten werden die Absorptionsmaxima der offenen Formen durch die charakteristischen Anthracenbanden im Bereich zwischen 330 nm und 390 nm überlagert. Makroskopisch zeigen sich die Unterschiede zwischen Benzofuryl- und Indolylfulgiden in den Farbänderungen bei der Bestrahlung der Fulgidlösungen. Während bei der *E* → *C* Ringschlussreaktion der Benzofurylfulgide ein Wechsel von farblos nach rot erfolgt, ändert sich die Farbe der Indolylfulgid Lösungen von gelb nach blau. Diese unterschiedlichen Absorptionscharakteristiken machen die Schalter für verschiedene Anwendungen interessant, in denen entsprechende kurz- oder langwellige Anregungsstrahlen vorteilhaft sind. Für *in vivo* Experimente bieten sich z.B. nur die

ⁱ Spektren des PSS nach 5 min. Bestrahlung mit 365 nm bzw. 405 nm Licht der Lösungen der (*E*)-Formen. Die reinen (*C*)-Formen wurden nicht isoliert.

Indolyfulgide an, da es bei Benzofurylfulgiden durch die Anregung mit UV-Licht zur Zellschädigung kommen würde.

Tab. 3.1: UV/Vis-spektroskopische Daten der synthetisierten Fulgide in Dichlormethan Lösungen.

Fulgid	(<i>E</i>) λ_{\max} [nm], ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]	(<i>C</i>) λ_{\max} [nm] ^[a]
14	339 (7200)	506
15	396 (10500)	645
16	335 (5300)	511
17	394 (9700)	628
18	337 (5900)	643
19	397 (5500)	643
20	332 (8000)	504
21	399 (9300)	646
22	338 (7200)	507
23	397 (8600)	642
24	396 (8600)	635
25	339 (7400)	505
26	396 (9300)	639
27	387 (8600), 367 (12000), 348 (11400), 334 (9300) ^[b]	506
28	393 (9300), 387 (13700), 368 (13000), 350 (8300), 330 (6100) ^[b]	604
31	389 (13100), 369 (13600), 350 (8800), 334 (6100) ^[b]	639
31	395	638

[a] PSS nach 5 min. Bestrahlung mit 365/405 nm Licht.

[b] Überlagerung durch Anthracenbanden.

Alle synthetisierten Fulgide zeigen photochromes Verhalten bei wechselnder Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht. Durch Bestrahlung der (*E*)-Formen der Benzofurylfulgide mit 365 nm Licht werden diese in die geschlossenen (*C*)-Formen überführt. Die Ringöffnung wird durch Bestrahlung mit 530 nm Licht ausgelöst. Resultierend aus den bathochrom verschobenen Absorptionsmaxima der Indolyfulgide, können hier die Ringschlussreaktionen mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von 405 nm durchgeführt werden. Durch Bestrahlung mit 590 nm oder 620 nm Licht werden die (*C*)-Formen in die offenen (*E*)-Formen zurück geschaltet. Insgesamt ist zu beobachten, dass die Ringschlussreaktion von der (*E*)-Form zur (*C*)-Form kürzere Bestrahlungszeiten benötigt,

als die erneute Öffnung der Fulgide. Tiefere Einblicke in die Kinetiken der Fulgide liefern die zeitaufgelösten Experimente in Kap. 3.2.

3.1.3. Fluoreszenzspektroskopie der Fluorophor-Fulgid Konjugate

Die synthetisierten Fluorophor-Fulgid Konjugate **27/28** und **31/32** sind vielversprechende Substanzen, die aufgrund ihrer potentiellen Eigenschaft zur Fluoreszenzmodulation in hochauflösenden Mikroskopiemethoden verwendet werden können. Durch Schalten der photochromen Einheiten zwischen der offenen und geschlossenen Form wird eine Veränderung der Emission der Fluorophore erwartet (Kap. 2.3).

Die Untersuchung der Konjugate erfolgt in Dichlormethan Lösungen. Um Filtereffekte innerhalb der Lösung zu vermeiden, werden Lösungen mit Konzentrationen im Bereich von 10^{-6} M untersucht. Typische Anregungswellenlängen für Anthracen- und Cumarinsysteme liegen im nahen UV-Bereich etwa zwischen 300 nm und 400 nm.

Das Cumarin-Indolylfulgid Konjugat **32** zeigt in der offenen (*E*)-Form die größte Fluoreszenz bei einer Anregung mit 335 nm Licht, woraus eine breite Emissionsbande im Bereich von 350 – 550 nm resultiert (Abb. 3.5). Durch das Schalten in die geschlossene (*C*)-Form wird die Emission auf etwa 81% reduziert. Die erneute Öffnung des Schalters bringt die Emission im Bereich zwischen 350 nm und 420 nm zurück auf das Ausgangsniveau, während die Emission oberhalb 420 nm verringert bleibt.

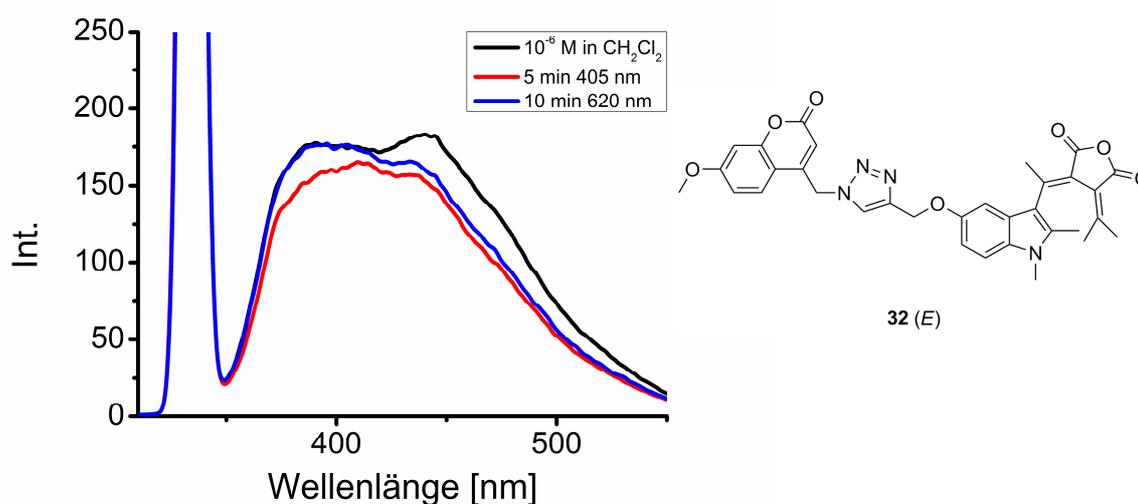


Abb. 3.5: Fluoreszenzmodulation von **32** (*E*) in Dichlormethan ($\lambda_{\text{ex}} = 335$ nm, Schaltung mit 405/620 nm).

Bei den beiden Anthracen-Fulgid Konjugaten **27** und **28** wird eine Fluoreszenz durch Anregung mit 360 nm Licht erreicht. Allerdings zeigen diese beiden Konjugate eine kontroverse Entwicklung der Emission unter der Schaltung der Fulgide (Abb. 3.6). Dabei ist bei dem Benzofurylfulgid Konjugat **27** eine hohe Fluoreszenz in der (*E*)-Form zu beobachten, die nach Schaltung in die (*C*)-Form auf 66% verringert ist. Das Indolylfulgid Konjugat **28** hingegen zeigt in der (*E*)-Form kaum eine Fluoreszenz. Erst durch Überführung in die geschlossene Form steigt die Emission im Bereich zwischen 375 nm und 500 nm an. Während die Emission von **27** auf das Niveau des Ausgangszustands zurückgeführt werden kann, bleibt im Falle von **28** die Emission trotz Rückschaltung nahezu unverändert.

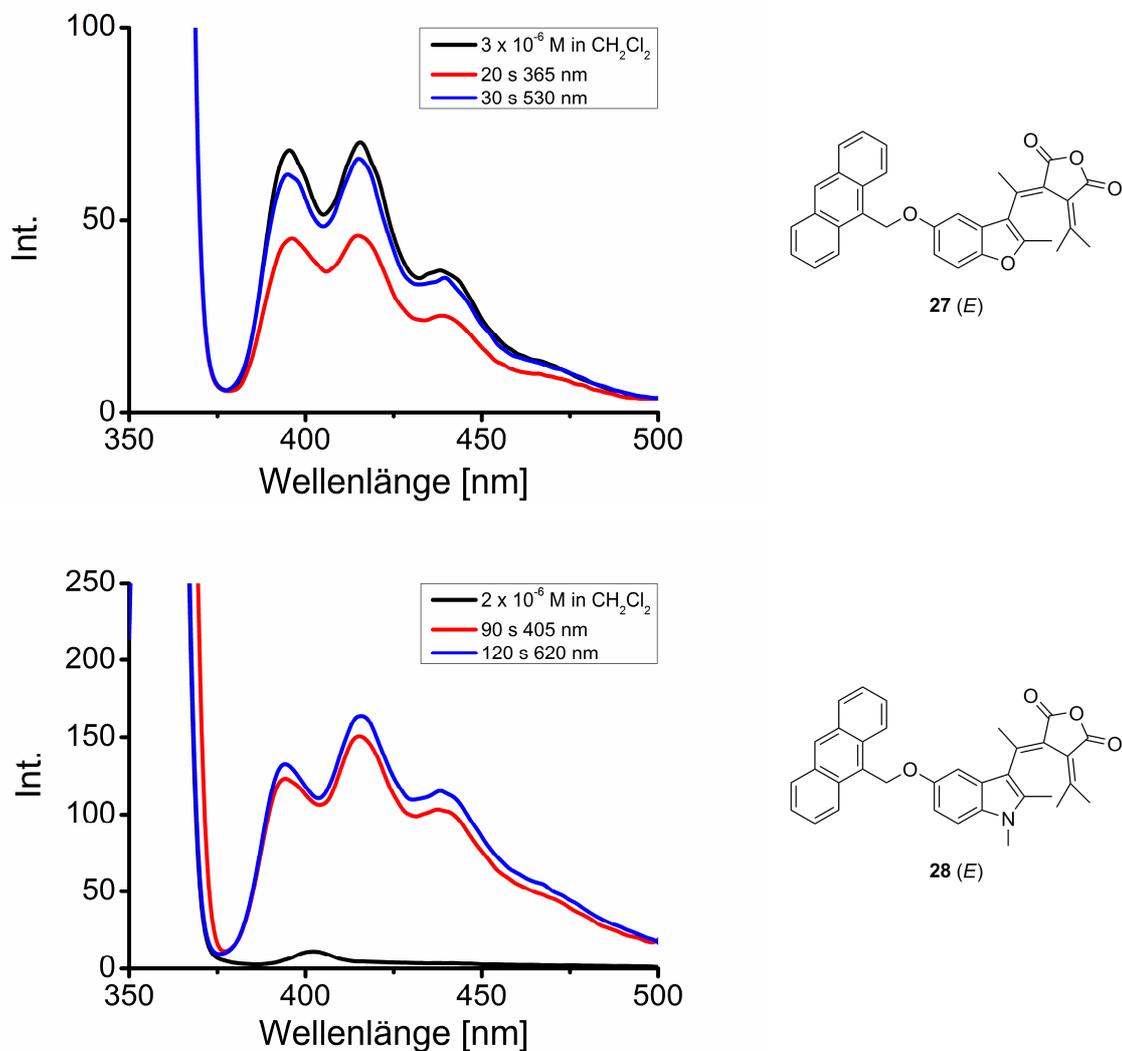


Abb. 3.6: Fluoreszenzmodulation von **27** (*E*) (oben, $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$, Schaltung mit 365/530 nm) und **28** (*E*) (unten, $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$, Schaltung mit 405/620 nm) in Dichlormethan.

