

# **Auf dem Weg zu photochromen supramolekularen Architekturen**

Untersuchungen zu Synthese und Eigenschaften  
potentieller Bausteine

DISSERTATION

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

der Fakultät für Chemie

der Universität Bielefeld

vorgelegt von

**Falk Wehmeier**

Bielefeld 2009

Gedruckt auf alterungsbeständigem Papier gemäß DIN-ISO 9706

# **Auf dem Weg zu photochromen supramolekularen Architekturen**

Untersuchungen zu Synthese und Eigenschaften  
potentieller Bausteine

DISSERTATION

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

der Fakultät für Chemie

der Universität Bielefeld

vorgelegt von

**Falk Wehmeier**

Bielefeld 2009

Referent: Prof. Dr. Jochen Mattay

Koreferentin: Prof. Dr. Adelheid Godt

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2009

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom August 2006 und November 2009 unter Anleitung von Herrn Universitätsprofessor Dr. Jochen Mattay im Arbeitskreis *Organische Chemie I* der Fakultät für Chemie an der Universität Bielefeld angefertigt.

Ihm gilt mein besonderer Dank für das interessante Forschungsthema, das angenehme Arbeitsklima, die jederzeit gewährte Forschungsfreiheit sowie die zahlreichen hilfreichen Diskussionen und Anregungen.

Frau Prof. Dr. Adelheid Godt danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Ich danke außerdem dem gesamten Arbeitskreis *Organische Chemie I* (ehemaligen und aktuellen Mitgliedern) für die freundliche Aufnahme, die gute Zusammenarbeit und die vielen fruchtbaren Diskussionen zu allerlei chemischen und nicht-chemischen Themen. Speziell danke ich Herrn Dipl.-Chem. Sebastian Bringmann und Herrn Dr. Christian Schäfer für ihre jederzeit erwiesene Hilfsbereitschaft auf dem Gebiet der Anthracen-Chemie; gleiches gilt für Herrn Dipl.-Chem. Kai Altenhöner und Herrn Dipl.-Chem. Oliver Tasic auf dem Gebiet der Diarylethene sowie für Herrn Dipl.-Chem. Tobias Schröder in der Chemie der Terpyridine. Meinen Laborkollegen Herrn Dr. Björn Schnatwinkel, Herrn Dipl.-Chem. Frank Strübe sowie Herrn Dipl.-Chem. Jiang Zhu möchte ich für die hervorragend funktionierende gemeinsame Gestaltung des Laboralltags danken. Neben den bisher Genannten gilt mein Dank Herrn Dr. Olaf Barton, Herrn Dr. Mirco Beining, Herrn Jens Eberhard, Herrn Dipl.-Chem. Florian May, Herrn Dr. Michael Klaes, Frau Dipl.-Chem. Marlene Paletta, Herrn Dipl.-Chem. Michael Peter, Herrn Dr. Ion Stoll sowie Herrn B. Sc. Sebastian Wiegmann für die zahlreichen angenehmen und fruchtbaren Gespräche vielfältiger Natur und die gemeinsamen Unternehmungen – von den Arbeitsgruppen-Ausflügen über das regelmäßige Boßeln bis zu den vielen Tischfußball-Partien und dem Gewinn des *1. interdisziplinären Kickerturniers der Fakultät für Chemie*.

Herrn B. Sc. Dominik Strehl danke ich für die synthetischen Arbeiten, die er im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit unter meiner Aufsicht durchführte – auch wenn die erhaltenen Ergebnisse nicht den Weg in die vorliegende Arbeit gefunden haben, sind sie dennoch von Bedeutung gewesen.

Herrn Thomas Geisler möchte ich meinen Dank für seine tatkräftige Unterstützung im Arbeitsalltag aussprechen – sei es das Bereitstellen destillierter Lösungsmittel, die Bestellung exotischer Chemikalien oder die Arbeiten an den Gaschromatographen; außerdem danke ich ihm für die äußerst schmackhafte jährliche Feuerzangenbowle zur Vorweihnachtszeit. Herrn Dieter Barth danke ich ebenfalls für seine Unterstützung in allerlei Belangen rund um die Laborarbeit. Frau Olga Fuchs gilt mein Dank für einige durchgeführte Synthesen.

Der NMR-Abteilung, Herrn Gerd Lipinski, Herrn Dipl.-Ing. Klaus-Peter Mester und Herrn Dr. Andreas Mix, danke ich für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

Der MS-Abteilung, Frau Sandra Heitkamp, Herrn Dipl.-Ing. Oliver Kollas und Herrn Dr. Matthias Letzel, gilt mein Dank für die Aufnahme der Massenspektren, insbesondere Letztgenanntem für die Massenfeinbestimmungen kurz vor Abschluss der vorliegenden Arbeit.

Dem Chemikalienlager, insbesondere Frau Heike Kosellek und Frau Stefanie Boese, danke ich für die Versorgung mit Chemikalien sowie mit Zeitschriften und Illustrierten für die Gestaltung der Doktorhüte.

Frau Arja Gaestel gilt mein Dank für die freundliche Übernahme aller möglichen und unmöglichen organisatorischen Angelegenheiten.

Den Mitarbeitern der Fakultätsverwaltung, insbesondere Frau Alma Diekmann, danke ich für die unermüdliche Hilfe bei der Bewältigung allerlei bürokratischer Hürden.

Herrn Dr. Ulrich Neuert gilt mein Dank für die kompetente Hilfe bei diversen Software-, Hardware- und Netzwerkproblemen.

Mein Dank gilt ferner PD. Dr. habil. Joachim Stumpe und seiner Arbeitsgruppe am *Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung* (Potsdam) für Ideen, Anregungen und Diskussionen im Rahmen des gemeinsamen Forschungsprojektes.

Ich danke der *Studienstiftung des deutschen Volkes e. V.* für die Aufnahme in die Doktorandenförderung und die damit verbundene finanzielle und ideelle Unterstützung.

Ich möchte außerdem an dieser Stelle auch meiner Familie und meinen Freunden meinen herzlichen Dank für die Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit aussprechen. Ganz besonders danke ich meiner Frau Mareike für ihr jederzeit erwiesenes Verständnis, ihre liebevolle Unterstützung und die zahlreichen ermutigenden Gespräche.

*Falk Wehmeier*, im November 2009

**Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:**

Tagungsbeiträge

Poster:

- „SYNTHESIS AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF TERPYRIDINE-SUBSTITUTED DIARYLETHENES“, XXII<sup>nd</sup> IUPAC Symposium on Photochemistry, Göteborg, Schweden, 28. Juli – 01. August **2008**.
- „SYNTHESIS AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF TERPYRIDINE-SUBSTITUTED DIARYLETHENES“, 21. *Lecture Conference*, Fachgruppe Photochemie der GDCh, Bielefeld, Deutschland, 06.–08. Oktober **2008**.

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN UND BEGRIFFE

abs.	absolutiert
acac	Acetylacetonat
Anth	Anthracen(yl)
ap	antiparalleles Isomer
Ar	Aryl
Ar <sup>F</sup>	fluorierter Arylrest, hier: 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl
ATR	<i>attenuated total reflection</i>
a.u.	<i>arbitrary unit</i> – genormte Einheit in Absorptionsspektren
bipy	2,2'-Bipyridin(yl)
br	breit (NMR)
C	geschlossenes Isomer bei photochromen Verbindungen
cm <sup>-1</sup>	inverse cm (Wellenzahl)
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
Cy	Cyclohexyl
d	Tag(e)
d	Dublett (NMR)
δ	chemische Verschiebung (NMR)
dd	Dublett von Dubletts (NMR)
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarisation transfer</i> (NMR)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
dt	Dublett von Triplets
EI	<i>electron ionization</i>
ESI	<i>electrospray ionization</i>
Et	Ethyl



## VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN UND BEGRIFFE

---

FID	<i>free induction decay</i> (NMR)
FT	Fourier Transformation
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
ges.	gesättigt
griech.	griechisch
h	Stunde(n)
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i> (NMR)
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i> (NMR)
Hz	Hertz
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarot
<i>J</i>	skalare Kopplungskonstante (NMR)
K	Kelvin
K	Kilo (NMR-Datenpunkte)
kV	Kilovolt
L	Ligand
L	Liter
$\lambda$	Wellenlänge
M	molare Masse
M	molar (mol/L)
m	Multiplett (NMR)
m/z	Masse/Ladung
[M] <sup>+</sup>	Molekülion
MALDI-TOF	<i>matrix assisted laser desorption ionization – time of flight</i>
Me	Methyl
MFB	Massenfeinbestimmung

## VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN UND BEGRIFFE

---

mg	Milligramm
µg	Mikrogramm
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
mmol	Millimol
µmol	Mikromol
MS	Massenspektrometrie
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -Butyl
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
nm	Nanometer
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
NOESY	<i>nuclear overhauser effect spectroscopy (NMR)</i>
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
O	offenes Isomer bei photochromen Verbindungen
OTf	Trifluormethansulfonat, -OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
OTs	<i>p</i> -Toluolsulfonat, -OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
p	paralleles Isomer
Ph	Phenyl
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
ppm	<i>parts per million (NMR/MFB)</i>
q	quaternäres Kohlenstoffatom ( <sup>13</sup> C-NMR)
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
s	Sekunde(n)
T	Temperatur
T	Tesla (Magnetfeldstärke)

t	tertiäres Kohlenstoffatom ( $^{13}\text{C}$ -NMR)
t	Triplett (NMR)
$^t\text{Bu}$	<i>t</i> -Butyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
tpy	Terpyridin(yl)
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
VIS	sichtbares Licht
wässr.	wässrig

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG.....	1
2	ALLGEMEINER TEIL.....	2
2.1	Photochromie.....	2
2.1.1	<i>Einleitung.....</i>	2
2.1.2	<i>Entwicklung der Photochromie.....</i>	3
2.1.3	<i>Anthracen.....</i>	5
2.1.4	<i>Diarylethene.....</i>	10
2.2	Terpyridine.....	13
2.2.1	<i>Einleitung.....</i>	13
2.2.2	<i>Synthese von Terpyridin-Gerüsten.....</i>	15
2.2.3	<i>Übergangsmetall-Komplexe.....</i>	18
2.2.4	<i>Ausgewählte Beispiele supramolekularer Chemie.....</i>	20
2.3.	Holographische Materialien.....	23
2.3.1	<i>Einleitung.....</i>	23
2.3.2	<i>Hologramme – Aufnahme und Rekonstruktion.....</i>	24
2.3.3	<i>Holographische Speichermedien.....</i>	25
2.4	Bisheriger Kenntnisstand.....	26
2.4.1	<i>Anthracen-funktionalisierte Liganden.....</i>	26
2.4.2	<i>Diarylethen-funktionalisierte Liganden.....</i>	29
2.4.3	<i>Photochrome Systeme zur Polarisationsholographie.....</i>	32
3	ZIELSETZUNG.....	33
3.1	Einleitung.....	33
3.2	Anthracen-funktionalisierte Terpyridine.....	34
3.3	Diarylethen-funktionalisierte Terpyridine.....	35
3.4	Diarylethene für die Polarisationsholographie.....	36
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	37
4.1	Anthracen-funktionalisierte Terpyridine.....	37
4.1.1	<i>Synthese der Bausteine.....</i>	37
4.1.2	<i>Synthese der Zielmoleküle.....</i>	42
4.1.3	<i>UV/VIS-Spektroskopie und Bestrahlung der freien Liganden.....</i>	48
4.1.4	<i>Synthese von Eisen(II)-Komplexen.....</i>	52
4.1.5	<i>UV/VIS-Spektroskopie und Bestrahlung eines Eisen(II)-Komplexes..</i>	54
4.1.6	<i>Diskussion der Ergebnisse.....</i>	56