Die Ursache für dieses Verhalten ist in den unterschiedlichen Absorptionseigenschaften der beiden Fulgide zu vermuten. Hierbei ist die Überlappung zwischen dem Emissionsspektrum der Anthraceneinheit und der Absorptionsbande des (*E*)-Benzofurylfulgids **27** gering („an“ Zustand), gegenüber der Überlappung mit dem Absorptionsspektrum der (*C*)-Form („aus“ Zustand). Für das Indolyfulgid **28** scheint in der offenen (*E*)-Form die Überlappung größer zu sein („aus“ Zustand), als in der geschlossenen Form („an“ Zustand). Eine Erklärung für die unveränderte Emission von **28** trotz Bestrahlung mit 620 nm oder 590 nm Licht kann aufgrund der eingeschränkten Messmethoden nicht gefunden werden.

Erstaunlicherweise zeigt das Anthracen-Indolyfulgid **31** weder in der (*E*)- noch in der (*C*)-Form eine Fluoreszenz bei Anregung mit 360 nm Licht. Lediglich mit Licht einer Wellenlänge von 263 nm kann eine Fluoreszenz im Bereich zwischen 380 nm und 500 nm beobachtet werden. Eine reversible Modulation der Emission wird mit Bestrahlung durch 405 nm bzw. 620 nm Licht erreicht. Die Emission lässt sich auf etwa 81% verringern (Abb. 3.7).

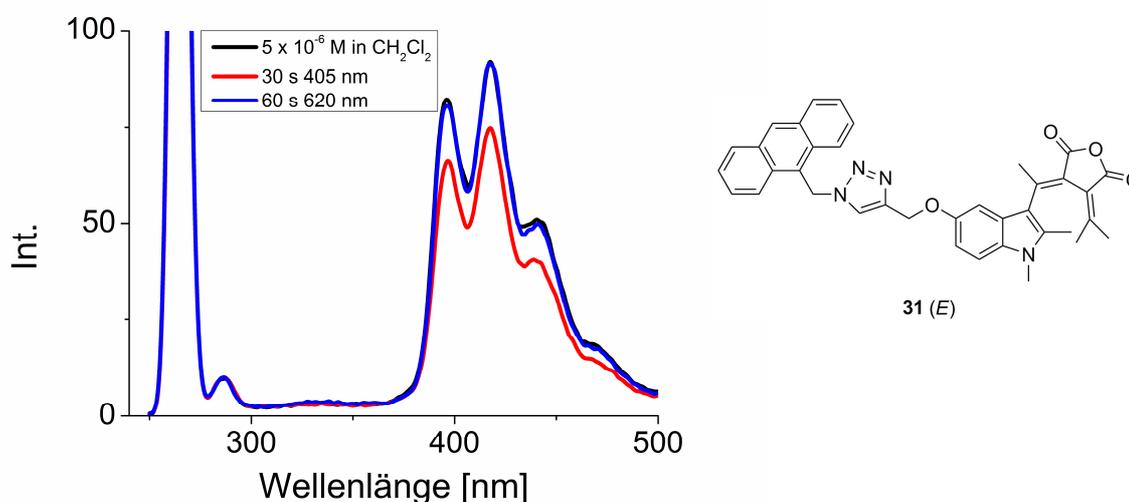


Abb. 3.7: Fluoreszenzmodulation von **31** (*E*) in Dichlormethan ($\lambda_{\text{ex}} = 263$ nm, Schaltung mit 405/620 nm).

Im Allgemeinen sind bei allen Fluorophor-Fulgid Konjugaten nur geringe Schaltbarkeiten der Emission zu erreichen. Anhand der vorliegenden Daten lassen sich die zum Teil kontroversen Charakteristiken der Konjugate allerdings kaum erklären. Besonders das unterschiedliche Verhalten der beiden sehr ähnlichen Anthracen-Indolyfulgid Verbindungen **28** und **31** ist interessant. Die verschiedenen Anregungswellenlängen und

das gegensätzliche Modulationsverhalten lassen vermuten, dass wahrscheinlich nicht allein FRET Prozesse innerhalb der Konjugate ablaufen. Dabei scheint die Triazol-Einheit in **31** eine bedeutende Rolle zu spielen in Bezug auf elektronische Einflüsse und die Abstandsvergrößerung zwischen Fluorophor und Schalter.

NMR-spektroskopische Experimente deuten außerdem darauf hin, dass in den Konjugaten die Konformation zum Teil stark eingeschränkt ist. Dies ist anhand der Aufspaltung der Kopplungsmuster der Methylenprotonen an den phenylischen Ethereinheiten zu erkennen (Abb. 3.8). Selbst durch eine Temperaturerhöhung auf 398 K konnte für **28** keine Koaleszenz der Protonensignale festgestellt werden. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch für **31**.

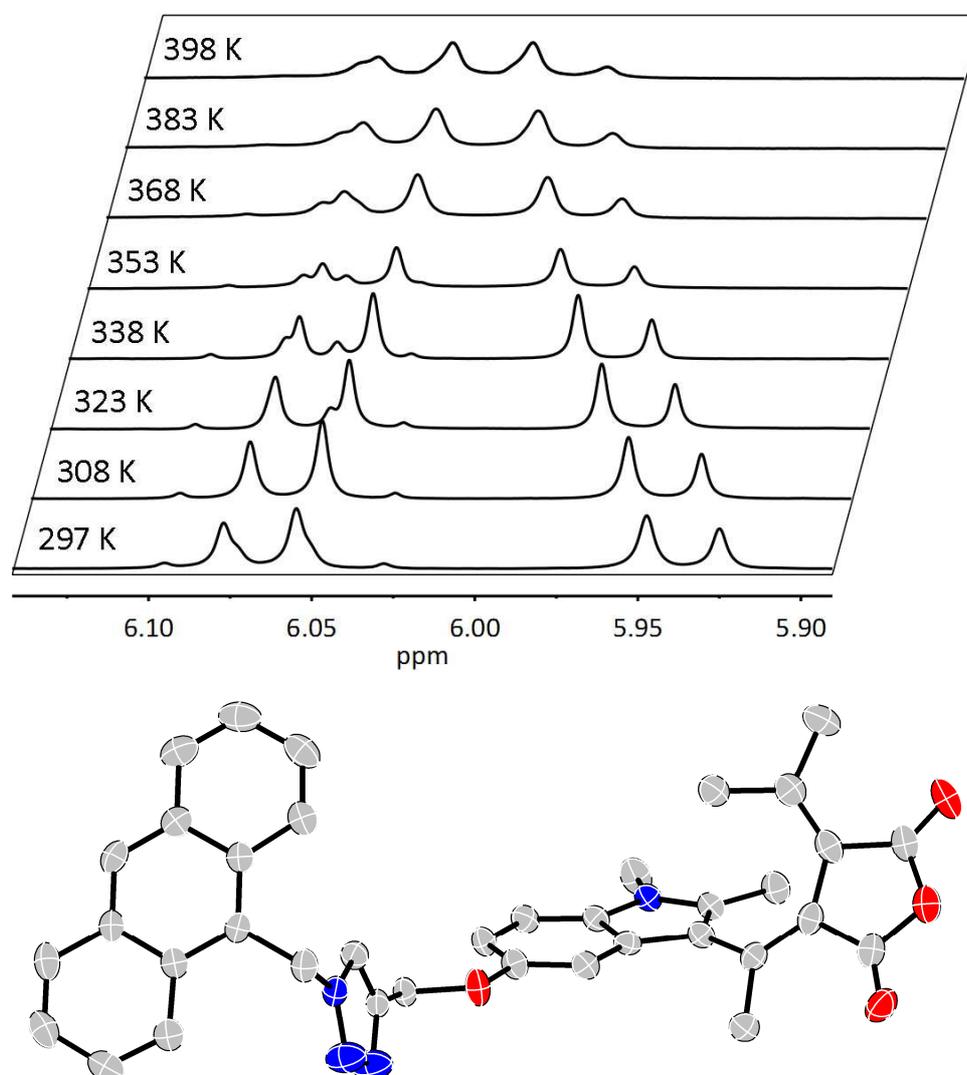


Abb. 3.8: Entwicklung der Phenylether-Methylenprotonen Signale im ^1H -NMR-Spektrum von **28** (*E*) in CDCl_3 bei einer Temperaturerhöhung von 297 K bis auf 398 K (oben) und Darstellung der Röntgenstruktur von **31** (*E*) (unten; grau = C, rot = O, blau = N).

Im Festkörper liegt **31** in einer gestreckten Konformation vor, in der Energietransferprozesse aufgrund der räumlichen Orientierung oder des Abstands der Anthracen- und Fulgideinheit zueinander eingeschränkt sein könnten (Abb. 3.8). Die geringe Möglichkeit zur Modulation der Emission lässt sich ansatzweise durch die photochromen Eigenschaften der reinen Photoschalter erklären. Wie in Kap. 2.2 beschrieben zeigen zum einen die (C)-Formen der Benzofuryl- und Indolyfulgide eine starke Absorption im Bereich der Absorptionsmaxima der (E)-Formen und zum anderen liegen im PSS noch große Anteile der offenen Formen vor. Daher ist die Änderung des Überlappungsintegrals, welche für die Änderung der FRET Prozesse entscheidend ist (Kap. 2.3), nur gering. Bisher konnten die ablaufenden Prozesse nicht genauer entschlüsselt werden. Zukünftige Arbeiten sollen jedoch mit Hilfe zusätzlicher spektroskopischer Methoden, wie z.B. der transienten Absorptionsspektroskopie, weitere Erkenntnisse liefern.

3.2. Einfluss sterischer Modifikationen auf die photochromen Eigenschaften von Furylfulgiden^[II-VI]

Für die Anwendung photochromer Fulgide in hochauflösenden Mikroskopiemethoden, als optische Datenspeicher oder als molekulare Schalter bei Energietransferprozessen sind effektive Schaltungen unerlässlich. Um die Eigenschaften der Schalter optimal auf ihre Anwendungen abzustimmen, ist es nötig, die bei den photochromen Reaktionen ablaufenden Prozesse zu verstehen. Durch zeitaufgelöste Femtosekunden Absorptionsspektroskopie ist es möglich solche ultraschnellen Reaktionen zu erfassen.

In dieser Arbeit wird der Einfluss auf das photochrome Verhalten sterisch unterschiedlich anspruchsvoller Gruppen im Bereich der Hexatrien-Einheit von Furylfulgiden systematisch behandelt. Neben den beiden bereits literaturbekannten Methylfulgid **1** und *iso*-Propylfulgid **2** werden zwei verbrückte Fulgide 6rF **40** und 7rF **41** sowie ein benzanneliertes Fulgid **14** synthetisiert. Während für die Fulgide **1/2** und **40/41** nur sterische Effekte erwartet werden, kommen für das bereits in Kap. 4.1 beschriebene benzannelierte Fulgid **14** zusätzlich elektronische Einflüsse zum Tragen. Die spektroskopischen Untersuchungen der Fulgide werden in *n*-Hexan Lösungen durchgeführt.