4.2	Diarylethen-verbrückte Bisterpyridine.....	58
4.2.1	<i>Synthese der Bausteine.....</i>	58
4.2.2	<i>Synthese der Zielmoleküle.....</i>	67
4.2.3	<i>UV/VIS-Spektroskopie und Bestrahlung des freien Liganden.....</i>	75
4.2.4	<i>Bestrahlung in Gegenwart von Übergangsmetall-Ionen.....</i>	78
4.2.5	<i>Diskussion der Ergebnisse.....</i>	91
4.3	Diarylethene für die Polarisationsholographie.....	93
4.3.1	<i>Synthese und Charakterisierung eines geeigneten Diarylethens.....</i>	93
4.3.2	<i>UV/VIS-Spektroskopie und Bestrahlungsexperimente.....</i>	97
4.3.3	<i>Untersuchungen zur photoinduzierten Anisotropie in PMMA.....</i>	99
	<i>EXKURS: DIARYLETHEN-DOTIERTE POLYAMID-FASERN.....</i>	100
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	105
6	EXPERIMENTELLER TEIL.....	115
6.1	Allgemeine Arbeitsmethoden.....	115
6.2	Anthracen-funktionalisierte Terpyridine.....	119
6.2.1	<i>Synthese der Terpyridin-Vorstufen.....</i>	119
6.2.2	<i>Synthese der Anthracen-Vorstufen.....</i>	122
6.2.3	<i>Synthese der Zielmoleküle.....</i>	126
6.3	Diarylethen-verbrückte Bisterpyridine.....	136
6.3.1	<i>Synthese der Diarylethen-Vorstufen.....</i>	136
6.3.2	<i>Synthese der Terpyridin-Vorstufen.....</i>	147
6.3.3	<i>Synthese der Zielmoleküle.....</i>	155
6.4	Diarylethene als Bestandteile polymerer Materialien.....	166
6.4.1	<i>Diarylethene zur Polarisationsholographie in PMMA.....</i>	166
6.4.2	<i>Diarylethene für photochrome Polyamid-Fasern.....</i>	168
7	LITERATUR UND ANMERKUNGEN.....	173

*Das Schönste, was wir erleben können, ist das Geheimnisvolle.  
Es ist das Grundgefühl, das an der Wiege von wahrer Kunst und Wissenschaft steht.  
Wer es nicht kennt und sich nicht mehr wundern, nicht mehr staunen kann,  
der ist sozusagen tot und sein Auge erloschen.*

ALBERT EINSTEIN (1879-1955)

## 1 EINLEITUNG

Spätestens seit der Entschlüsselung des menschlichen Erbguts durch WATSON und CRICK in den frühen 1950er Jahren nimmt die Bedeutung von Selbstorganisationsphänomenen in den naturwissenschaftlichen Disziplinen stetig zu. Die Natur liefert als Vorbild vielfältige Beispiele für Prozesse, die auf molekularer Erkennung beruhen: Neben den zueinander komplementären Purin- und Pyrimidin-Basen, die der DNA ihre Struktur geben, sind auch enzymatische Vorgänge durch Selbsterkennungsphänomene geprägt; hier wird häufig der Terminus *Schlüssel-Schloss-Prinzip* verwendet. Mit der fortschreitenden Aufklärung mikroskopischer biologischer und biochemischer Prozesse wächst auch in der Chemie das Forschungsinteresse an höher aggregierten Gebilden, die – im Gegensatz zur klassischen Molekülchemie – durch *nichtkovalente Wechselwirkungen* zusammengehalten werden und damit das Fundament der *supramolekularen Chemie* darstellen. Insbesondere die Verknüpfung von Struktur und Funktion steht für Chemiker aller Professionen bei der Synthese und Erforschung supramolekularer Architekturen im Vordergrund.

Ein weiteres naturwissenschaftliches Forschungsfeld, das in Zeiten globaler Erwärmung und des Klimaschutzes zunehmend wichtiger wird, ist die Erforschung regenerativer Energiequellen: Als mögliche Alternative zur Verwendung fossiler Brennstoffe sind Wind-, Wasser- und Solarenergie in den vergangenen Jahren stärker in den Fokus wissenschaftlicher Arbeit gerückt. Im Hinblick auf die effektive Nutzung der Sonnenenergie besteht daher in der Chemie ein besonderes Interesse an der Synthese und Untersuchung photoreaktiver Substanzen; hierzu gehören unter anderem *photochrome* Verbindungen, die *reversible* Photoreaktionen eingehen und daher wiederverwendbar sind. Die Erforschung möglicher Anwendungen steht dabei gleichberechtigt neben der Synthese neuer photoresponsiver Moleküle.

Die vorliegende Forschungsarbeit bewegt sich im Grenzbereich von *supramolekularer* und *Photochemie*; der Schwerpunkt liegt gleichsam in der Untersuchung möglicher Berührungspunkte beider Forschungsfelder. Die Betrachtung der zentralen Fragestellung kann dabei aus zwei Blickwinkeln erfolgen: Einerseits richtet sich die Aufmerksamkeit darauf, inwieweit photoinduzierte Reaktionen die Ausbildung supramolekularer Aggregate beeinflussen können – ein denkbarer Effekt wäre die Nutzung photochromer Einheiten als Templat für Selbstorganisationsprozesse. Andererseits wird der Einfluss nichtkovalenter Wechselwirkungen auf die lichtinduzierten Reaktionen photochromer Bausteine untersucht.

*In den Wissenschaften ist viel Gewisses,  
sobald man sich von den Ausnahmen nicht irre machen lässt  
und die Probleme zu ehren weiß.*

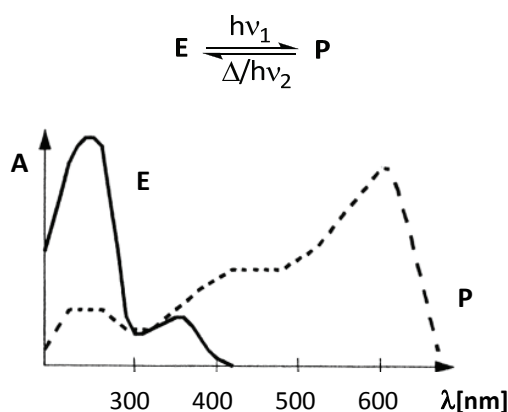
JOHANN WOLFGANG VON GOETHE (1749-1832)

## 2 ALLGEMEINER TEIL

### 2.1 Photochromie

#### 2.1.1 Einleitung

Der Begriff *Photochromie* (griech. φῶς (*phos*) = Licht; χρώμα (*chroma*) = Farbe) bezeichnet eine durch Einstrahlung von Licht der Frequenz  $\nu_1$  hervorgerufene *reversible* Reaktion einer Ausgangsverbindung **E** zu einer neuen Verbindung **P**. Die Spezies unterscheiden sich dabei vor allem in ihrer Farbe (UV/VIS-Absorptionsspektrum), aber auch in anderen physikalischen Eigenschaften.<sup>[1]</sup> Erfolgt die Rückreaktion durch den Einfluss thermischer Energie ( $\Delta$ ), wird die Bezeichnung *T-Typ-Photochromie* verwendet, bei lichtinduzierten (mit der Frequenz  $\nu_2$ ) Rückreaktionen spricht man von *P-Typ-Photochromie*. Die Reversibilität der Reaktion unterscheidet Photochromie von anderen lichtinduzierten Reaktionen. Abbildung 2.1 zeigt exemplarisch die UV/VIS-Absorptionsspektren zweier Verbindungen **E** und **P**, die durch Einwirkung elektromagnetischer Strahlung ineinander überführt werden können. Aufgetragen ist dabei die Absorption *A* gegen die Wellenlänge  $\lambda$ .

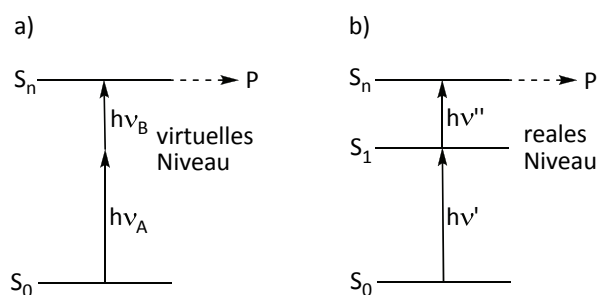


**Abbildung 2.1:** UV/VIS-Absorptionsspektren zweier photochromer Spezies **E** und **P**.

Wenn – wie in Abbildung 2.1 – das Absorptionsmaximum  $\lambda_{\max}$  der Verbindung **E** kleiner ist als das der Verbindung **P**, spricht man von *positivem Photochromismus*. Hier ist die Spezies **E** zumeist farblos, während die Spezies **P** farbig, zum Beispiel rot oder blau, ist. Der umgekehrte Fall, wenn also  $\lambda_{\max}(\text{E}) > \lambda_{\max}(\text{P})$  ist, wird als *negativer* oder *inverser Photochromismus* bezeichnet. Die benötigten Wellenlängen zur Umwandlung von **E** zu **P** und zurück sind in jedem Fall systemspezifisch.

Die meisten gängigen photochromen Systeme basieren auf *unimolekularen* Reaktionen, so zum Beispiel der Photochromismus der Diarylethene (Abschnitt 2.1.4). In manchen Systemen bilden *bimolekulare* Reaktionen die Grundlage der Photochromie, das bekannteste Beispiel hierfür ist die Dimerisierung von Anthracen (Abschnitt 2.1.3), bei der es sich um eine lichtinduzierte Cycloaddition handelt.

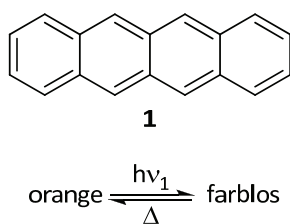
Die Mehrzahl photochromer Reaktionen verläuft nach einem *Ein-Photonen-Mechanismus*: Die Spezies **P** wird dabei aus einem angeregten Singulett- ( $^1\text{E}^*$ ) und/oder Triplettzustand ( $^3\text{E}^*$ ) gebildet. Alternativ kann ein angeregter Zustand von **E** durch einen *Zwei-Photonen-Mechanismus* gebildet werden: Dabei werden die Photonen simultan oder schrittweise absorbiert, die Anregung führt im ersten Fall über ein virtuelles Niveau (Abbildung 2.2a), im zweiten Fall über ein reales Niveau (Abbildung 2.2b).<sup>[2]</sup>



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung des Zwei-Photonen-Mechanismus.

### 2.1.2 Entwicklung der Photochromie

Eines der ersten Beispiele für photochrome Systeme wurde 1867 von FRITZSCHE untersucht: Eine orangefarbene Lösung von Tetracen (**1**) entfärbte sich im Tageslicht, um anschließend in der Dunkelheit wieder ihre charakteristische Farbe anzunehmen (Abbildung 2.3):<sup>[3]</sup>



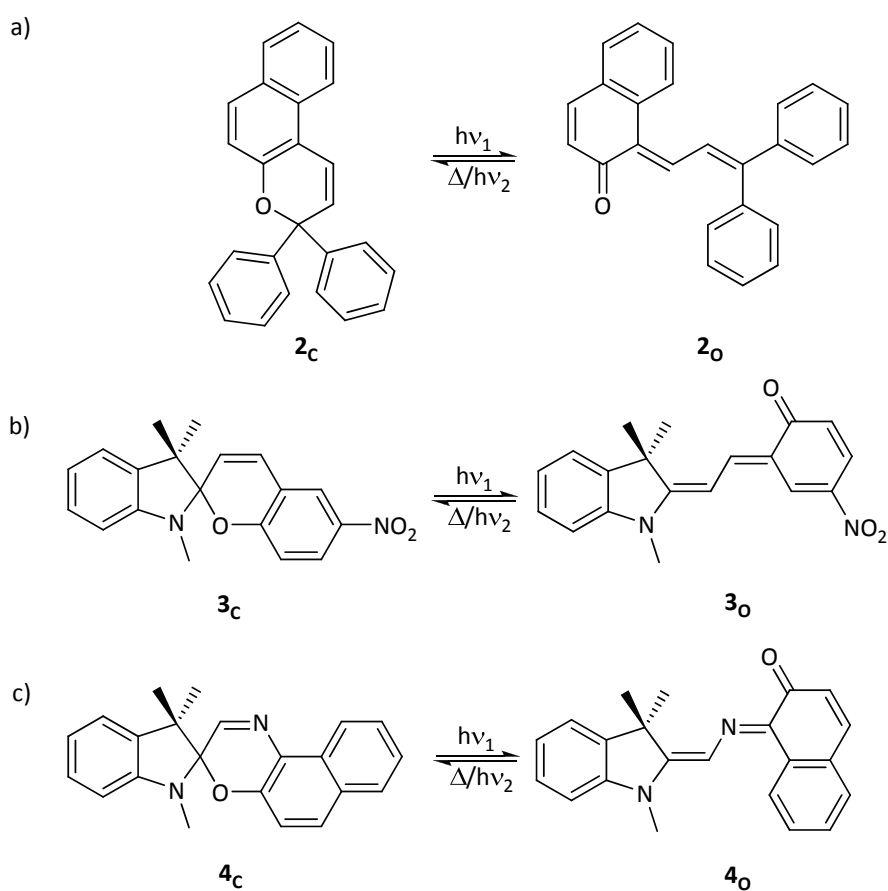
**Abbildung 2.3:** Photochromes Verhalten von Tetracen (**1**).