3.2.1. Synthese sterisch modifizierter Furylfulgide^[II]

Die Ketonvorstufen zur Synthese der Fulgide **1/2** und **40/41** werden ausgehend von kommerziell erhältlichem 2,5-Dimethylfuran dargestellt (Abb. 3.9). Friedel-Crafts-Reaktionen zwischen 2,5-Dimethylfuran und Acetylchlorid bzw. *iso*-Buttersäurechlorid liefern **7** und **33** als Vorstufen in Ausbeuten von 53% bzw. 56%. Für die Darstellung der bityklischen Vorstufen **38** und **39** der verbrückten Fulgide ist eine mehrstufige Synthese notwendig.^[65] Zunächst erfolgt ebenfalls eine Friedel-Crafts-Acylierung an 2,5-Dimethylfuran mit den entsprechenden Carbonsäurechloriden zu **34** und **35**, gefolgt von einer Reduktion der Ketogruppen unter gleichzeitiger Verseifung der Estereinheit zu **36** und **37**. Im Anschluss erfolgt die Zyklisierung zu den Ketonen **38** und **39** in Polyphosphorsäure. Summiert über drei Stufen werden die bityklischen Ketone in Ausbeuten von 52% (**38**) bzw. 55% (**39**) erhalten.

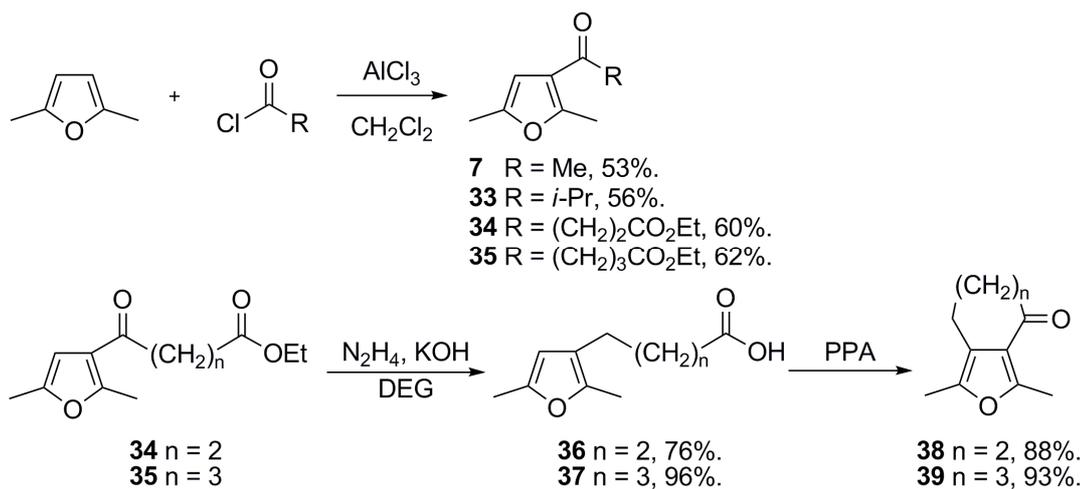


Abb. 3.9: Synthese der Ketonvorstufen zur Synthese der Furfylfulgide.^[65]
 (DEG = Diethylenglykol, PPA = Polyphosphorsäure)

Die erhaltenen Ketone werden nach der in Kap. 2.2 beschriebenen Stobbe-Kondensation mit dem Bernsteinsäureester **8** zu den entsprechenden Fulgiden umgesetzt. Allgemein werden die Fulgide als Gemische der (*E*)- und (*Z*)-Form in Ausbeuten zwischen insgesamt 12% - 23% erhalten. Lediglich für das propylen-verbückte Fulgid 6rF **40** kann keine (*Z*)-Form isoliert werden, während die (*E*)-Form in einer Ausbeute von 6% erhalten wird (Abb. 3.10).

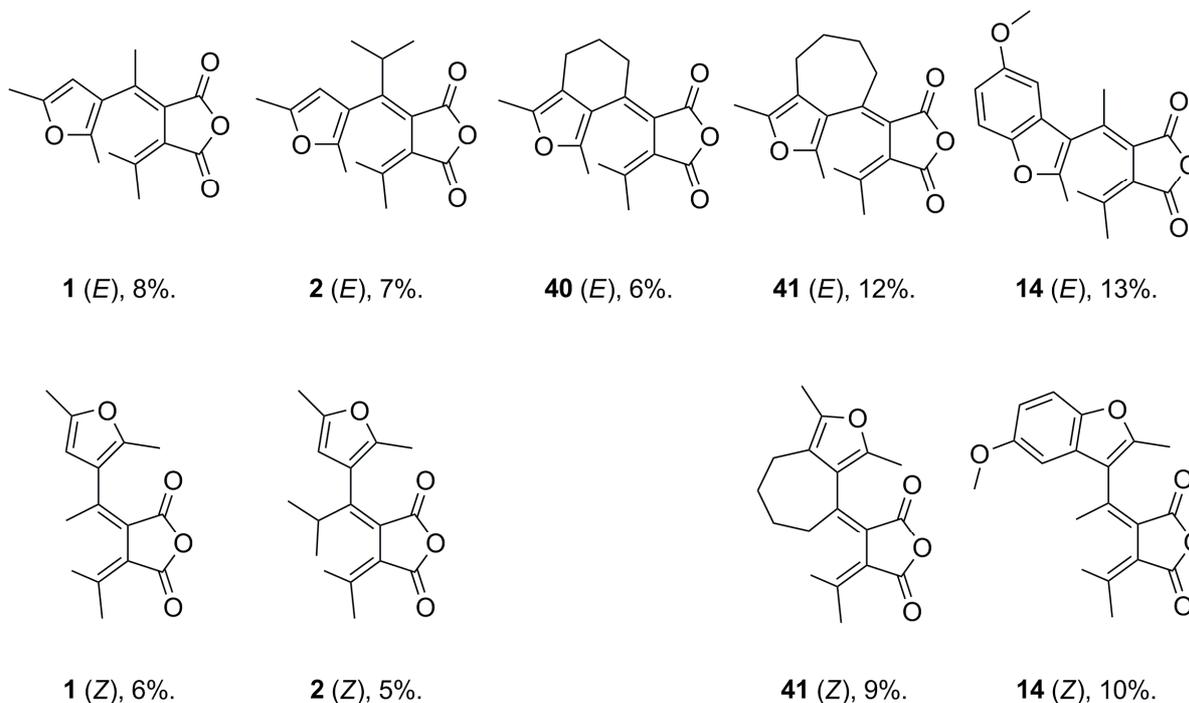


Abb. 3.10: Strukturell modifizierte Furfylfulgide.^[33,38]

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen 6rF **40** und 7rF **41** werden für beide auch nahezu identische photochrome Eigenschaften erwartet. Daher werden die aufwendigen Analysemethoden nur auf das 7rF **41** angewandt.

3.2.2. Quantenausbeuten^[II, III]

Bei der Untersuchung der modifizierten Fulgide zeigen sich kaum Unterschiede in den statischen UV/Vis-Absorptionsspektren (Abb. 3.11). Die Absorptionsmaxima der offenen (*E*)-Formen liegen im Bereich zwischen 330 nm – 350 nm, während die Maxima der (*Z*)-Formen um etwa 20 nm bathochrom verschoben sind. Die geschlossenen (*C*)-Formen zeigen starke Absorptionsbanden im Bereich um 470 nm – 490 nm. Auffällig ist hier die relativ starke Absorption der (*C*)-Form des MeBF **14** im Bereich um 350 nm.

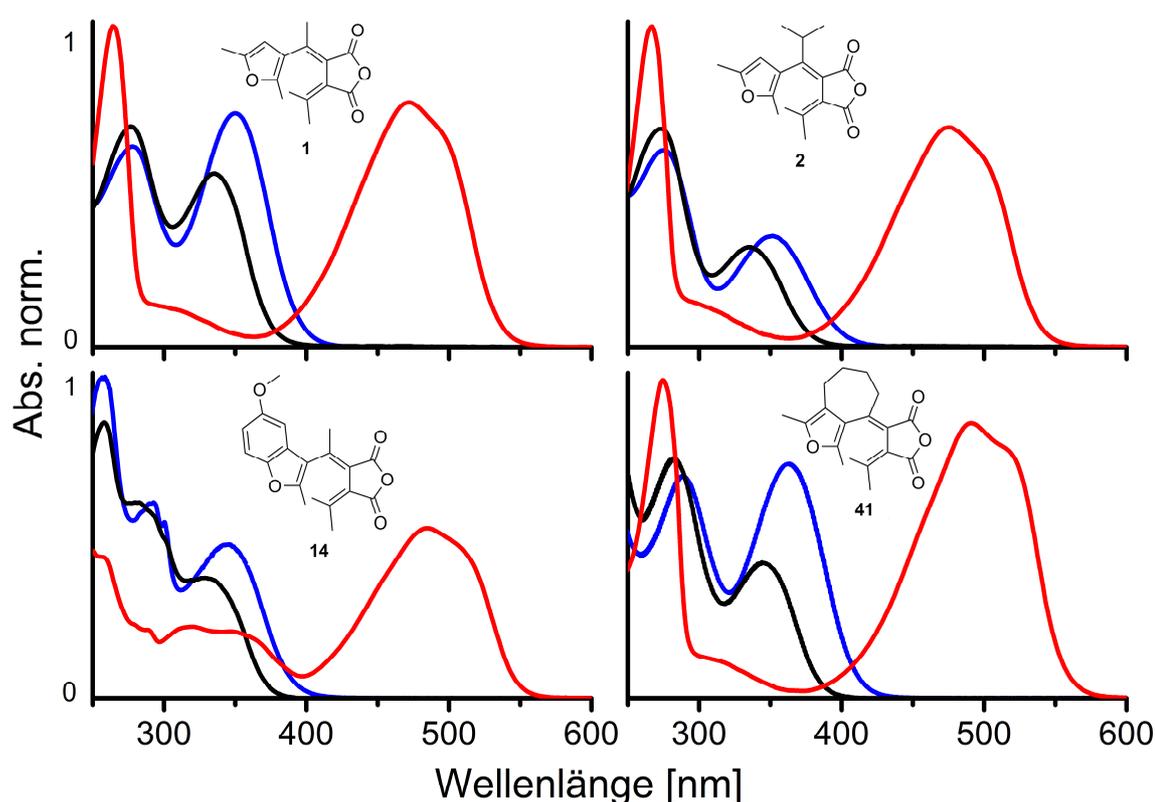


Abb. 3.11: UV/Vis Absorptionsspektren der (*E*)- (—), (*Z*)- (—) und (*C*)-Formen (—) der strukturell modifizierten Furfylfulgide **1**, **2**, **14** und **41** in *n*-Hexan.

Wesentliche Unterschiede zeigen sich jedoch bei der photochromen Reaktion und der Betrachtung der Quantenausbeuten der einzelnen Isomerisierungsreaktionen. Bei Bestrahlung der offenen (*E*)-Formen von iPrF **2** und 7rF **41** findet ausschließlich die

photochrome Reaktion zu den geschlossenen (*C*)-Formen statt, während die Isomerisierung zu den (*Z*)-Formen unterdrückt wird. Die Bestrahlung von MeF **1** und MeBF **14** resultiert in einem PSS in dem alle drei Formen in einem Gleichgewicht vorliegen. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass nach Bestrahlung der (*E*)-Formen mit 365 nm Licht in deuteriertem Chloroform nach 90 Minuten im Falle von iPrF **2** und 7rF **41** ausschließlich die (*C*)-Formen vorliegen. Dahingegen ergeben sich für MeF **1** und MeBF **14** im PSS (*C*)-(*Z*)-(*E*) Verhältnisse von 1 : 0.15 : 0.15 und 1 : 0.65 : 0.83.

Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den Quantenausbeuten für die photochromen Reaktionen wider. Für iPrF **2** und 7rF **41** ist $\phi_{E \rightarrow C}$ mit 0.53 – 0.57 deutlich erhöht gegenüber $\phi_{E \rightarrow C} = 0.17 – 0.23$ für MeF **1** und MeBF **14**. Die Ursache für das veränderte photochrome Verhalten kann nur durch die sterische Modifikation am Hexatrien-System begründet werden. Bei der Betrachtung der strukturellen Verhältnisse der offenen Formen im Festkörper zeigen die röntgen-kristallographischen Daten allerdings kaum Unterschiede innerhalb der Bindungslängen oder Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen im Hexatrien-System. Vielmehr liegen im Festkörper alle (*E*)-Fulgide in der (*P*)- E_α -Konformation vor.

NMR-spektroskopische Untersuchungen geben Aufschluss über die konformativen Eigenschaften der Fulgide in Lösung. Durch temperaturabhängige Messungen kann gezeigt werden, dass durch die Verbrückung des Hexatrien-Systems mit der Furyleinheit in 7rF **41** die Rotation um die Einfachbindung vollständig verhindert wird. Es findet demnach keine (*P*)- $E_\alpha \rightarrow$ (*M*)- E_β Diastereotopomerisierung (siehe Abb. 2.7) statt, sodass mit 7rF **41** erstmals ein Fulgid mit reiner E_α -Konformation beschrieben wird. Im MeBF **14** konnte durch die Benzannelierung eine verminderte Rotation erreicht werden. Aufgrund einer Energiebarriere von 37 kJ/mol ist die Rotation eingeschränkt und die Moleküle liegen zu 82% in der E_α -Konformation vor.

Neueste Ergebnisse zeigen ein unerwartetes Verhalten für 6rF **40**. Entgegen der ursprünglichen Annahme, dass die photochromen Eigenschaften in etwa denen des 7rF **41** entsprechen, wurde für 6rF **40** unter Bestrahlung der (*E*)-Form eine gleichzeitige Bildung der (*C*)- und (*Z*)-Form festgestellt.

Dies zeigt sich anhand der Absorptionsspektren einer Lösung von 6rF **40** (*E*) (Abb. 3.12). Nach Bestrahlung mit 365 nm Licht wird zunächst mit der Abnahme der Absorption um

350 nm und einer Zunahme um 500 nm das typische photochrome Verhalten beobachtet. Wird die so erhaltene Lösung durch Bestrahlung mit 500 nm Licht in die offene Form zurück geschaltet, so ergibt sich ein Absorptionsspektrum, das sich im Bereich um 350 nm von dem der reinen (*E*)-Form unterscheidet.

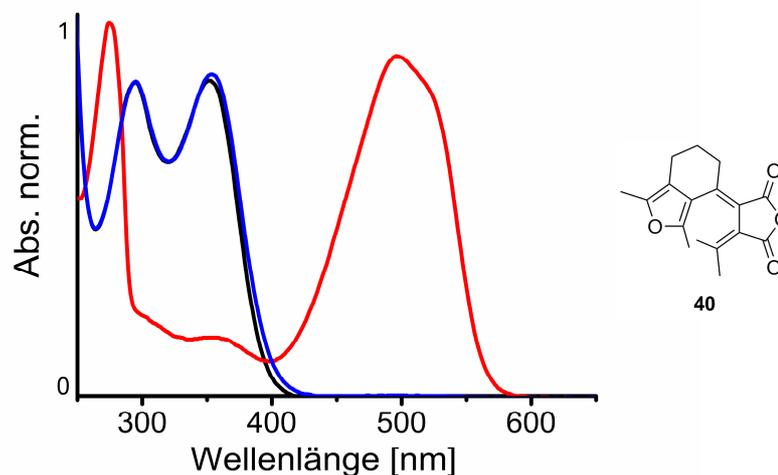


Abb. 3.12: UV/Vis Absorptionsspektren der 6rF **40** (*E*-Form (—)) in *n*-Hexan, nach Bestrahlung mit 350 nm Licht (—) und anschließender Bestrahlung mit 500 nm Licht (—).

Die leichte bathochrome Verschiebung der Absorption zwischen 350 nm und 400 nm deutet auf das Vorliegen der (*Z*)-Form des Fulgids hin. Weiterhin wird die Bildung der (*Z*)-Form bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung von 6rF **40** (*E*) beobachtet. In Abb. 3.13 ist die Entwicklung des ^1H -NMR-Spektrums nach sukzessiver Bestrahlung einer Lösung in deuteriertem Chloroform mit 365 nm Licht dargestellt. Anhand der Methylprotonen Signale lässt sich nach 90 min. Bestrahlung im PSS ein (*C*)-(*Z*)-(*E*) Verhältnis von 1 : 0.25 : 0.25 feststellen.

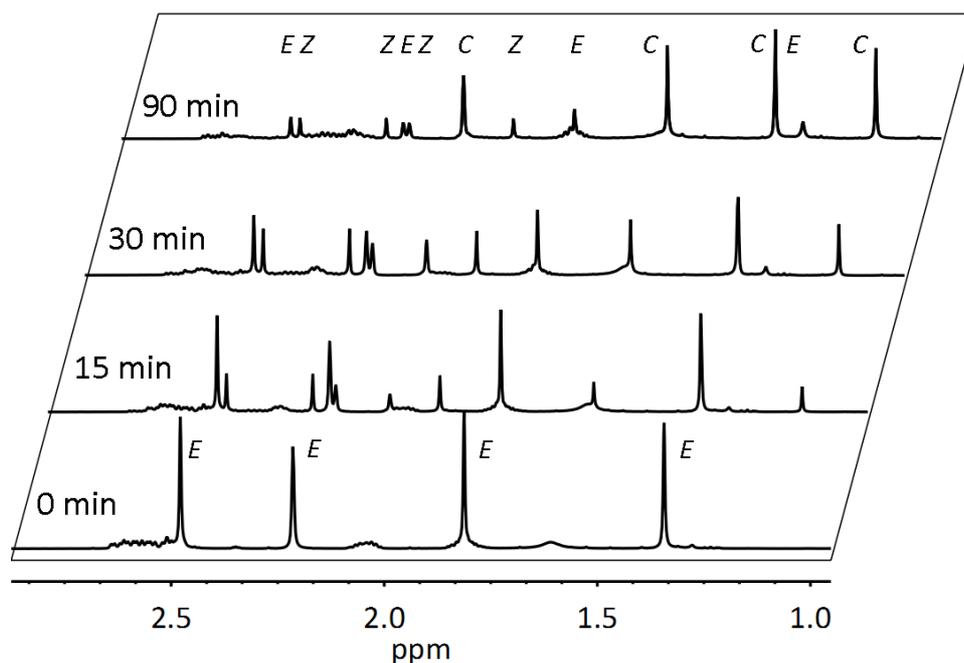


Abb. 3.13: Entwicklung der Methylprotonen Signale im ¹H-NMR-Spektrums von 6rF **40** (*E*) in CDCl₃ unter sukzessiver Bestrahlung mit 365 nm Licht. Markiert sind die Signale der Methylprotonen der einzelnen Fulgid Formen.

Die extrem unterschiedlichen Quantenausbeuten lassen sich demnach nicht allein durch die Unterdrückung der Entantio- und Diastereotopomerisierung erklären, besonders in Bezug auf die enormen Unterschiede zwischen 6rF **40** und 7rF **41**. DFT Kalkulationen deuten allerdings darauf hin, dass es im Falle von **2** (*E*) und **41** (*E*) durch die Erhöhung der sterischen Faktoren am Hexatrien-System zu einer Vororientierung der ringbildenden Atome kommt, die eine konrotatorische Ringschlussreaktion gemäß den WOODWARD-HOFFMANN-Regeln begünstigt.^[iv] Berechnungen für 6rF **40** (*E*) zeigen dahingegen aufgrund des gespannten 6-Rings eine Vororientierung an, die eher eine *E* → *Z* Isomerisierung begünstigt.ⁱⁱ Unter diesen neuen Aspekten gewinnen die geringen Unterschiede, die sich bei der röntgen-kristallographischen Analyse ergeben, an Bedeutung und erfordern weitere Untersuchungen. Einen tieferen Einblick in die Dynamiken der photochromen Reaktionen liefern die Ergebnisse der zeitaufgelösten transienten Absorptionsspektroskopie.

ⁱⁱ Berechnungen mit DFT/b3lyp/6-31+g(d,p) (Gaussian09); nicht publizierte Ergebnisse Ron Siewertsen, Kiel 2010.

3.2.3. Transiente Absorptionsspektroskopie^[IV-VI]

In einer vergleichenden Studie werden die photochromen Prozesse der Fulgide **1**, **2**, **14** und **41** mittels transientser Femtosekunden Absorptionsspektroskopie in *n*-Hexan Lösungen unter Verwendung der *pump-probe* Technik untersucht (Abb. 3.14).ⁱⁱⁱ Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wird ein Ti:Sa Lasersystem (Clark CPA 2001) als Lichtquelle verwendet. Nach der Teilung des Laserpulses in Anregungs- und Abfragestrahl werden die einzelnen Strahlen durch optische Bauelemente modifiziert. Mit Hilfe eines nicht-kollinearen optischen parametrischen Verstärker Setups (NOPA) können Anregungspulse bestimmter Wellenlängen erzeugt werden, die sich über einen weiten spektralen Bereich zwischen 210 nm bis 775 nm erstrecken können. Um für den Abfragestrahl ein Weißlicht (Superkontinuum, 315 – 700 nm) zu erzeugen, wird der Laserpuls durch einen CaF₂ Kristall geleitet. Anschließend wird dieser Strahl erneut in einen Probe- und einen Referenzstrahl geteilt. Nach dem Durchtritt durch die Probenkammer werden diese beide Strahlen in einen Gitterspektrographen fokussiert und mit einer CCD Kamera detektiert. Die Probenkammer stellt eine Durchflusszelle dar, durch die stetig eine Lösung der Probe gepumpt wird. Der Abfragestrahl überlappt hier räumlich und zeitlich mit dem Anregungsstrahl. Aus den Absorptionsmessungen werden sehr große Datensätze erhalten, die nach computergestützter Bearbeitung den zeitlichen Verlauf der Absorption darstellen.

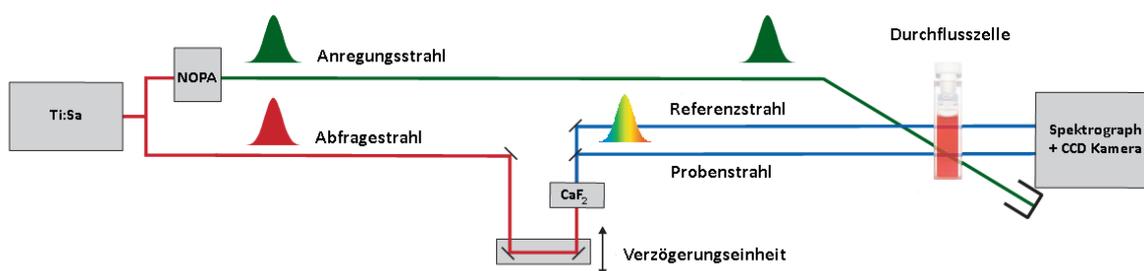


Abb. 3.14: Schematischer Aufbau des verwendeten *pump-probe* Setups zur Aufnahme der transienten Absorptionsspektren.ⁱⁱⁱ

Die zeitaufgelöste transiente Absorptionsspektroskopie ermöglicht es, die bei Fulgiden auftretenden Isomerisierungsprozesse zwischen den einzelnen Formen (*E*), (*C*) und (*Z*) in Echtzeit zu erfassen. Nach Anregung eines Moleküls aus dem Grundzustand kommt es zu

ⁱⁱⁱ Detaillierter Aufbau in Publikationen IV-VI und Dissertation Ron Siewertsen, Kiel 2011.

verschiedenen Deaktivierungsprozessen, die aufgrund charakteristischer kinetischer Faktoren identifiziert werden können (Abb. 3.15).