Wenige Jahre später entdeckte TER MEER die Photochromie des Kaliumsalzes von Dinitroethan, welches im Festkörper in der Dunkelheit eine gelbe Farbe besitzt, sich bei einfallendem Tageslicht aber rot färbt.<sup>[4]</sup> Weitere frühe Beschreibungen photochromer Systeme finden sich bei PHIPSON<sup>[5]</sup>, MARKWALD<sup>[6]</sup> und HIRSHBERG, der 1950 erstmalig den Terminus Photochromie verwendete.<sup>[7]</sup>



In den 1960er Jahren wurden, zum Teil bedingt durch die Etablierung neuartiger physikalischer Analysemethoden (IR, NMR etc.), neue Wege zur Synthese photochromer Systeme entwickelt; als Resultate sind unter anderem das *Photochromic Micro Image* (PCMI) und photochrome (Brillen-)Gläser zu nennen. Die Photoreaktionen der bis dato bekannten photochromen Verbindungen liefen jedoch nicht vollständig ohne Ermüdungsphänomene ab, das heißt Nebenreaktionen führten verhältnismäßig schnell zur Zersetzung der Chromophore und schränkten damit die Anwendungsmöglichkeiten empfindlich ein.<sup>[8]</sup>

Im Jahr 1971 veröffentlichte BROWN das erste umfassende Lehrbuch zur Photochromie<sup>[9]</sup>, einen neuen Impuls erhielt die Forschung zu photochromen Verbindungen jedoch erst mit der Entdeckung ermüdungsresistenter Chromene (**2**), Spiropyrane (**3**) sowie -oxazine (**4**) in den 1980er Jahren (Abbildung 2.4). Die Indizes *C* und *O* bezeichnen die geschlossene bzw. die offene Form der Systeme.



**Abbildung 2.4:** Je ein Beispiel für Chromene (**2**, a), Spiropyrane (**3**, b) und Spirooxazine (**4**, c).

Seither finden in regelmäßigen Abständen Artikel und weitere Lehrbücher zu photochromen Verbindungen Eingang in die Fachliteratur; die Entwicklung neuer Systeme und kommerziell verwertbarer Materialien wird dabei ebenso intensiv verfolgt wie die Grundlagenforschung an etablierten Systemen.

### 2.1.3 Anthracen

Anthracen (**5**) gehört wie das im letzten Abschnitt vorgestellte Tetracen (**1**) zu den polyzyklischen Aromaten. FRITZSCHE führte 1866 auch mit Anthracen Untersuchungen zum Verhalten unter Lichteinfluss durch.<sup>[10]</sup> Dabei stellte er fest, dass in gesättigter Anthracen-Lösung bei einfallendem Tageslicht ein farbloser Feststoff entstand, aus dem sich beim Erhitzen zur Schmelze wieder das Edukt Anthracen bildete. Die Bestimmung des Molekulargewichts des Photoprodukts im Jahr 1891 ließ eine Photodimerisierung vermuten und tatsächlich wurde noch im 19. Jahrhundert die heute bekannte Struktur postuliert (vgl. Abbildung 2.5)<sup>[11]</sup>, die 1932 von HENGSTENBERG erstmalig durch grobe Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden konnte<sup>[12]</sup> und 1966 von EHRENBERG bestätigt wurde.<sup>[13]</sup>

Wird Anthracen (**5**) dem nahen UV-Licht ( $\lambda_{\text{max}} \approx 366 \text{ nm}$ ) ausgesetzt, so reagiert es intermolekular in einer [4+4]-Cycloaddition zu einem Dimer (**6**), das über die 9- und 10-Positionen der Anthracen-Einheiten verknüpft ist (Abbildung 2.5):

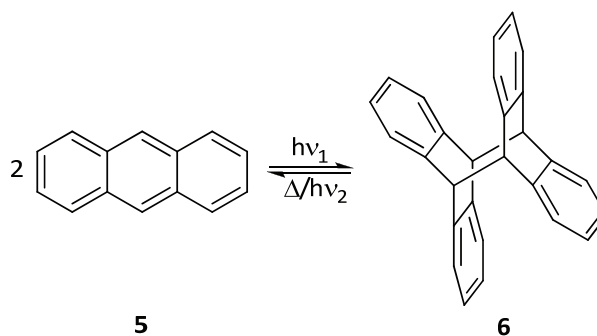
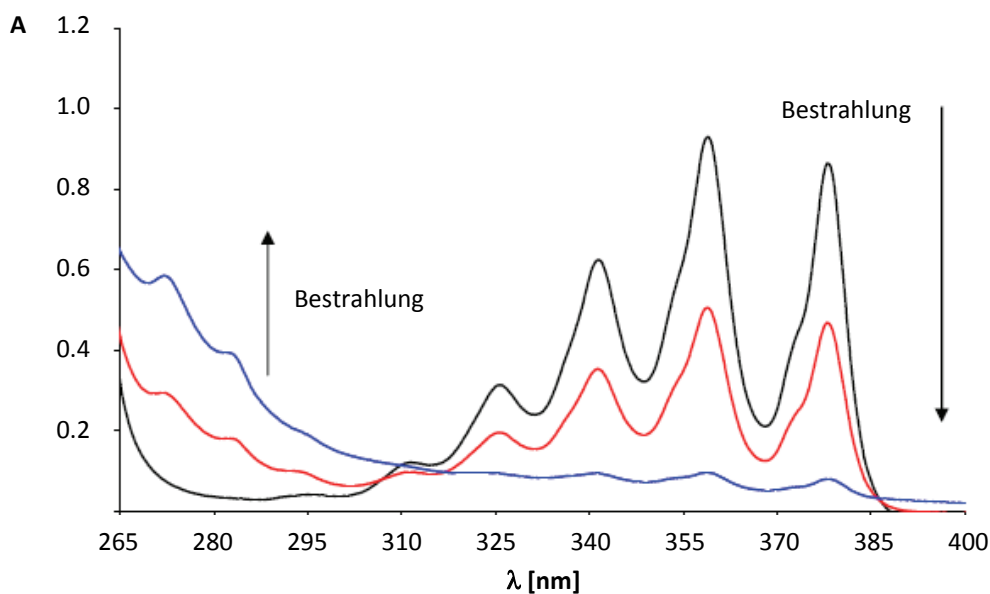


Abbildung 2.5: [4+4]-Photocycloaddition von Anthracen (**5**) zum Dimer **6**.

In Abbildung 2.6 ist die zeitliche Änderung der Absorptions-Eigenschaften des Anthracens während der Dimerisierung gezeigt.<sup>[14]</sup> Untersucht wurde hier eine  $10^{-2}$  M Lösung von Anthracen in Dichlormethan. In *schwarz* ist das Ausgangsspektrum des Anthracens abgebildet, das *rot* dargestellte Absorptionsspektrum wurde während des Bestrahlungsvorgangs aufgenommen, das *blau* dargestellte Spektrum ist das des Dimers **6**.



**Abbildung 2.6:** UV -Spektren von Anthracen (**5**) unter UV-Bestrahlung.

An den UV-Spektren des Anthracens und seines Photodimers ist deutlich zu erkennen, dass es sich um einen Fall von *inverser* oder *negativem Photochromismus* handelt (vgl. Abschnitt 2.1.1). Dieser Befund begründet sich darin, dass das über drei Ringe delokalisierte  $14 \pi$ -Elektronensystem der Anthracen-Monomere im Dimer unterbrochen wird und sich zwei isolierte Benzolringe ausbilden, deren Absorption zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist.

Bei Anthracen-Derivaten, insbesondere bei 9-substituierten Anthracenverbindungen, kann es bei der Dimerisierung zu verschiedenen Isomeren kommen. Abbildung 2.7 zeigt schematisch die Bildung des *head to head*- (hh) und des *head to tail*-Isomers (ht) bei der Dimerisierung eines 9-funktionalisierten Anthracens:

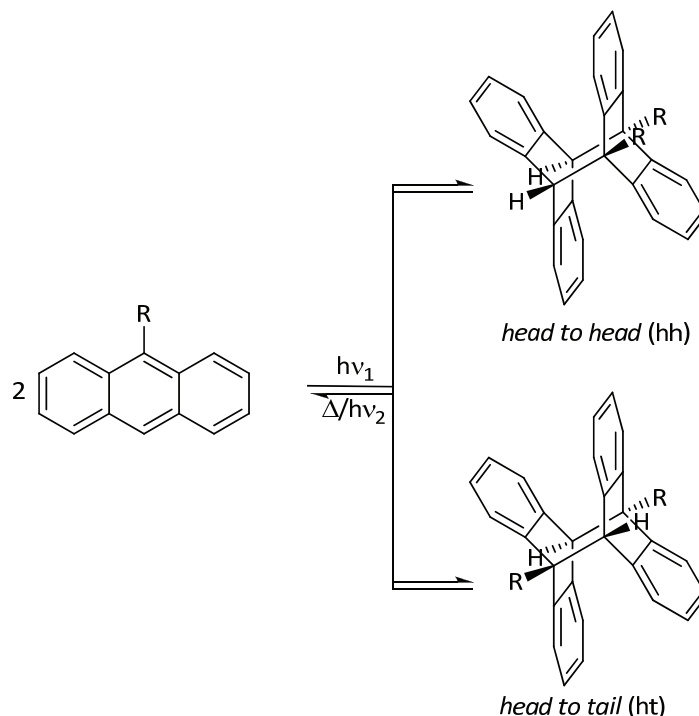


Abbildung 2.7: *head to head*- und *head to tail*-Isomer.

Der sterische Anspruch der funktionellen Gruppen in 9-Position favorisiert in den meisten Fällen das *ht*-Produkt.<sup>[15]</sup> Verbindungen, die bei der Anthracen-Dimerisierung bevorzugt das *hh*-Produkt bilden, tragen in den meisten Fällen beide Anthracen-Einheiten in einem Molekül, so zum Beispiel der von MISUMI *et al.* untersuchte photochrome Kronenether **7** (Abbildung 2.8):<sup>[16]</sup>

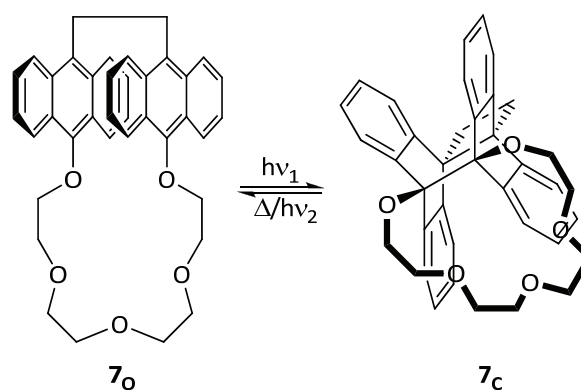
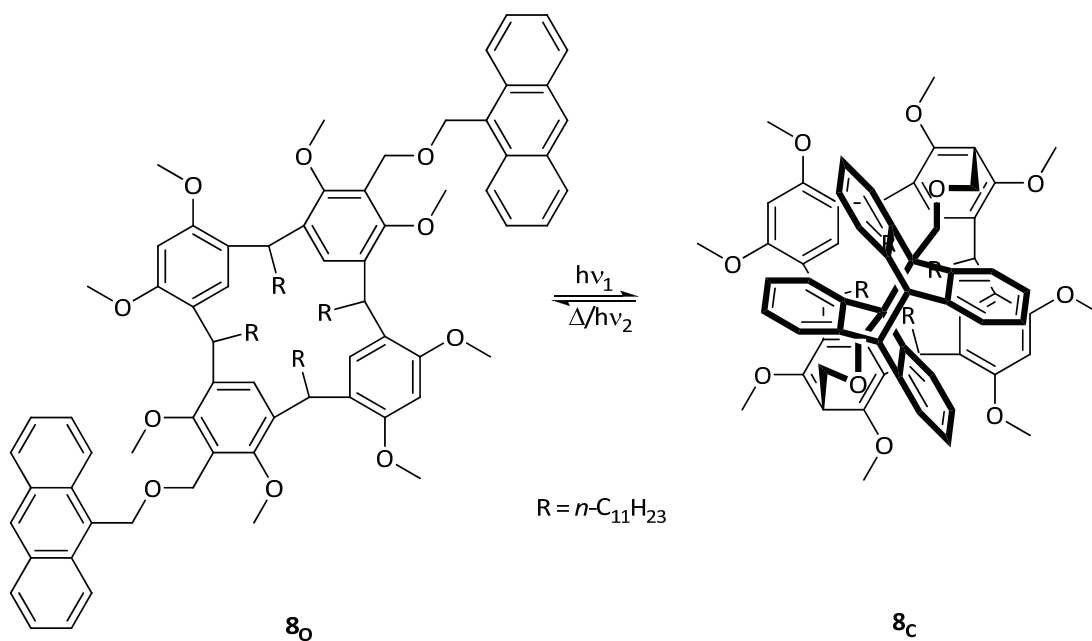


Abbildung 2.8: Ein photochromer Kronenether.

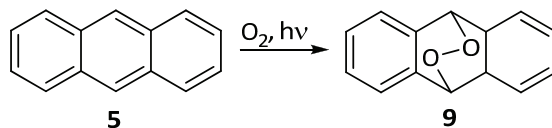
Ein weiteres Beispiel für intramolekulare *hh*-Dimerisierungen ist das von SCHÄFER im eigenen Arbeitskreis synthetisierte Octamethylresorc[4]aren **8**, das mit zwei Anthracen-Einheiten am *upper rim* funktionalisiert ist (Abbildung 2.9):<sup>[17]</sup>



**Abbildung 2.9:** Ein photochromes Resorc[4]aren (**8**).

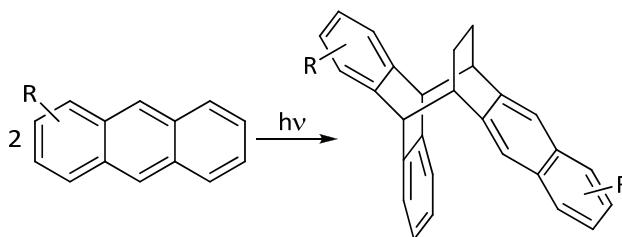
Um bei *intramolekularen* Photodimerisierungen die mögliche Nebenreaktion der *intermolekularen* Cycloaddition effektiv zu unterdrücken, müssen bei Bestrahlungsexperimenten die Edukte in geringen Konzentrationen (für gewöhnlich unter  $10^{-3}$  M) vorliegen.

Eine Nebenreaktion, die bei der Bestrahlung von Anthracenverbindungen in der Gegenwart von Luftsauerstoff auftritt, ist die Bildung des Endoperoxids **9** (Abbildung 2.10), die über den angeregten Triplettzustand ( $^3\mathbf{5}^*$ ) des Anthracens abläuft, während die [4+4]-Cycloaddition über den Singulettzustand ( $^1\mathbf{5}^*$ ) verläuft.<sup>[18]</sup>



**Abbildung 2.10:** Bildung des Endoperoxids **9** bei Bestrahlung in Anwesenheit von Sauerstoff.

Als weitere Nebenreaktion ist die Cycloaddition an anderen Positionen der Anthracen-Einheiten (zum Beispiel 1,4:9',10' statt 9,10:9',10') bekannt (Abbildung 2.11).<sup>[15]</sup>

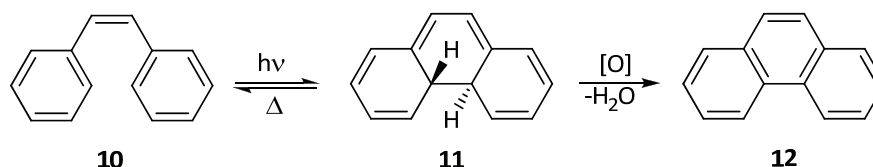


**Abbildung 2.11:** Asymmetrische [4+4]-Cycloaddition von Anthracen-Derivaten.

Bis heute ist eine Vielzahl intramolekular reagierender Anthracen-Derivate bekannt, Übersichtsartikel hierzu sind von BECKER<sup>[19]</sup> und BOUAS-LAURENT veröffentlicht worden.<sup>[15]</sup>

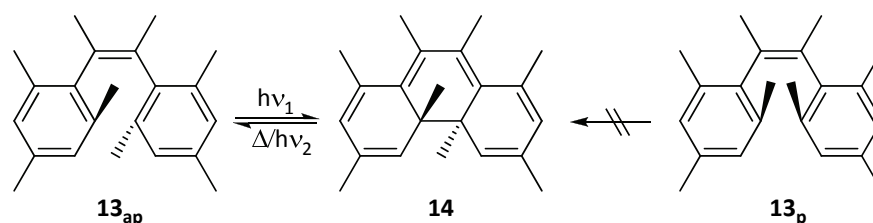
## 2.1.4 Diarylethene

Vom *cis*-Stilben (**10**) ist neben der Photoreaktion zum *trans*-Analogon auch eine lichtinduzierte konrotatorische Ringschlussreaktion bekannt, die zum Dihydrophenanthren (**11**) führt.<sup>[1, 20]</sup> Die Rückreaktion läuft unter Sauerstoffausschluss thermisch ab – in Anwesenheit von Sauerstoff findet jedoch eine irreversible Wasserstoffeliminierung statt und es bildet sich Phenanthren (**12**, Abbildung 2.12):



**Abbildung 2.12:** Photocyclisierung von *cis*-Stilben (**10**) und Folgereaktion zu Phenanthren (**12**).

Die irreversible Eliminierung lässt sich durch geeignete Substitution der *ortho*-Positionen der Phenylringe, zum Beispiel durch die Einführung von Methylgruppen, unterdrücken. So cyclisiert die antiparallele (*ap*) Form des *cis*-2,3-Dimesitylbut-2-ens (**13<sub>ap</sub>**) auch unter aeroben Bedingungen reversibel und ist daher eine photochrome Verbindung (Abbildung 2.13):



**Abbildung 2.13:** Reversible Cyclisierung von *cis*-2,3-Dimesitylbut-2-en (**13**).

Das parallele (*p*) Isomer des *cis*-2,3-Dimesitylbut-2-ens (**13<sub>p</sub>**) reagiert dagegen nicht unter Bestrahlung zum Produkt **14**. Dieses liegt in dem postulierten Reaktionsverlauf begründet, der der Photocyclisierung von 1,3,5-Hexatrien-Derivaten zu den entsprechenden Cyclohexadienen zu Grunde liegt: Diese läuft, den  $\pi$ -Orbitalsymmetrien entsprechend, nach den WOODWARD-HOFFMANN-Regeln *konrotatorisch* ab.<sup>[21, 22]</sup> Das antiparallele Isomer **13<sub>ap</sub>**, bei dem die Methylgruppen in entgegengesetzter Richtung stehen, besitzt die für einen solchen Ringschluss erforderlichen Orbitalsymmetrien, während im parallelen Isomer **13<sub>p</sub>** die Methylgruppen in die gleiche Raumrichtung zeigen und auf diese Weise ein konrotatorischer Ringschluss nicht möglich ist.<sup>[22]</sup>

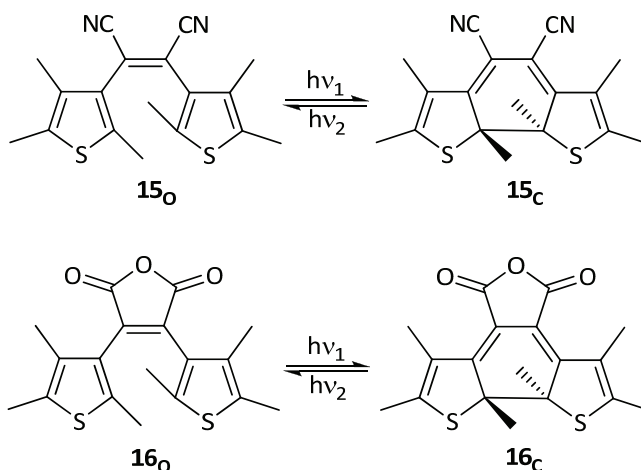
Da die Lebenszeit des cyclisierten Octamethylstilbens **14** äußerst gering ist (etwa 3 Minuten bei 30 °C und unter Lichtausschluss)<sup>[23]</sup>, wurden in der Folge heteroaromatische Analoga untersucht. KELLOG *et al.* berichteten 1967 von Thiophenderivaten des Stilbens, deren geschlossene Form eine deutlich höhere Lebensdauer besitzt.<sup>[24]</sup> Durch theoretische Untersuchungen konnte nachfolgend gezeigt werden, dass die Lebensdauer der geschlossenen Diarylethene von der aromatischen Stabilisierungsenergie der Aryl-Einheiten abhängig ist. Je kleiner diese Energie ist, desto stabiler sind die geschlossenen Diarylethene.