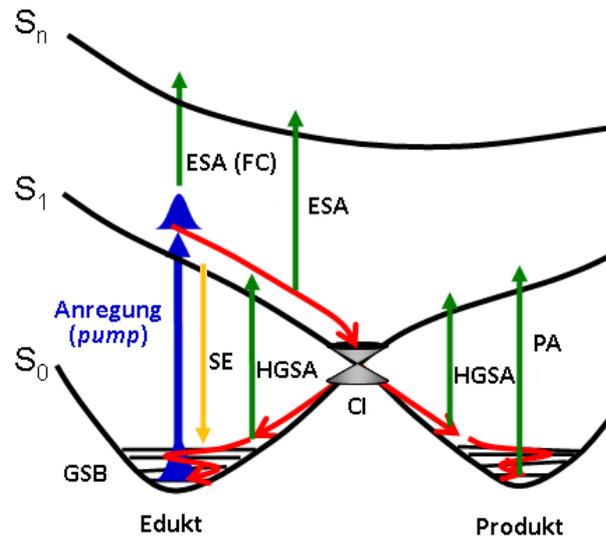


Abb. 3.15: Schematische Darstellung von Potentialenergieflächen (PEF). Eingezeichnet sind Prozesse, die in einem *pump-probe* Experiment nach der Anregung des Edukts beobachtet werden können. Die einzelnen Prozesse sind GSB (*ground state bleach*), ESA (*exited state absorption*), SE (*stimulated emission*), HGSA (*hot ground state absorption*) auf der Edukt und Produkt Seite und PA (*product absorption*). Über eine CI (*conical intersection*) sind die PEF des S_0 und S_1 Zustandes miteinander verbunden. Die Dynamiken der angeregten Moleküle sind durch rote Pfeile skizziert.

Der intensive Anregungsstrahl (*pump*) regt im Idealfall alle Moleküle aus dem elektronischen Grundzustand S_0 in den S_1 Zustand an (Franck-Condon Bereich). Es kommt zu einem *ground state bleach* (GSB), wobei durch die Leerung des S_0 Zustands keine Absorption durch Edukt-Moleküle mehr stattfinden kann. Aus dem angeregten S_1 Zustand können die Moleküle in höhere elektronische Zustände angeregt werden (*exited state absorption*, ESA) oder durch stimulierte Emission (*stimulated emission*, SE) in den Grundzustand zurückkehren. Auf dem Weg der angeregten Edukt-Moleküle entlang der S_1 Potentialenergieflächen (PEF) in Richtung Produkt, kommt es durch Überlappung zweier PEF zu einer konischen Überschneidung (*conical intersection*, CI). Von diesem Punkt aus kann es zur Produktbildung kommen, oder die Moleküle kehren in den S_0 Zustand des Edukts zurück. Während die Moleküle aus höheren vibrationsangeregten Zuständen in den Schwingungs-Grundzustand gelangen, kann es sowohl auf der Edukt wie auch auf der Produkt Seite zur Absorption durch die sogenannten heißen Moleküle kommen (*hot groundstate absorption*, HGSA). Weiterhin zeigen die Produkt-Moleküle im

Schwingungsgrundzustand ein charakteristisches Absorptionsverhalten (*product absorption, PA*).

Die beschriebenen Prozesse laufen innerhalb weniger hundert Femtosekunden ab und können durch die transiente Absorptionsspektroskopie erfasst werden. Es ergeben sich transiente Absorptionsspektren, die den zeitlichen Verlauf der Absorption widerspiegeln. Diese können als zweidimensionale Zeit-Wellenlänge Diagramme dargestellt werden. Der farbliche Verlauf stellt hier die positive und negative Änderung der Absorption (Optische Dichte, OD) dar.

Untersuchung der Ringschlussreaktion $E \rightarrow C^{[IV]}$

Bei den zweidimensionalen transienten Absorptionsdiagrammen zeigen sich einerseits große Gemeinsamkeiten zwischen dem MeF **1** und MeBF **14** und ebenfalls zwischen iPrF **2** und 7rF **41**. In Abb. 3.16 sind zum Vergleich die Diagramme des MeBF **14** und 7rF **41** dargestellt. Die ablaufenden Prozesse nach einer Anregung mit $\lambda_{pump} = 350$ nm sind bereits nach einem Zeitraum unterhalb einer Pikosekunde abgeschlossen.

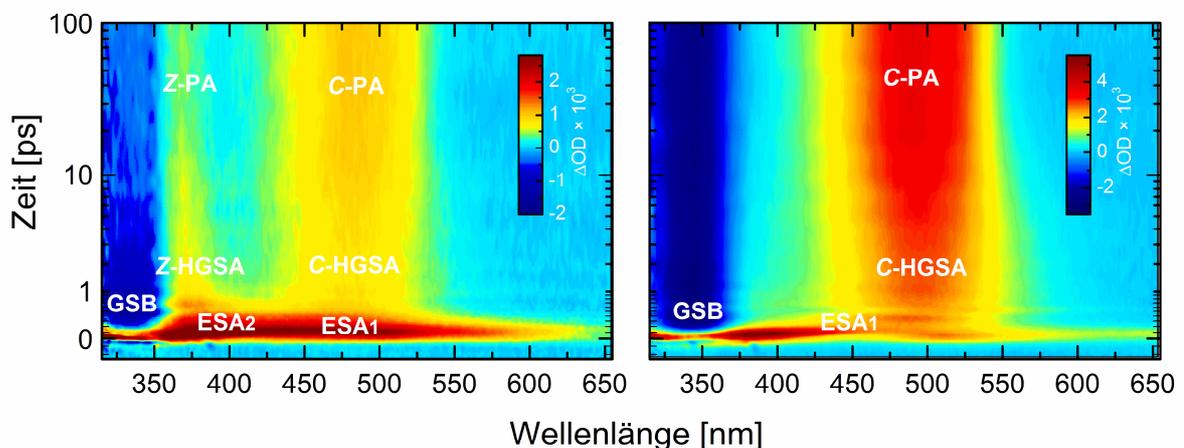


Abb. 3.16: Zweidimensionale transiente Absorptionsdiagramme von MeBF **14** (E) (links) und 7rF **41** (E) (rechts) nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 350$ nm.

Die Absorptionsänderungen innerhalb verschiedener Wellenlängenbereiche können unterschiedlichen Prozessen wie GSB, ESA, SE, HGSA und PA zugeordnet werden. Als wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Fulgidpaaren ist der Verlauf der ESA Banden zu erkennen. Während die breite ESA₁ Bande (etwa 360 nm - 600 nm) für iPrF **2**/7rF **41** sehr schnell innerhalb von etwa 100 fs abfällt, wird diese im Falle von MeF

1/MeBF 14 im Bereich kleinerer Wellenlängen unterhalb von 450 nm von einer zweiten ESA_2 Bande überlagert. Das Auftreten dieser zweiten ESA_2 Bande kann der Bildung der (Z)-Formen zugeordnet werden, wohingegen die Bildung der (C)-Formen aus dem Auftreten der ESA_1 Banden resultiert. Die Bildung der (Z)-Formen zeigt sich außerdem durch das Auftreten von Z-HGSA und Z-PA Banden im Bereich um 370 nm für MeF **1/MeBF 14**. Für alle Fulgide lässt sich die Bildung der (C)-Formen anhand von C-HGSA und C-PA Banden im Bereich um 480 nm erkennen.

Aus den transienten Absorptionsspektren lassen sich die Zeitkonstanten für den Abfall der einzelnen ESA Banden bestimmen. Im Falle von iPrF **2/7rF 41** erfolgt die $E \rightarrow C$ Ringschlussreaktion innerhalb von $\tau_1 = 0.05$ ps. Die Zyklisierung erfolgt für MeF **1/MeBF 14** mit $\tau_1 = 0.11 - 0.14$ ps wesentlich langsamer, wobei die gleichzeitige Bildung der (Z)-Formen mit $\tau_2 = 0.33 - 0.35$ ps abläuft.

Für die gleichzeitige Bildung der (C)- und (Z)-Formen sind prinzipiell zwei unterschiedliche Reaktionsdynamiken denkbar. Zum einen kann die Produktbildung aus einem einzigen elektronisch angeregten Zustand im Franck-Condon Bereich erfolgen. Dabei kommt es zur Anregung eines E -Moleküls aus dem Grundzustand und einer Aufspaltung in zwei Reaktionspfade im angeregten Zustand. Im Falle der untersuchten Fulgide ist jedoch eher eine Konformer-spezifische Photoisomerisierung anzunehmen. Demnach erfolgt die Bildung der (Z)-Formen vornehmlich aus dem E_β -Konformer und die Bildung der (C)-Formen aus dem E_α -Konformer. Dies bedeutet, dass durch die Anregung der E_α - und E_β -Moleküle aus dem S_0 Zustand zwei getrennte Reaktionspfade über den S_1 Zustand resultieren.

Besonders im Hinblick auf das Verhalten von 6rF **40** (E) ist allerdings auch eine mögliche Bildung der (Z)-Form aus der E_α -Konformation anzunehmen.

Untersuchung der Ringöffnungsreaktion $C \rightarrow E$ ^[M]

Bei der Betrachtung der Ringöffnungsreaktion von der (C)- zur (E)-Form sind zwischen MeF **1**, iPrF **2** und 7rF **41** kaum Einflüsse durch die sterischen Modifikationen an den Fulgiden zu beobachten. Allerdings zeigt die Veränderung der elektronischen Verhältnisse im MeBF **14** eine starke Veränderung der transienten Absorption im Vergleich zu MeF **1**.

Die zweidimensionalen transienten Absorptionsdiagramme zeigen auch hier typische Muster für GSB, ESA, SE, HGSA und PA. In Abb. 3.17 sind wiederum exemplarisch die Verläufe der transienten Absorption des 7rF **41** (C) im Vergleich zu MeBF **14** (C) nach einer Anregung mit $\lambda_{pump} = 500$ nm dargestellt. Die Prozesse laufen hier gegenüber der Zyklisierung insgesamt langsamer ab, jedoch immer noch innerhalb eines Zeitraums von wenigen Pikosekunden.