In Tabelle 2.1 sind die Stabilisierungsenergien einiger (Hetero-)Aromaten aufgeführt; aus diesen ist deutlich zu erkennen, dass sich Thienylringe am besten zum Aufbau photochromer Diarylethene eignen.<sup>[23]</sup>

Angespornt durch diese Erkenntnisse wurden nachfolgend einige auf Thiophen basierende Diarylethene synthetisiert. Die in Abbildung 2.14 gezeigten Diarylethene **15** und **16** sind die ersten Beispiele für thermisch irreversible, das heißt rein *P-Typ*-photochrome Diarylethene.<sup>[25]</sup>

**Tabelle 2.1:** Aromatisierungsenergien ( $E_{Ar}$ ) ausgewählter Arylreste.

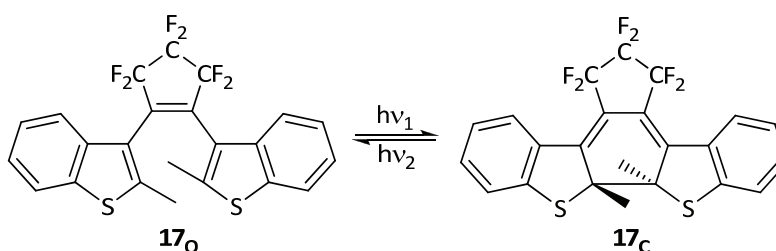
Arylrest	$E_{Ar}$ [kJ/mol]
Phenyl	115.9
Pyrrolyl	57.8
Furyl	38.1
Thienyl	19.7



**Abbildung 2.14:** Diarylethene mit reiner *P-Typ*-Photochromie.

Die geschlossenen Isomere **15<sub>c</sub>** und **16<sub>c</sub>** reagieren auch nach Monaten bei 80 °C unter Lichtausschluss nicht zurück, lassen sich aber problemlos mit sichtbarem Licht ( $\lambda \approx 450$  nm) wieder in ihre offenen Isomere überführen. Die für die Verbindungen **15** und **16** ausgewählten weiteren funktionellen Gruppen an der Ethen-Einheit (Cyanogruppen in **15** bzw. ein Maleinsäureanhydrid in **16**) zeichnen sich durch ihre hohe Elektronegativität aus, die das Absorptionsmaximum der geschlossenen Formen zu größeren Wellenlängen verschiebt. Außerdem wirkt das Maleinsäureanhydrid in **16** der ebenfalls photoinduzierten *cis-trans*-Isomerisierung der Ethen-Einheit entgegen.<sup>[23]</sup>

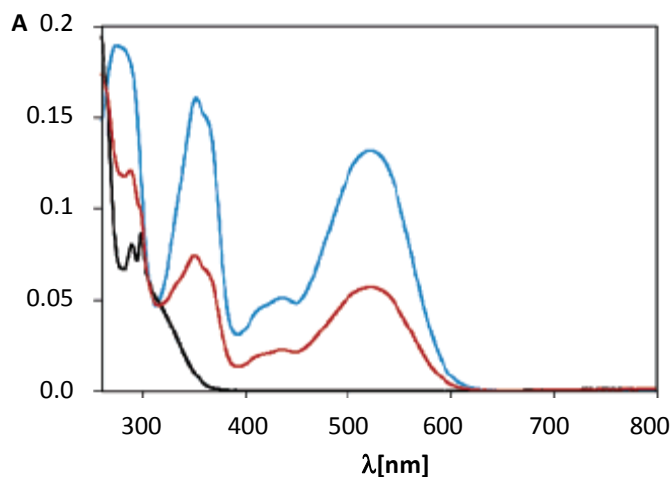
Eine neue, erstmals 1988 von IRIE *et al.* vorgestellte Klasse von Diarylethenen vereint die Inhibition der *cis-trans*-Isomerisierung mit elektronenziehenden und gleichzeitig inerten Substituenten am Ethen:<sup>[23]</sup> Der perfluorierte Cyclopentenring des in Abbildung 2.15 gezeigten Bis(2-methylbenzo[*b*]thiophen-3-yl)ethens **17** sorgt für eine außergewöhnlich hohe Stabilität des geschlossenen Isomers sowie für eine bisher unerreichte Ermüdungsresistenz.



**Abbildung 2.15:** Ein Diarylethen auf Perfluorocyclopentenbasis.



In Abbildung 2.16 sind die UV/VIS-Absorptionsspektren einer 1.2 M Lösung des Photoschalters **17** in Ethylacetat gezeigt: Das *schwarz* dargestellte Spektrum ist das der offenen Form **17<sub>o</sub>**, das *blau* abgebildete Spektrum entspricht der geschlossenen Form **17<sub>c</sub>**. Bei längerer Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 313$  nm stellt sich ein photostationärer Zustand ein, der in *rot* dargestellt ist.<sup>[26]</sup>



**Abbildung 2.16:** UV/VIS-Absorptionsspektren des Diarylethens **17**.

Im Hinblick auf potentielle Anwendungen, zum Beispiel als optische Speicher, sind perfluorierte Diarylethene wie **17** besonders interessant, da die Absorptionsmaxima der offenen und geschlossenen Formen weit genug auseinander liegen, um beide Spezies unabhängig voneinander adressieren zu können. Die hierfür verantwortlichen elektronenziehenden Fluorsubstituenten sind zudem chemisch inert und gehen daher keine Degradationsreaktionen ein. Die hohe Ermüdungsresistenz und die thermische Irreversibilität der Photoreaktionen rücken perfluorierte Diarylethene zusätzlich in den Blickpunkt der aktuellen Forschung:

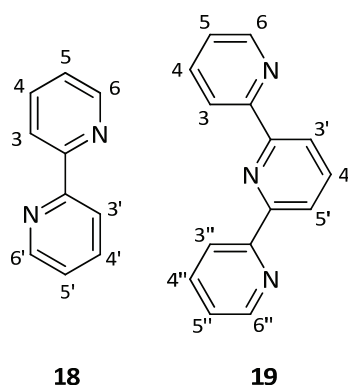
Zum Beispiel bieten Konjugate aus Diarylethenen und Fluoreszenzfarbstoffen die Grundlage einer neuen Technik der Fernfeldlichtmikroskopie, die die ABBESche Auflösungsgrenze (etwa  $\lambda/2$ ) unterschreitet.<sup>[27]</sup> Das so genannte STED-Verfahren (*stimulated emission depletion*) erreicht Auflösungen von 16 nm – das entspricht  $\lambda/46$ !<sup>[28]</sup>

## 2.2 Terpyridine

### 2.2.1 Einleitung

Eine treffende Beschreibung der *Wirt-Gast-* oder *supramolekularen Chemie* stammt von JEAN-MARIE LEHN, der 1987 zusammen mit CRAM und PEDERSEN für seine Forschung auf eben diesem Gebiet mit dem Chemie-Nobelpreis geehrt wurde:<sup>[29]</sup> „*Supramolekulare Chemie kann definiert werden als -Chemie jenseits des Moleküls-, die sich auf die organisierten Gebilde von höherer Komplexität bezieht, welche sich aus der Assoziation von zwei oder mehr chemischen Spezies ergeben, die durch intermolekulare Kräfte zusammengehalten werden.*“<sup>[30]</sup> Diese intermolekularen Kräfte, auf denen Selbsterkennungs- und Selbstorganisationsphänomene beruhen, umfassen im Wesentlichen *nicht-kovalente* Bindungen, zum Beispiel VAN DER WAALS-, Wasserstoffbrücken-, Ionen-Bindungen oder koordinative Wechselwirkungen. Damit sind diese Wechselwirkungen im Vergleich zu den „klassischen“ kovalenten Bindungen schwächer und in der Regel reversibel.

Neben Kronenethern, Spheranden und Kryptanden, die in der modernen supramolekularen Chemie eine große Rolle bei der Ausbildung definierter selbstorganisierter Strukturen spielen<sup>[31]</sup>, rückten *N*-heteroaromatische Liganden wie 2,2'-Bipyridin (**18**) oder 2,2':6',2''-Terpyridin (**19**, Abbildung 2.17) in den vergangenen Jahren immer stärker in den Fokus synthetischer und struktureller Forschung.<sup>[32]</sup>



**Abbildung 2.17:** Struktur und Nomenklatur von 2,2'-Bipyridin (**18**) und 2,2':6',2''-Terpyridin (**19**).

Während die 2,2'-Bipyridin-Chemie (**18**, in der Regel als *bipy* abgekürzt) bereits in den 1880er Jahren ihre Anfänge nahm<sup>[33]</sup>, ist die Chemie des 2,2':6',2''-Terpyridins (**19**, oft kurz als Terpyridin oder *tpy* bezeichnet) und seiner Derivate deutlich jünger: MORGAN und BURSTALL gelang in den frühen 1930er Jahren die erste Synthese des Gerüsts, indem sie Pyridin mit wasserfreiem Eisen(III)chlorid bei 50 bar für 36 Stunden auf 340 °C erhitzen.<sup>[34]</sup> Das Terpyridin-Grundgerüst **19** konnte zusammen mit zahlreichen weiteren stickstoffhaltigen Produkten isoliert werden. Obwohl kurze Zeit später die Zugabe von Eisen(II)-Ionen zu einer Terpyridin-haltigen Lösung und die damit verbundene Farbänderung zu dunklem Violett als erste Anzeichen für die Bildung eines Metall-Komplexes gewertet wurden, blieb die Chemie der Terpyridine für fast sechzig Jahre ein Kuriosum.

2,2':6',2''-Terpyridine können durch die drei enthaltenen Stickstoffatome als dreizählige Liganden fungieren.<sup>[35]</sup> Diese Fähigkeit ist bereits ausgiebig an vielen Übergangsmetallen untersucht worden, die dennoch weiter wachsende Anwendungsbreite ist im Wesentlichen das Resultat der Design- und Synthesefortschritte funktionalisierter Terpyridine. Die weithin bekannten Charakteristika der Terpyridin-Übergangsmetallkomplexe sind ihre besonderen Redox- und photophysikalischen Eigenschaften. Diese eröffnen potentielle Anwendungen in Photochemie<sup>[36]</sup> und Photovoltaik;<sup>[37]</sup> Ditopische Terpyridin-Systeme – das heißt solche Liganden, die *zwei* Terpyridin-Untereinheiten tragen – können polymetallische Strukturen ausbilden, die Anwendung als lumineszente oder elektrochemische Sensoren finden.<sup>[38]</sup>

Seit den 1980er Jahren ist die Anzahl der Veröffentlichungen, die sich mit Terpyridin-Systemen, Metallkomplexen und Derivaten beschäftigen, exponentiell angestiegen – 2006 veröffentlichten SCHUBERT *et al.* mit „*Modern Terpyridine Chemistry*“ ein Lehrbuch zur Chemie des Terpyridins und seiner Derivate.<sup>[32]</sup>

### 2.2.2 Synthese von Terpyridin-Gerüsten

Für die Anwendungsmöglichkeiten von Terpyridin-Liganden und ihren Metall-Komplexen sind Synthesestrategien notwendig, die eine umfassende Variation der sterischen und elektronischen Verhältnisse an den Terpyridin-Gerüsten erlauben. Im Wesentlichen können 2,2':6',2''-Terpyridine und ihre Derivate auf zwei Syntheserouten erhalten werden: Die „klassischen“ Ringschlussmethoden (a) sind nach wie vor dominant, die Effizienz von Kreuzkupplungsreaktionen (b) wächst jedoch und könnte die traditionellen Synthesemethoden langfristig ausstechen.

#### a) Ringschlussmethoden

Die hauptsächlich genutzte Methode zur Kondensation des zentralen Pyridin-Rings ist die KRÖHNKE-Kondensation, von der zahlreiche Variationen bekannt sind. Die einfachste Route kondensiert Pyridinium-Salze von 2-Acetylpyridin-Derivaten mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Pyrid-2-ylketonen in Gegenwart von Ammoniumacetat (Abbildung 2.18):<sup>[39, 40]</sup>

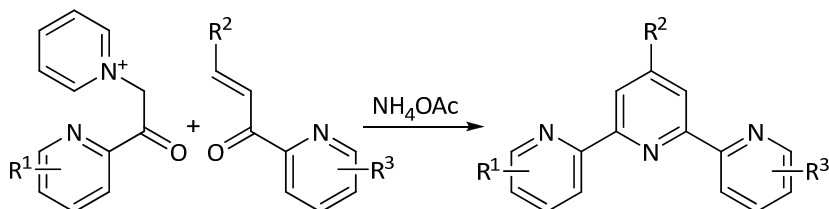


Abbildung 2.18: KRÖHNKE-Kondensation, Variante I.

Eine weitere Variante der KRÖHNKE-Kondensation geht von einem geeigneten 1,5-Diketon aus, das in Gegenwart von Ammoniumacetat zum Terpyridin kondensiert wird (Abbildung 2.19):<sup>[41]</sup>

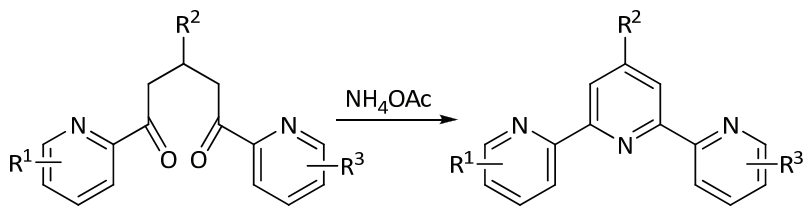
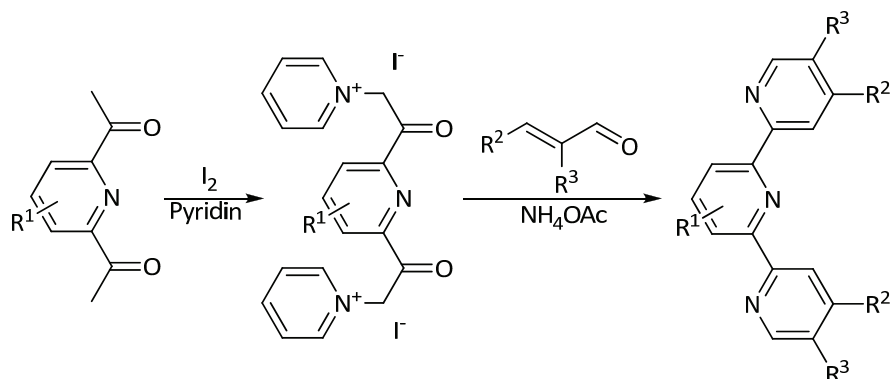


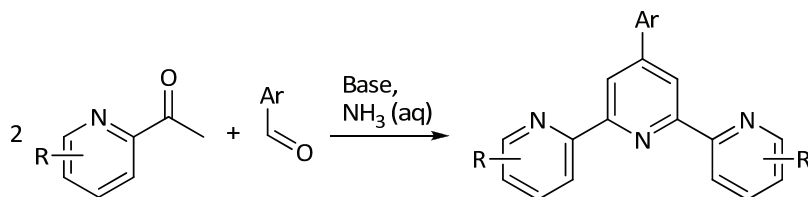
Abbildung 2.19: KRÖHNKE-Kondensation, Variante II.

Eine dritte Variation der KRÖHNKE-Kondensation ist die SASAKI-Variante, die von 2,6-Diacetylpyridin-Derivaten ausgeht und mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden zu symmetrischen 4,4'',5,5''-funktionalisierten Terpyridin-Gerüsten führt (Abbildung 2.20).<sup>[42]</sup>



**Abbildung 2.20:** SASAKI-Variante der KRÖHNKE-Kondensation.

Eine letzte Variante der KRÖHNKE-Kondensation ist eine Ein-Topf-Reaktion, die von Aryl-Carbaldehyden mit 2 Äquivalenten 2-Acetylpyridin-Derivat in Gegenwart einer Base und wässriger Ammoniak-Lösung zu den 4'-Aryl-2,2':6',2''-Terpyridinen führt (Abbildung 2.21).<sup>[43]</sup>

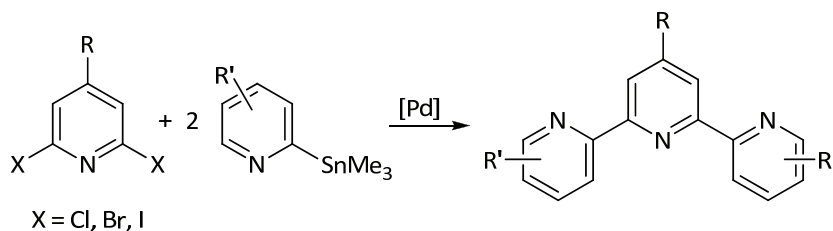


**Abbildung 2.21:** Ein-Topf-Variante der KRÖHNKE-Kondensation zur Synthese von 4'-Arylterpyridinen.

Weitere Möglichkeiten zur Kondensation des zentralen Pyridinrings wurden von POTTS<sup>[40]</sup> und JAMESON<sup>[44]</sup> veröffentlicht, außerdem ist eine vierstufige Synthese von Terpyridin-Derivaten bekannt, die über das Bis(enamin) von 2,6-Diacetylpyridin verläuft;<sup>[45]</sup> diese Routen haben jedoch im Vergleich zur KRÖHNKE-Kondensation nur untergeordnete Bedeutung.

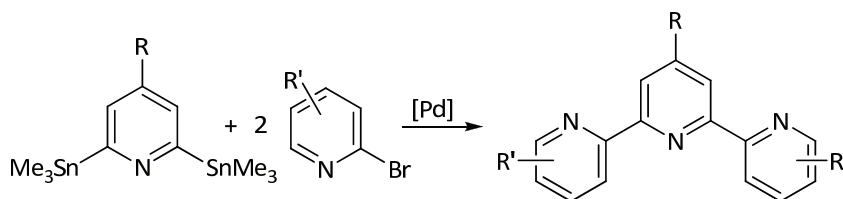
**b) Kreuzkupplungsreaktionen**

In den letzten Jahren hat vor allem ein spezieller Typ der Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen auch in der Synthese funktionalisierter Terpyridine immens an Bedeutung gewonnen: Die STILLE-Kupplung ist wegen ihrer Vielseitigkeit, Selektivität und der Möglichkeit, Terpyridin-Synthesen in größeren Ansätzen durchzuführen, eine beliebte Methode, um funktionalisierte Terpyridine von fast jedem Substitutionsmuster darzustellen. Eine mögliche Variante geht dabei von einem 2,6-Dihalogenpyridin aus, das mit 2-(Trimethylstannyl)pyridin-Derivaten verknüpft werden kann (Abbildung 2.22).<sup>[46]</sup>



**Abbildung 2.22:** STILLE-Kupplung zur Synthese funktionalisierter Terpyridine, Variante I.

Eine alternative Syntheseroute geht von 2,6-Bis(trimethylstannyl)pyridin und seinen Derivaten aus, die mit funktionalisierten 2-Brompyridin-Systemen zur Reaktion gebracht werden (Abbildung 2.23).<sup>[47]</sup>

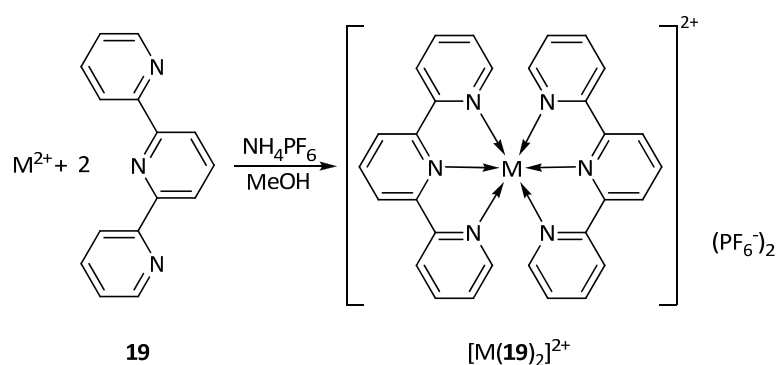


**Abbildung 2.23:** STILLE-Kupplung zur Synthese funktionalisierter Terpyridine, Variante II.

Weitere Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen, zum Beispiel SUZUKI-MIYAJURA<sup>[48]</sup> oder NEGISHI-Kupplungen<sup>[49]</sup>, wurden bisher nicht zur Synthese von 2,2':6',2''-Terpyridin-Gerüsten angewandt, scheinen hierfür aber durchaus geeignet zu sein; NEGISHI-Kupplungen wurden an den eng verwandten 2,2'-Bipyridin-Systemen bereits erfolgreich und in hohen Ausbeuten durchgeführt.<sup>[50]</sup>

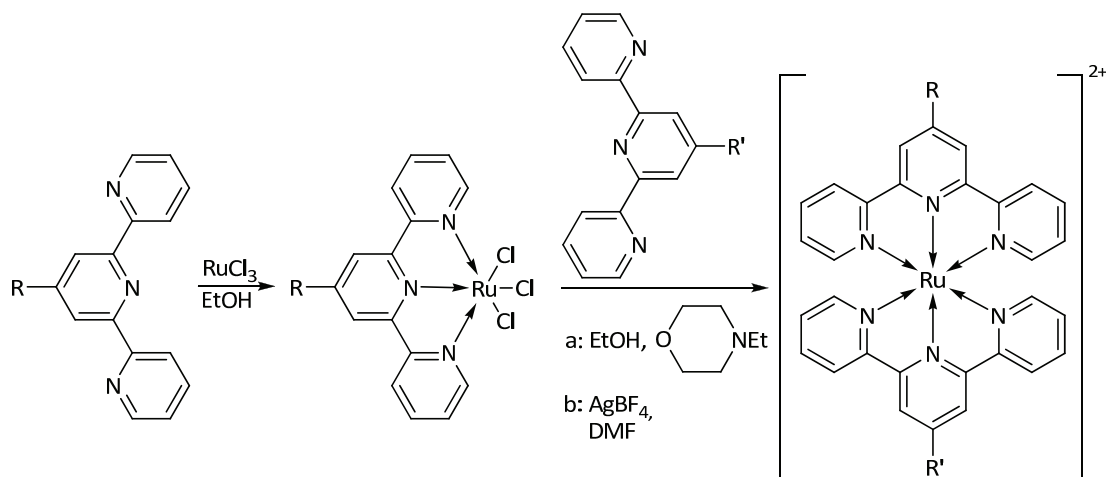
## 2.2.3 Übergangsmetall-Komplexe

Terpyridine bilden mit einer Vielzahl an Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen Komplexe; diese sind zumeist *Bisterpyridin*-Komplexe vom Typ  $[M(\text{tpy})_2]X_2$  ( $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  etc.), deren Ligandenfeld pseudo-oktaedrisch ist.<sup>[51, 52]</sup> Die Stabilität dieser Komplexe beruht im Wesentlichen auf dem dynamischen Chelat-Effekt der dreizähligen Liganden, eine wichtige Rolle spielt jedoch auch die ungewöhnlich starke Metall-Ligand-Rückbindung ( $d \rightarrow \pi^*$ ). Einige Eisen(II)-Bisterpyridinkomplexe erreichen Stabilitätskonstanten von bis zu  $10^{14} \text{ M}^{-2}$ .<sup>[53]</sup> Die Bildung der Übergangsmetall-Komplexe läuft aufgrund ihrer hohen Stabilität unter sehr milden Bedingungen ab – meist bilden sich die Komplex-Verbindungen in Lösung bei Raumtemperatur spontan und quantitativ. Durch Zugabe eines sterisch anspruchsvollen Anions (zum Beispiel  $\text{PF}_6^-$  oder  $\text{BF}_4^-$ ) im Überschuss lassen sich die Komplexe ausfällen und anschließend kristallisieren (Abbildung 2.24):



**Abbildung 2.24:** Synthese eines symmetrischen Bisterpyridin-Komplexes ( $[M(\mathbf{19})_2]^{2+}$ ).

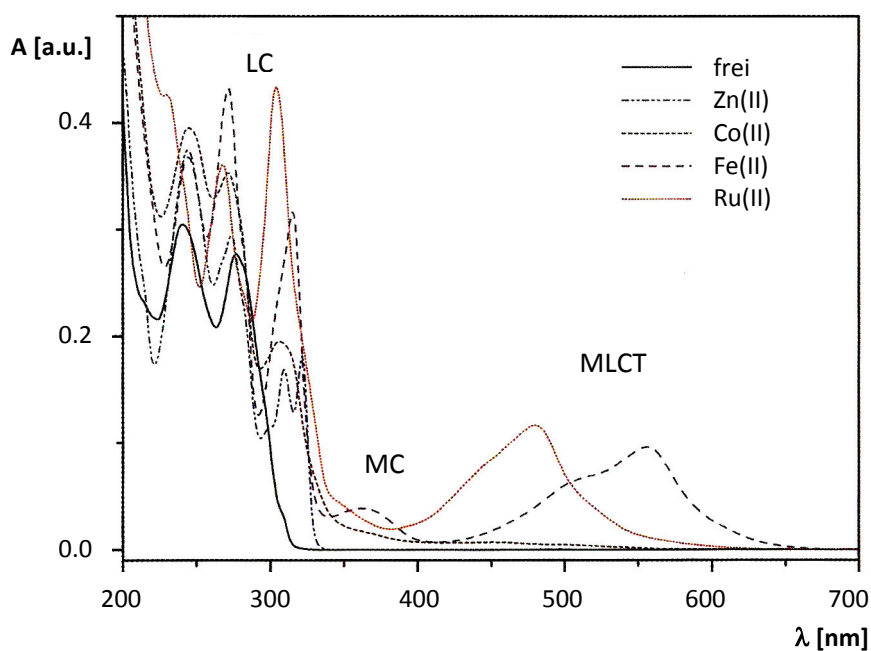
Die Synthese asymmetrischer Komplex-Verbindungen gestaltet sich etwas komplizierter: Für gewöhnlich führt die Umsetzung eines Metall(II)-Salzes mit je einem Äquivalent der verschiedenen Terpyridine zu statistischen Mischungen, die säulenchromatographisch oder durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden müssen. Ausnahmen stellen hier die Ruthenium(II)- und Osmium(II)-Komplexe dar, die gezielt asymmetrisch substituiert werden können: Man geht hier von M(III)-Vorstufen aus, die zunächst zu 1:1-Komplexen mit einem der Terpyridin-Liganden umgesetzt werden und im Anschluss *in situ* in Gegenwart des zweiten Terpyridins reduziert werden (Abbildung 2.25 am Beispiel des Rutheniums).<sup>[51, 54, 55]</sup>