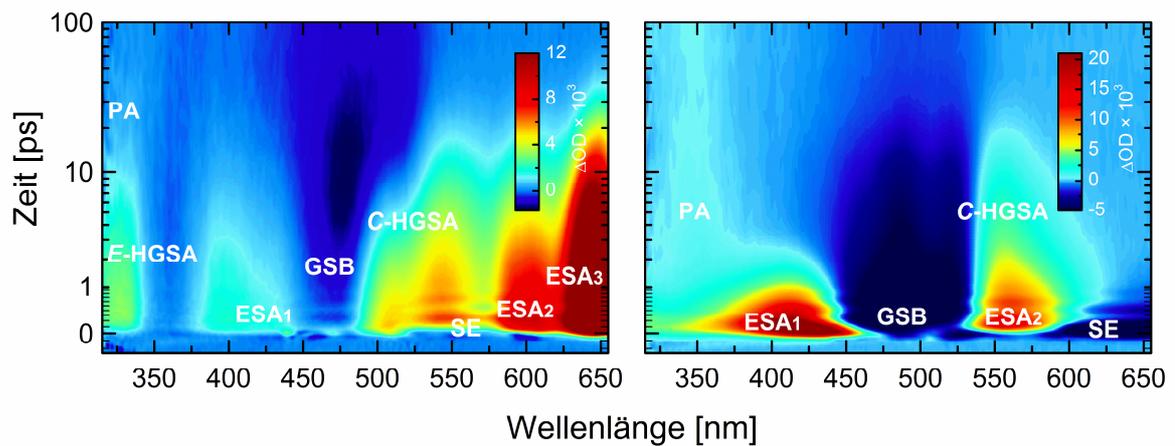


Abb. 3.17: Zweidimensionale transiente Absorptionsdiagramme von MeBF **14** (C) (links) und 7rF **41** (C) (rechts) nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 500$ nm. Für MeBF **14** (C) kann die Zuordnung der ESA Banden aufgrund der starken Überlagerung nicht exakt erfolgen.^{iv}

Als wesentliche Merkmale für 7rF **41** sind neben dem GSB im Bereich zwischen 400 nm – 550 nm zwei ESA Banden mit ihren Maxima bei $ESA_1 = 400$ nm und $ESA_2 = 550$ nm zu finden. Weiterhin ist im Bereich zwischen 525 nm – 655 nm eine SE Bande zu beobachten und zwischen 500 nm – 625 nm eine Bande die C-HGSA anzeigt. Die Bildung der offenen (E)-Form wird durch die PA Bande um 340 nm deutlich. Im Vergleich zu den Diagrammen von MeF **1**, iPrF **2** und 7rF **41** existiert für MeBF **14** im gesamten Wellenlängenbereich eine wesentlich höheren Anzahl an Banden und eine stärkere Überlagerung der Banden. Des Weiteren ergibt sich ausschließlich für MeBF **14** im Bereich oberhalb von 585 nm eine dritte ESA_3 Bande, die mit einer Zeitkonstante von $\tau_3 = 16.5$ ps abklingt.^{iv}

^{iv} Eine präzise Zuordnung und Lokalisierung der Banden ist im Fall von MeBF **14** nicht möglich, da sich die ESA über den gesamten Wellenlängenbereich erstreckt. Ein intensiver biexponentieller Abfall ist im Bereich um 600 nm und 645 nm zu finden. Zur Vereinfachung werden in dieser Arbeit die Bezeichnungen ESA_1 , ESA_2 und ESA_3 eingeführt.

Die Zeitkonstanten, die sich für das Abklingen der ESA Banden ergeben, erscheinen für 7rF **41** mit $\tau_1 = 0.53$ ps (ESA₁) und $\tau_2 = 0.94$ ps (ESA₂) etwas größer im Vergleich zu MeF **1** und iPrF **2** mit $\tau_1 = 0.37 - 0.39$ ps und $\tau_2 = 0.65 - 0.68$ ps. Auch für MeBF **14** können zwei derartige Abklingzeiten mit $\tau_1 = 0.38$ ps und $\tau_2 = 4.6$ ps festgestellt werden, wobei hier der deutlich langsamere Abfall der ESA₂ Bande auffällt, die sich außerdem über den gesamten Abfrage-Wellenlängenbereich erstreckt.

Das Auftreten der ESA₁ und ESA₂ lässt sich durch ein Modell beschreiben in dem die ESA₁ einem angeregten Zustand im Franck-Condon Bereich zugeordnet wird aus dem die Moleküle in den Bereich von ESA₂ übergehen. Außerhalb des Franck-Condon Bereichs (ESA₂) kommt es dann zu einer inneren Umwandlung (IC) und die Moleküle gelangen durch eine konische Überschneidung (CI) in den elektronischen Grundzustand der (E)- und (C)-Formen. Für MeBF **14** muss dieses Modell aufgrund der auftretenden dritten ESA₃ Bande erweitert werden (Abb. 3.18). Aufgrund der deutlich vergrößerten Abklingzeiten ist anzunehmen, dass die Moleküle auf dem Weg aus dem Franck-Condon Bereich zur konischen Überschneidung in ein Energieminimum auf der Potential-Energie-Fläche gelangen.

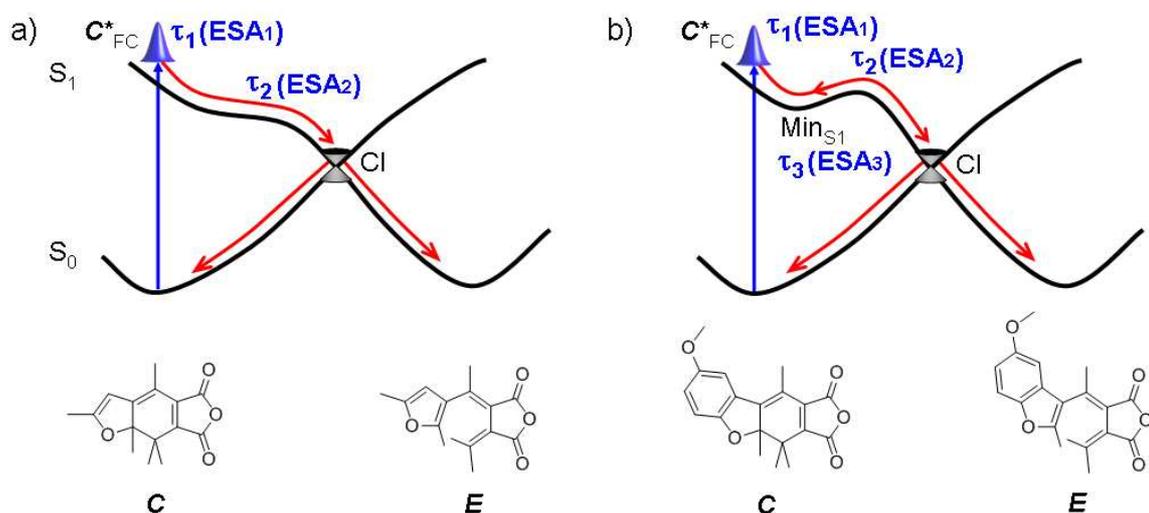


Abb. 3.18: Schematische Darstellung der EPF für die Ringöffnungsreaktion von a) MeF **1** und b) MeBF **14**.

Insgesamt zeigt sich, dass durch die Benzannelierung in MeBF **14** die Lebenszeit des angeregten Zustands im Vergleich zu MeF **1**, iPrF **2** und 7rF **41** extrem verlängert ist. Dies lässt sich durch das Auftreten eines Energieminimums im angeregten Zustand erklären,

wodurch eine kinetische Barriere entsteht. Dahingegen erfolgt die Ringöffnung bei MeF **1**, iPrF **2** und 7rF **41** über eine deutlich kleinere oder ohne jegliche Energiebarriere.

Untersuchung der Isomerisierungsreaktion $Z \rightarrow E$ ^[VI]

Bei der Untersuchung der $Z \rightarrow E$ Isomerisierungsreaktion der unterschiedlich modifizierten Fulgide zeigen sich kaum Unterschiede in den transienten Absorptionsspektren. Weder die strukturelle Veränderung durch sterische Variationen in iPrF **2** und 7rF **41**, noch die elektronischen Effekte in MeBF **14** bewirken merkliche Veränderungen der Dynamiken der (Z)-Formen (Abb. 3.19).

In den zweidimensionalen transienten Absorptionsdiagrammen sind starke Überlagerungen der einzelnen Banden zu erkennen. Die negative Entwicklung der Absorption im Bereich zwischen 315 – 400 nm kann dem GSB zugeordnet werden. Über den gesamten Wellenlängenbereich erstrecken sich ESA Banden, deren Auftreten zwischen 375 nm und 500 nm am intensivsten zu erkennen ist. Dabei können zwei einzelne Banden ESA_1 und ESA_2 mit einer zeitlichen Verzögerung beobachtet werden. Sofort nach dem Anregungsimpuls von $\lambda_{pump} = 350$ nm erscheint ESA_1 gefolgt von ESA_2 mit einer Verzögerung um wenige hundert Femtosekunden. Des Weiteren ist zwischen 375 nm und 425 nm die Absorption der vibrationsangeregten (E)- und (Z)-Moleküle im Grundzustand zu erkennen.

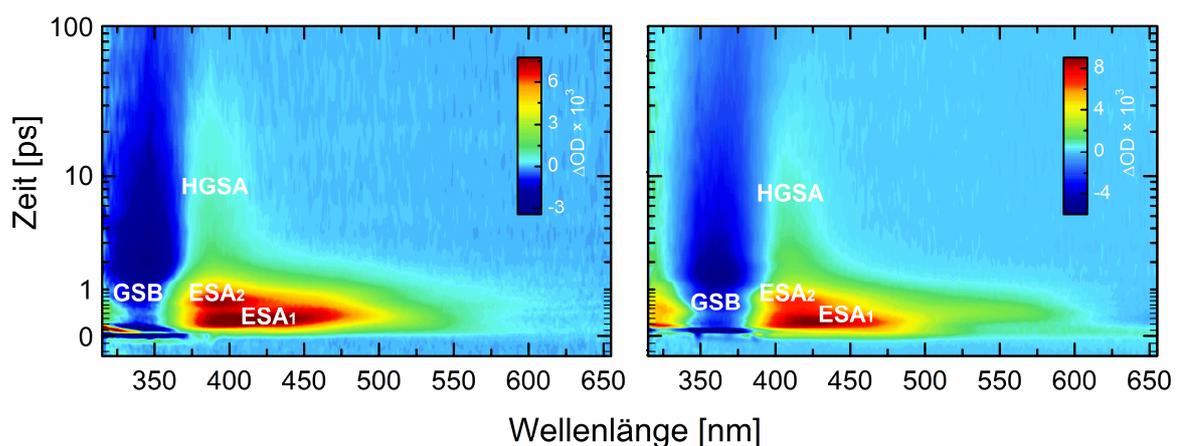


Abb. 3.19: Zweidimensionale transiente Absorptionsdiagramme von MeBF **14** (Z) (links) und 7rF **41** (Z) (rechts) nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 350$ nm.

Insbesondere das zeitlich verzögerte Auftreten der beiden Banden ESA_1 und ESA_2 mit identischen Lebenszeiten von $\tau_1 = 0.12 - 0.24$ ps deutet auf einen Reaktionsmechanismus über zwei Spezies (Z^* und Z^{**}) im angeregten Zustand hin (Abb. 3.20). Dabei repräsentiert Z^* die angeregten Moleküle im Franck-Condon Bereich des $1B$ Zustands. Durch eine innere Umwandlung (IC) gelangen die Moleküle über eine konische Überschneidung (CI_1) in den $2A$ Zustand der Spezies Z^{**} . Hiermit lässt sich das zeitlich verzögerte Auftreten der ESA_2 Bande gegenüber ESA_1 erklären. Über eine zweite konische Überschneidung (CI_2) gehen die Moleküle in den elektronischen Grundzustand ($1A$) der (E)- und (Z)-Form über. Es ist zu vermuten, dass es sich im Falle des $2A$ Zustands um einen elektronisch dunklen Zustand handelt. Insgesamt lassen sich für die Moleküle in den angeregten Zuständen Lebenszeiten von $\tau_{av} = 0.33 - 0.73$ ps feststellen.

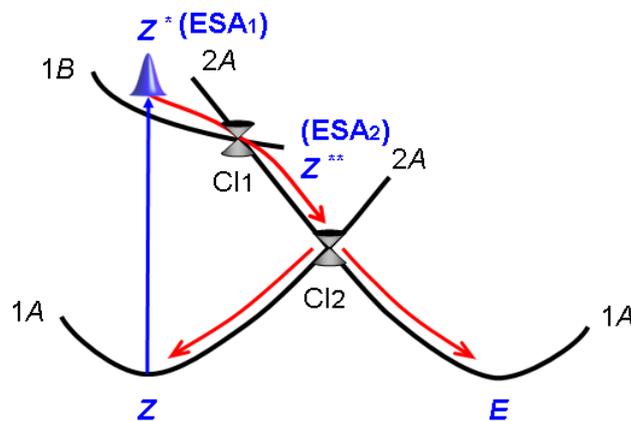


Abb. 3.20: Schematische Darstellung der EPF für die $E \rightarrow Z$ Isomerisierungsreaktion.

4. Zusammenfassung

Diese Arbeit zeigt zum einen verschiedene Wege zur Synthese neuartiger Fulgide auf und ermöglicht außerdem tiefe Einblicke in die Reaktionsdynamiken der photochromen Reaktion von Fulgiden.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, Fulgide auf der Basis von Benzofuryl- und Indolyleinheiten mit diversen Funktionalitäten zu synthetisieren. Diese bieten Anknüpfungspunkte für unterschiedliche Einheiten, wie z.B. Fluorophore, Polymere oder Biomoleküle, und die Möglichkeit zur Modulation ihrer Eigenschaften. Die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften werden durch die Substitution an den heterozyklischen Einheiten kaum beeinflusst. Exemplarisch wird die Schaltung der Emission von synthetisierten Fluorophor-Fulgid Konjugaten mit Cumaryl- und Anthryleinheiten beschrieben. Allgemein kann nur eine geringe Modulation der Emission erreicht werden. In dem Anthryl-Benzofurylfulgid Konjugat **27** gelingt es, die Emission durch die photochrome Reaktion auf 66% zu reduzieren und den Ausgangszustand durch Ringöffnung wiederherzustellen. Es ist zu vermuten, dass die geringe Effizienz der Schaltbarkeit zum einen aus den geringen Unterschieden der Überlappungsintegrale zwischen dem „an“ und „aus“ Zustand resultiert und ferner eine für einen FRET-Mechanismus ungünstige Orientierung zwischen Fluorophor und Photoschalter besteht. Weitere Arbeiten z.B. mittels transienter Absorptionsspektroskopie könnten hier Aufschluss über die genauen Prozesse liefern.

Des Weiteren werden die Einflüsse durch sterische und elektronische Modifikationen von Furylfulgiden auf die photochromen Reaktionen untersucht. Eine Erhöhung der sterischen Faktoren innerhalb des Hexatrien-Systems durch das Einführen einer *iso*-Propylgruppe in iPrF **2** oder eine butyliden-Verbrückung zur Furyleinheit in 7rF **41**, bringt eine Erhöhung der Quantenausbeuten für die photochrome $E \rightarrow C$ Ringschlussreaktion im Vergleich zum Methyl-substituierten MeF **1** mit sich. Außerdem tritt bei diesen beiden Systemen keine $E \rightarrow Z$ Isomerisierung auf. Mit der Synthese von 7rF **41** wird erstmals ein Fulgid beschrieben, das weder Enantio- noch Diastereotopomerisierungs-Prozessen unterliegt und ausschließlich in der zyklisierbaren E_α -Konformation existiert. Eine

Einschränkung der Prozesse wird durch Benzannelierung in MeBF **14** erreicht, wodurch die Quantenausbeuten bezogen auf MeF **1** allerdings kaum beeinflusst werden.

Neueste Untersuchungen eines propylyden-verbrückten Furylfulgids 6rF **40** zeigen, dass das Vorliegen einer reinen E_α -Konformation zur Unterdrückung der $E \rightarrow Z$ Isomerisierung nicht entscheidend ist.

Experimente durch Femtosekunden transiente Absorptionsspektroskopie zeigen deutlich beschleunigte Reaktionszeiten für die $E \rightarrow C$ Reaktion von iPrF **2** und 7rF **41**, wodurch sich die erhöhten $\phi_{E \rightarrow C}$ erklären lassen. Im Fall von MeF **1** und MeBF **14** können Konformer-spezifische Reaktionen $E_\alpha \rightarrow C$ und $E_\beta \rightarrow Z$ beschrieben werden.

Während sterische Modifikationen in iPrF **2** und 7rF **41** nur geringe Auswirkungen auf die $C \rightarrow E$ Ringöffnungs-Dynamik haben, bewirkt die Benzannelierung in MeBF **14** starke Veränderungen in Bezug auf MeF **1**. Durch das Auftreten einer kinetischen Barriere im angeregten Zustand werden enorm verlängerte Isomerisierungszeiten für MeBF **14** beobachtet.

Die Dynamiken der $E \rightarrow Z$ Isomerisierungsreaktion werden weder durch sterische noch durch elektronische Modifikationen merklich beeinflusst.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern wichtige Erkenntnisse für die zukünftige Synthese von Fulgiden mit optimal abgestimmten Eigenschaften für ihre Anwendung. Um eine effektive photochrome Reaktion mit hohem $\phi_{E \rightarrow C}$ und ohne $E \rightarrow Z$ Isomerisierung zu erreichen, erscheint das Einführen einer *iso*-Propylgruppe in das Hexatrien-System als ausreichend. Die Synthese eines verbrückten Fulgids bringt kaum verbesserte Eigenschaften im Vergleich zur *iso*-Propylgruppe, die die aufwendige Syntheseroute rechtfertigen würden.

Für Systeme basierend auf Fulgiden oder Fulgimiden mit sterisch anspruchsvollen Gruppen an der Hexatrien-Einheit sind daher bessere Eigenschaften zur Modulation von Energietransferprozessen zu erwarten, als bei den hier dargestellten Konjugaten.

5. Summary

This thesis deals with the synthesis of new modified fulgides and reveals deep insights into the photochromic reaction dynamics of fulgides.

Fulgides based on benzofuryl and indolyl core units with versatile functionalities were synthesized. These offer binding options for target compounds like fluorophores, polymers or biomolecules and facilitate the regulation of their characteristics. The UV/Vis-spectroscopic behavior is hardly affected by substitution at the phenylic site. Exemplarily the modulation properties of the synthesized fluorophore-fulgide conjugates based on coumaryl and anthryl units are analyzed. The new fluorophore-fulgide conjugates exhibit relatively small effects on the switching behavior of emission. For anthryl-benzofuryl conjugate **27** a reduced emission to 66% was achieved and the initial state could be recovered by reopening of the fulgide. The weak switching effects observed could be due to inappropriate characteristics of the conjugates for FRET mechanisms. These could be low differences between the "on" and "off" state in the spectral overlap, or an improper orientation factor between the fluorophore and the photoswitch. Further investigation *e.g.* by means of transient absorption spectroscopy could help to elucidate the occurring processes.

Furthermore the effects of steric and electronic modifications of furyl fulgides on their photochromic reactions are investigated. Increasing sterical constraints at the hexatriene system of iPrF **2** and the butyliden-bridged fulgide 7rF **41** lead to higher quantum yields for the $E \rightarrow C$ ring closing reaction compared to the methyl substituted fulgide MeF **1**. Furthermore the $E \rightarrow Z$ isomerization is suppressed for both compounds. For the first time a pure E_α -configured fulgide without any enantio- or diastereotopomerization processes is obtained by the synthesis of 7rF **41**. Reduced processes were achieved by benzannulation in MeBF **14**, whereupon the quantum yield compared to MeF **1** stayed unaffected. New results derived from the observation of a propyliden-bridged furylfulgide 6rF **40** reveal that the existence of a pure E_α -conformation is not responsible for suppressing the $E \rightarrow Z$ isomerization.

Femtosecond time resolved transient absorption spectroscopy experiments show fast accelerated time constants for the $E \rightarrow C$ reactions of iPrF **2** and 7rF **41**, which could explain the increased $\phi_{E \rightarrow C}$. For MeF **1** and MeBF **14** conformer specific reaction pathways of $E_\alpha \rightarrow C$ and $E_\beta \rightarrow Z$ could be described.

The dynamics of the ring opening reaction $C \rightarrow E$ are hardly affected by sterical modification in iPrF **2** and 7rF **41**, whereas benzannulation in MeBF **14** leads to intense differences compared to MeF **1**. For MeBF **14** the excited state life times are enhanced by a factor of 25 due to an excited state energy-barrier.

The $Z \rightarrow E$ isomerization dynamics are neither influenced by steric nor electronic modifications of the furyl fulgides.

The results obtained in this thesis give valuable perceptions for future syntheses of fulgides with optimized characteristics regarding their applications. In order to achieve effective photochromic reactions with high $\phi_{E \rightarrow C}$ and suppressed $E \rightarrow Z$ isomerization the introduction of an *iso*-propyl substituent at the hexatriene system turns out to be sufficient. The elaborate synthesis of a bridged fulgide is not justified with respect to the small changes of the photochromic behavior. For improved modulation characteristics of energy transfer processes in conjugates fulgide or fulgimide systems with sterically demanding substituents should be promising compounds.

6. Literaturverzeichnis

- [1] a) J. McClendon, *Earth Sci. Rev.* **1999**, 47(1-2), 71–93. b) D. W. Deamer, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **1997**, 61(2), 239–261.
- [2] H. Dürr, *Angew. Chem.* **2004**, 116(25), 3404–3418.
- [3] a) H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, **2006**. b) J. C. Crano, R. J. Guglielmetti, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Bosten, **2002**.
- [4] B. L. Feringa, *Molecular switches*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [5] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73(4), 639–665.
- [6] Y. Hirshberg, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1950**, 231, 903–904.
- [7] J. Fritzsche, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1867**, 69, 1035–1037.
- [8] E. ter Meer, *Liebigs Ann. Chem.* **1876**, 181(1), 1–22.
- [9] a) R. Exelby, R. Grinter, *Chem. Rev.* **1965**, 65(2), 247–260. b) G. Ciamician, *Science* **1912**, 36, 385–394.
- [10] a) G. Gliemeroth, K.-H. Mader, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, 9(6), 434–445. b) G. Gliemeroth, K.-H. Mader, *Angew. Chem.* **1970**, 82(11), 421–433.
- [11] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular devices and machines: A journey into the nano world*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [12] a) S. Rath, M. Heilig, H. Port, J. Wrachtrup, *Nano Lett.* **2007**, 7(12), 3845–3848. b) A. S. Dvornikov, E. P. Walker, P. M. Rentzepis, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113(49), 13633–13644. c) S. Kawata, Y. Kawata, *Chem. Rev.* **2000**, 100(5), 1777–1788. d) Y. Chen, T. Li, M. Fan, X. Mai, H. Zhao, D. Xu, *Mat. Sci. Eng. B* **2005**, 123(1), 53–56.
- [13] I. Willner, S. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35(4), 367–385.
- [14] I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30(9), 347–356.
- [15] I. B. Ramsteiner, A. Hartschuh, H. Port, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 343(1-2), 83–90.
- [16] F. M. Raymo, M. Tomasulo, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34(4), 327–336.
- [17] J. Fölling, S. Polyakova, V. Belov, A. van Blaaderen, M. L. Bossi, S. W. Hell, *Small* **2008**, 4(1), 134–142.
- [18] J. Cusido, E. Deniz, F. M. Raymo, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, (13), 2031–2045.
- [19] 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(2), 213–220.