**Abbildung 2.25:** Gezielte Synthese eines asymmetrischen Ruthenium(II)-Komplexes.

Der unlösliche intermediäre Ruthenium(III)-1:1-Komplex wird in aller Regel zwar isoliert, jedoch ohne Charakterisierung zur Folgereaktion verwendet.<sup>[51]</sup> Zum Beispiel wird eine Suspension des Zwischenproduktes und des zweiten Liganden in Ethanol in Gegenwart von *N*-Ethylmorpholin zum Rückfluss erhitzt (a);<sup>[54]</sup> hierbei kann auch das Lösungsmittel als Reduktionsmittel wirken. Alternativ kann ein Äquivalent Silber(I)tetrafluoroborat als Chlorid-Fänger zu einer Suspension des Zwischenproduktes in DMF gegeben werden (b), um die Chloro-Liganden durch schwach koordinierende Lösungsmittelmoleküle zu ersetzen. Nach Filtration des Silberchlorids kann das nun lösliche Ruthenium(III)-Zwischenprodukt mit dem zweiten Terpyridin und einem Reduktionsmittel zur Reaktion gebracht werden.<sup>[55]</sup>

Die UV/VIS-Absorptionsspektren aller Terpyridin-Übergangsmetallkomplexe zeigen eine *bathochrome* Verschiebung der Liganden-Absorption (die gängige Bezeichnung hierfür lautet *ligand centered*, abgekürzt LC). In Eisen(II)- und Ruthenium(II)-Komplexen zeigt sich außerdem eine deutliche so genannte MLCT-Bande (*metal to ligand charge transfer*) im sichtbaren Bereich, die für die intensive Farbe beider Komplexe (violett bis blau für Eisen(II), tiefrot für Ruthenium(II)) verantwortlich ist. Außerdem kann in Eisen(II)-Komplexen auch eine Bande beobachtet werden, die als *metal centered* (MC) bezeichnet wird (Abbildung 2.26).<sup>[32]</sup>



**Abbildung 2.26:** UV/VIS-Spektren von Bisterpyridin-Komplexen im Vergleich zum freien Liganden.



## 2.2.4 Ausgewählte Beispiele supramolekularer Chemie

Funktionalisierte Terpyridine eignen sich durch ihre Fähigkeit, sehr fest an Übergangsmetall-Ionen zu koordinieren, für den Aufbau supramolekularer Strukturen. Zum Beispiel kann die Verknüpfung von strukturgebenden Gerüsten mit Terpyridin-Einheiten zu definierten räumlichen Anordnungen führen, die als Templat für Supramoleküle dienen. Ein solches Beispiel wurde von SCHRÖDER im eigenen Arbeitskreis untersucht: Die Anbindung von vier Terpyridin-Liganden an einen starren Resorc[4]aren-basierten Cavitan den liefert den Baustein **20** für eine hexamere Kapsel, die von zwölf Zink(II)-Ionen zusammengehalten wird ( $[Zn_{12}(\mathbf{20})_6](B(Ar^F)_4)_{24}$ , Abbildung 2.27 – a) Reaktionsgleichung, b) räumliche Darstellung der Kapsel):<sup>[56]</sup>

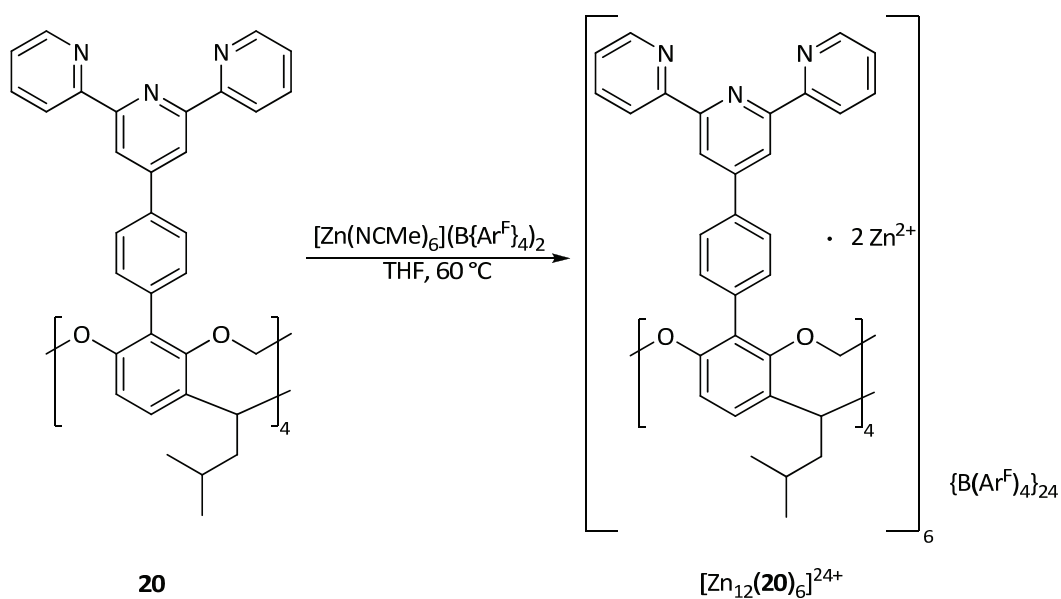


Abbildung 2.27a: Synthese einer hexameren Kapsel aus Terpyridin-funktionalisierten Cavitan den.

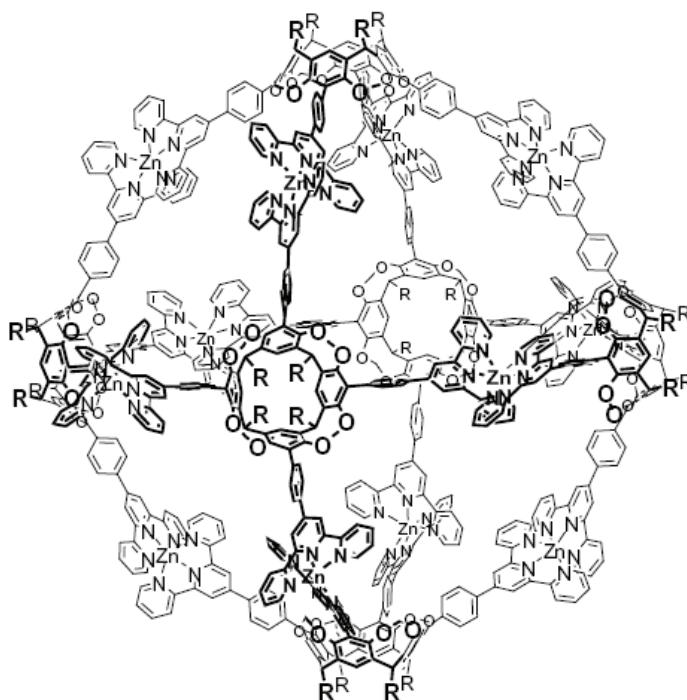
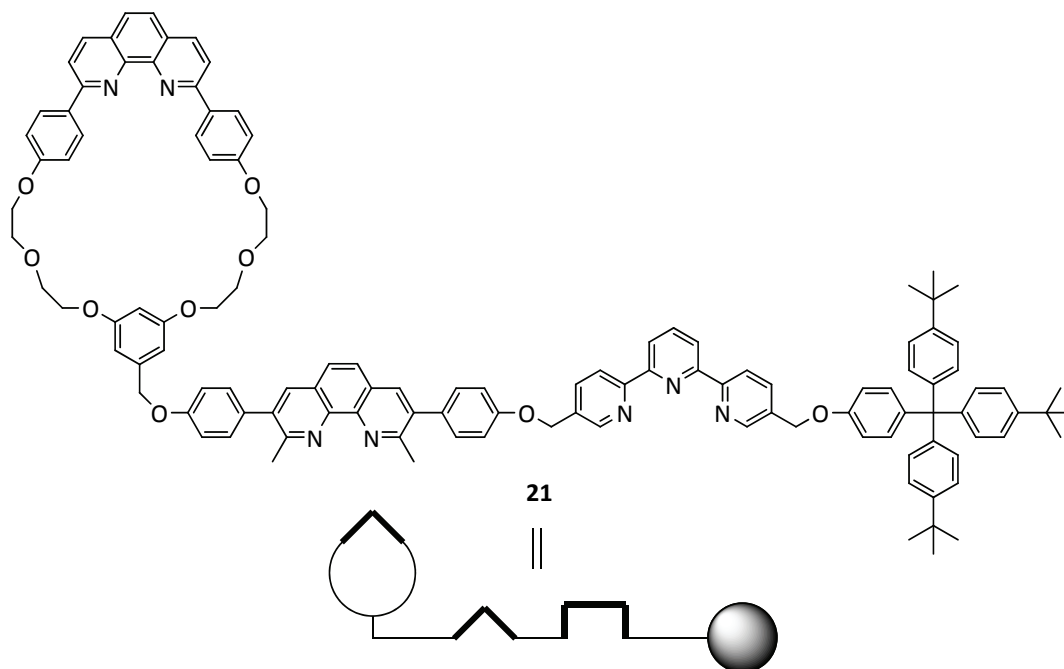


Abbildung 2.27b: Schematische räumliche Darstellung der Kapsel ( $R = -\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

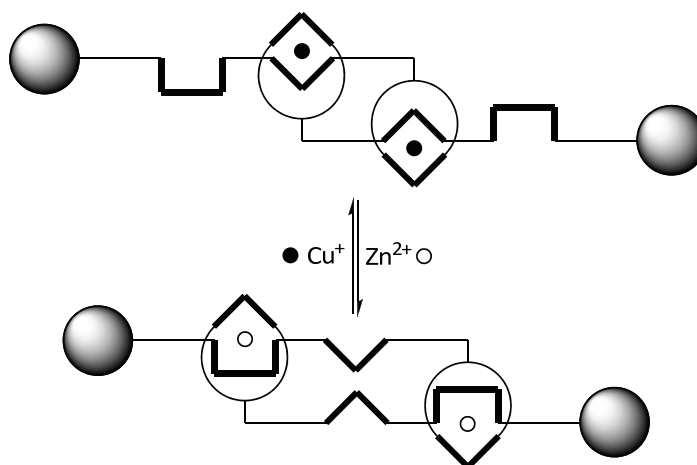
Untersuchungen zur Einführung organokatalytischer Einheiten in die Terpyridin-Einheiten werden zurzeit durchgeführt, um Templat- oder Mizell-Effekte der Kapsel für katalytisch ablaufende Synthesen zu nutzen.