- [20] a) H. Mizuno, P. Dedecker, R. Ando, T. Fukano, J. Hofkens, A. Miyawaki, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*(2), 239–248. b) M. Heilemann, P. Dedecker, J. Hofkens, M. Sauer, *Laser & Photon. Rev.* **2009**, *3*(1-2), 180–202.
- [21] a) Q. Wang, R. Schoenlein, L. Peteanu, R. Mathies, C. Shank, *Science* **1994**, *266*, 422–424. b) W. Horspool, F. Lenci, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC, Boca Raton, **2004**. c) L. M. Frutos, T. Andruniow, F. Santoro, N. Ferre, M. Olivucci, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*(19), 7764–7769. d) R. Birge, *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, *1016*(3), 293–327. e) J. R. Tallent, E. W. Hyde, L. A. Findsen, G. C. Fox, R. R. Birge, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*(5), 1581–1592. f) L. Song, M. A. El-Sayed, J. K. Lanyi, *Science* **1993**, *261*, 891–894.
- [22] K. G. Yager, C. J. Barrett, *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *182*(3), 250–261.
- [23] B. Schierling, A.-J. Noel, W. Wende, L. T. Hien, E. Volkov, E. Kubareva, T. Oretskaya, M. Kokkinidis, A. Rompp, B. Spengler, A. Pingoud, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2010**, *107*(4), 1361–1366.
- [24] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*(5), 1685–1716.
- [25] Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2000**, *100*(5), 1717–1740.
- [26] a) V. I. Minkin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*(5), 2751–2776. b) G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.* **2000**, *100*(5), 1741–1754.
- [27] a) M.-M. Russew, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2010**, *22*(31), 3348–3360. b) I. Willner, S. Rubin, *Angew. Chem.* **1996**, *108*(4), 419–439.
- [28] H. Stobbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*(3), 3673–3682.
- [29] H. Stobbe, *Ann. Chem.* **1911**, *380*, 1–129.
- [30] A. Santiago, R. S. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*(14), 3654–3658.
- [31] a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*(11), 781–853. b) R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*(1), 17–22.
- [32] a) H. G. Heller, S. Oliver, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 197–201. b) H. G. Heller, S. Oliver, M. Shawe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 154–157. c) O. Crescente, H. G. Heller, S. Oliver, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 150–153.
- [33] P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Strydom, J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 202–205.

- [34] a) Y. Yokoyama, T. Sagisaka, Y. Mizuno, Y. Yokoyama, *Chem. Lett.* **1996**(8), 587–588. b) L. Yu, Y. Ming, W. Zhao, M. FAN, *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, 68(3), 309–317. c) Y. Yokoyama, T. Tanaka, T. Yamane, Y. Kurita, *Chem. Lett.* **1991**, 7, 1125–1128.
- [35] A. Kaneko, A. Tomoda, M. Ishizuka, H. Suzuki, R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61(10), 3569–3573.
- [36] a) A. P. Glaze, H. G. Heller, J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 4, 591–594. b) Y. Yokoyama, T. Iwai, N. Kera, I. Hitomi, Y. Kurita, *Chem. Lett.* **1990**, 2, 263–264.
- [37] Y. Yokoyama, T. Goto, T. Inoue, M. Yokoyama, Y. Kurita, *Chem. Lett.* **1988**, 6, 1049–1052.
- [38] Y. Yokoyama, T. Inoue, M. Yokoyama, T. Goto, T. Iwai, N. Kera, I. Hitomi, Y. Kurita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67(12), 3297–3303.
- [39] Y. Yokoyama, Y. Kurita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 246(1), 87–94.
- [40] J. Kiji, T. Okano, H. Kitamura, Y. Yokoyama, S. Kubota, Y. Kurita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 616–619.
- [41] a) F. Strübe, R. Siewertsen, F. D. Sönnichsen, F. Renth, F. Temps, J. Mattay, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011(10), 1947–1955. b) R. Siewertsen, F. Renth, F. Temps, F. Sönnichsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11(28), 5952.
- [42] a) N. I. Islamova, X. Chen, S. P. Garcia, G. Guez, Y. Silva, W. J. Lees, *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, 195(2–3), 228–234. b) S. Uchida, S. Yamada, Y. Yokoyama, Y. Kurita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68(6), 1677–1682.
- [43] a) Y. Yokoyama, K. Ogawa, T. Iwai, K. Shimazaki, Y. Kajihara, T. Goto, Y. Yokoyama, Y. Kurita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69(6), 1605–1612. b) Y. Yokoyama, S. Uchida, Y. Yokoyama, Y. Sugawara, Y. Kurita, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118(13), 3100–3107. c) Y. Yokoyama, T. Iwai, Y. Yokoyama, Y. Kurita, *Chem. Lett.* **1994**, 2, 225–226.
- [44] C. J. Thomas, M. A. Wolak, R. R. Birge, W. J. Lees, *J. Org. Chem.* **2001**, 66(5), 1914–1918.
- [45] F. M. Raymo, M. Tomasulo, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109(33), 7343–7352.
- [46] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of organic compounds: From concepts to practice*, Wiley-Blackwell, Oxford, **2009**.
- [47] a) A. de Meijere, L. Zhao, V. N. Belov, M. Bossi, M. Noltemeyer, S. W. Hell, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13(9), 2503–2516. b) M. Bossi, V. Belov, S. Polyakova, S. W. Hell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45(44), 7462–7465.

- [48] G. L. Trigg, *Digital Encyclopedia of Applied Physics*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2003**.
- [49] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*(5), 836-850.
- [50] a) T. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, **1982**. b) P. Wu, L. Brand, *Anal. Biochem.* **1994**, *218*(1), 1–13. c) T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *437*(1-2), 55–75. d) T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7–17.
- [51] Z. Tian, W. Wu, A. D. Q. Li, *Chem. Phys. Chem.* **2009**, *10*(15), 2577–2591.
- [52] M. Bossi, J. Fölling, M. Dyba, V. Westphal, S. W. Hell, *New J. Phys.* **2006**, *8*(11), 275.
- [53] a) D. Klostermeier, D. P. Millar, *Biopolymers* **2002**, *61*(3), 159–179. b) C. dos Remedios, *J. Struct. Bio.* **1995**, *115*(2), 175–185. c) L. Stryer, R. P. Haugland, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1967**, *58*, 719–726.
- [54] a) S. W. Hell, J. Wichmann, *Opt. Lett.* **1994**, *19*(11), 780. b) E. Abbe, *Archiv Mikr. Anat.* **1873**, *9*(1), 413–418.
- [55] S. W. Hell, *Science* **2007**, *316*, 1153–1158.
- [56] a) S. W. Hell, *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*(11), 1347–1355. b) S. W. Hell, K. I. Willig, V. Westphal, *Biospektrum* **2006**, *12*, 492–494.
- [57] a) T. Brust, S. Malkmus, S. Draxler, S. A. Ahmed, K. Rueck-Braun, W. Zinth, M. Braun, *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, *207*(2-3), 209–216. b) S. Draxler, T. Brust, S. Malkmus, J. A. DiGirolamo, W. J. Lees, W. Zinth, M. Braun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*(25), 5019–5027. c) T. Brust, S. Draxler, J. Eicher, W. J. Lees, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *489*(4-6), 175–180. d) T. Brust, S. Draxler, A. Popp, X. Chen, W. J. Lees, W. Zinth, M. Braun, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *477*(4-6), 298–303. e) T. Cordes, S. Malkmus, J. A. DiGirolamo, W. J. Lees, A. Nenov, R. de Vivie-Riedle, M. Braun, W. Zinth, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*(51), 13364–13371. f) H. Port, P. Gärtner, M. Hennrich, I. Ramsteiner, T. Schöck, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *430*(1), 15–21. g) M. Handschuh, M. Seibold, H. Port, H. C. Wolf, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*(4), 502–506. h) Y. Ishibashi, T. Katayama, C. Ota, S. Kobatake, M. Irie, Y. Yokoyama, H. Miyasaka, *New J. Chem.* **2009**, *33*(6), 1409-1419. i) Y. Ishibashi, M. Murakami, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie, Y. Yokoyama, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*(6), 2730–2737.
- [58] T. I. Mukhanova, L. M. Alekseeva, E. F. Kuleshova, Y. N. Sheinker, V. G. Granik, *Pharm. Chem. J.* **1993**, *27*(2), 136–142.

- [59] S. Zarwell, S. Dietrich, C. Schulz, P. Dietrich, F. Michalik, K. Rück-Braun, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009(13), 2088–2095.
- [60] a) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41(14), 2596–2599. b) R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 2(10), 565–598.
- [61] R. Gujadhur, D. Venkataraman, J. Kintigh, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42(29), 4791–4793.
- [62] a) O. Tomic, J. Mattay, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, (2), 371–376. b) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40(11), 2004–2021.
- [63] a) J. A. Findlay, P. Mebe, *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 1427–1434. b) A. M. Jawalekar, N. Meeuwenoord, J. G. O. Cremers, H. S. Overkleeft, G. A. van der Marel, F. P. J. T. Rutjes, F. L. van Delft, *J. Org. Chem.* **2008**, 73(1), 287–290. c) D. E. Stack, A. L. Hill, C. B. Diffendaffer, N. M. Burns, *Org. Lett.* **2002**, 4(25), 4487–4490.
- [64] a) S. Nithyanandan, P. Kannan, K. Senthil Kumar, P. Ramamurthy, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2011**, 49(5), 1138–1146. b) X. Chen, N. I. Islamova, S. P. Garcia, J. A. DiGirolamo, W. J. Lees, *J. Org. Chem.* **2009**, 74(17), 6777–6783. c) N. I. Islamova, X. Chen, J. A. DiGirolamo, Y. Silva, W. J. Lees, *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, 199(1), 85–91.
- [65] A. Thurkauf, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, 13(17), 2921–2924.

7. Publikationsliste

- [I] *Functionalized Fulgides and Fluorophore-Photoswitch Conjugates*
Frank Strübe, Susann Rath Jochen Mattay, *submitted*.
- [II] *Photochromism of Rotation-Hindered Furyl Fulgides Influenced by Steric Modification*
Frank Strübe, Ron Siewertsen, Frank D. Sönnichsen, Falk Renth, Friedrich Temps, Jochen Mattay, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011(10), 1947-1955.
- [III] *Rotationally-hindered furyl fulgides*
Frank Strübe, Jochen Mattay, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, *Acta Cryst.* **2011**, C67, o33-036.
- [IV] *Tuning of switching properties and excited-state dynamics of fulgides by structural modifications*
Ron Siewertsen, Frank Strübe, Jochen Mattay, Falk Renth, Friedrich Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 3800-3808.
- [V] *Electronic and Steric Effects on the Ultrafast C → E Ring-Opening Photoisomerization of Structurally Modified Furylfulgides*
Ron Siewertsen, Frank Strübe, Falk Renth, Jochen Mattay, Friedrich Temps, *to be submitted*.
- [VI] *Ultrafast Z → E Photoisomerisation of Structurally Modified Furylfulgides*
Ron Siewertsen, Frank Strübe, Falk Renth, Jochen Mattay, Friedrich Temps, *to be submitted*.