Ein weiteres interessantes Beispiel für die Nutzung von Terpyridin-Einheiten in supramolekularen Gerüsten wurde von SAUVAGE *et al.* vorgestellt:



**Abbildung 2.28a:** Ein Terpyridin-Phenanthrolin-Hybrid (**21**).

Das in Abbildung 2.28a gezeigte Molekül **21** kann durch Selbstorganisation ein Bisrotaxan ausbilden, das durch Wahl des Übergangsmetalls (Kupfer(I) oder Zink(II)) einem „molekularen Muskel“ vergleichbar kontrahieren und relaxieren kann (schematische Darstellung in Abbildung 2.28b, oben ist die relaxierte Form abgebildet, unten die kontrahierte Form).<sup>[57]</sup>



**Abbildung 2.28b:** Schematische Darstellung des „molekularen Muskels“.

Ein Beispiel dafür, wie photoschaltbare Elemente mit Terpyridinen verknüpft werden können, zeigt die Arbeit von BENNISTON *et al.*, in der ein ditopisches Terpyridin über eine Spiropyran-Einheit verbrückt wurde (**22**, Abbildung 2.29):<sup>[58]</sup>

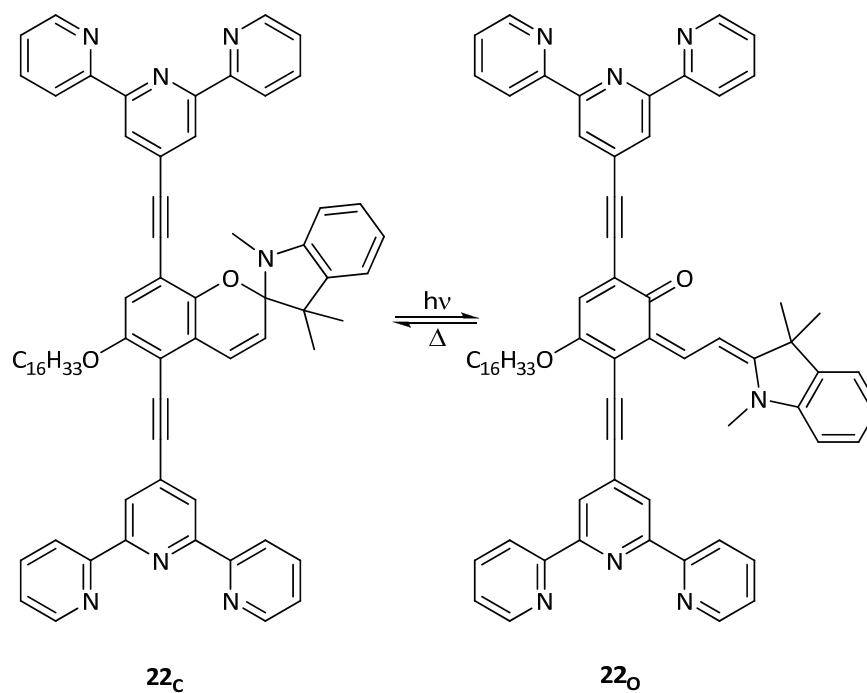


Abbildung 2.29: Ein Spiropyran-verbrücktes Bisterpyridin (**22**).

Die Spiropyran-Einheit wirkt in **22** als T-Kreuzungs-Relais, das in der offenen Form **22<sub>o</sub>** die Kommunikation der verbrückten Metallzentren inhibiert, indem die Merocyanin-Form des Spiropyrans als Akzeptor fungiert; die geschlossene Form **22<sub>c</sub>** ermöglicht die Übertragung der Photoenergie von einem Metallzentrum auf das andere.

## 2.3 Holographische Materialien

### 2.3.1 Einleitung

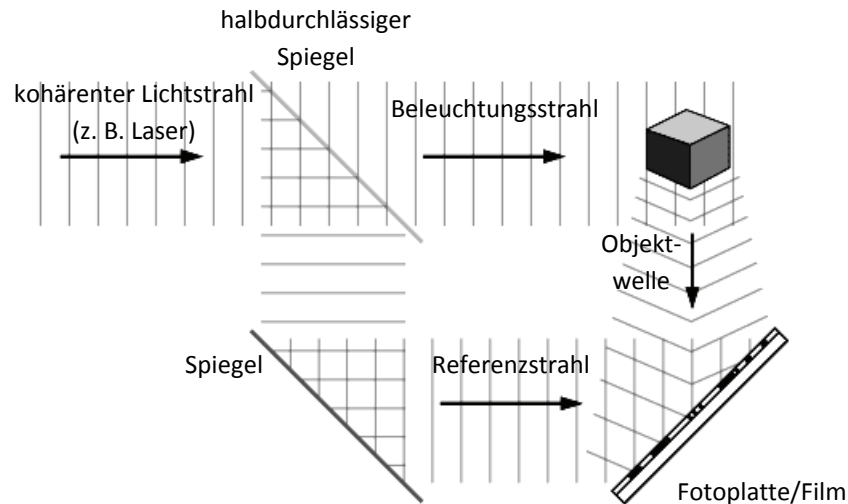
Der Begriff Holographie (griech. ὅλος (*holos*) = vollständig; γραφή (*grafi*) = *zeichnen*) beschreibt eine Technik, die es erlaubt, die Lichtstreuung an einem dreidimensionalen Objekt auf einem zweidimensionalen Medium aufzunehmen und später zu rekonstruieren, um ein Bild des Objektes relativ zum Aufnahmemedium herzustellen. Die Position und Orientierung des Bildes verändern sich dabei mit der Position des Betrachters, als wäre das aufgenommene Objekt tatsächlich vorhanden – hierdurch wirkt das *Hologramm* des Objektes dreidimensional.

Die der Holographie zugrunde liegende Technik wurde 1947 von dem ungarischen Physiker DENNIS GABOR entwickelt, für die er 1971 mit dem Physik-Nobelpreis geehrt wurde.<sup>[59]</sup> GABOR plante ursprünglich eine Verbesserung der Auflösung in der Elektronenmikroskopie (wo die Technik auch heute noch unter der Bezeichnung *Elektronenholographie* verwendet wird), mit der Entwicklung des Lasers 1960 durch MAIMAN<sup>[60]</sup> erlangte die Holographie jedoch auch im Bereich sichtbaren Lichts an Bedeutung.

Die ersten Hologramme dreidimensionaler Objekte wurden 1962 von DENISJUK<sup>[61]</sup> und LEITH *et al.*<sup>[62]</sup> hergestellt; ihnen sind die beiden hauptsächlich verwendeten Arten von Hologrammen zuzuordnen: Das DENISJUK-Hologramm ist ein *Reflexions-Hologramm*, das mit einer Weißlichtquelle auf der Seite des Betrachters angesehen werden kann; *Transmissions-Hologramme* nach der Art von LEITH *et al.* werden in ihrer ursprünglichen Form durch einen Laserstrahl von der dem Betrachter gegenüberliegenden Seite rekonstruiert. Spätere Entwicklungen von BENTON führten zum so genannten *Regenbogen-Transmissions-Hologramm*, welches die Betrachtung auch durch Weißlicht ermöglicht.<sup>[63]</sup> Diese *Regenbogen-Hologramme* werden heute als fälschungssichere Elemente in Kreditkarten und Ausweisen verwendet. Holographie wird weiterhin zunehmend in der Messtechnik und Datenspeicherung eingesetzt (vgl. hierzu Abschnitt 2.3.3).

### 2.3.2 Hologramme – Aufnahme und Rekonstruktion

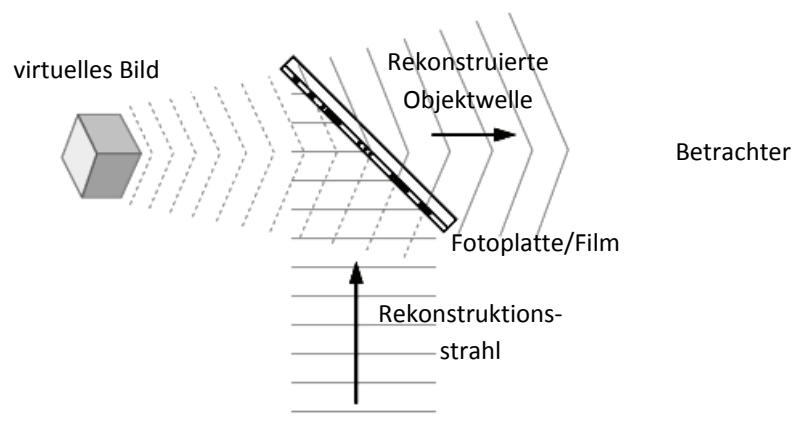
Die Aufnahme eines Hologramms ist vereinfacht in Abbildung 2.30 gezeigt.<sup>[64]</sup>



**Abbildung 2.30:** Vereinfachte Darstellung der Aufnahme eines Hologramms.

Ein kohärenter Lichtstrahl (zum Beispiel von einem Laser) wird an einem halbdurchlässigen Spiegel in Referenz- und Beleuchtungsstrahl geteilt. Der Beleuchtungsstrahl trifft auf das zu holographierende Objekt und wird an diesem gestreut. Trifft diese Objektwelle wieder mit dem Referenzstrahl zusammen, ergeben sich Interferenzmuster, die auf einer Fotoplatte aufgezeichnet werden können. Auf diese Weise werden die Streuungseigenschaften eines dreidimensionalen Objektes als zweidimensionales Muster abgebildet.

Die Rekonstruktion eines auf diese Weise hergestellten Hologramms ist in Abbildung 2.31 gezeigt.<sup>[64]</sup>



**Abbildung 2.31:** Vereinfachte Darstellung der Rekonstruktion eines Hologramms.

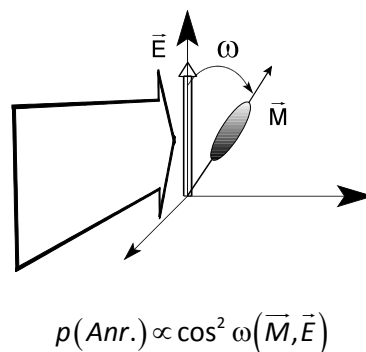
Durch die auf dem verwendeten Medium gespeicherten Interferenzinformationen entsteht für den Beobachter bei der Einstrahlung des Rekonstruktionsstrahls ein virtuelles Bild des Objektes, das dieselben Streuungseigenschaften zeigt wie das aufgezeichnete Objekt.

### 2.3.3 Holographische Speichermedien

Holographische Techniken erlauben nicht nur die Abbildung eines dreidimensionalen Bildes als zweidimensionales Interferenzmuster, sondern auch die Speicherung von Daten. Heutigen Speichermedien wie der *Digital Versatile Disc* (DVD) ist als obere Grenze der Speicherdichte die ABBEsche Auflösungsgrenze im Schreibblaser gesetzt. Der Vorteil holographischer Speichermedien liegt darin, dass nicht nur – wie in genannten herkömmlichen Speichermedien – die Oberfläche des Materials genutzt werden kann, sondern durch Interferenzmuster das gesamte Volumen. Die oberste Speichergrenze von Hologrammen liegt dabei zwar ebenfalls in der ABBESchen Auflösungsgrenze begründet, jedoch kann hier theoretisch je Würfel der Kantenlänge  $\lambda_{\text{Laser}}$  ein Bit gespeichert werden.

Für die holographische Speicherung von Daten werden Materialien benötigt, die Interferenzmuster des einfallenden Lichtes (Kombination aus Referenz- und Signal-Strahl) wiedergeben können. Hier werden *Amplitudenhologramme* von *Phasenhologrammen* unterschieden: Amplitudenhologramme ähneln klassischen Fotofilmen – die Absorption des Materials ist von der Intensität des einfallenden Lichtes abhängig. In Phasenhologrammen dagegen wird durch die Phase des einfallenden Lichtes der *Brechungsindex* des verwendeten Materials moduliert.

Eine neuartige Holographie-Methode, die sich ebenfalls zur Datenspeicherung, aber auch für Sicherheitssysteme eignet, ist die *Polarisationsholographie*: Hier wird die Photoorientierung von Chromophoren in polymeren Matrices (zum Beispiel PMMA) zur Erstellung von Hologrammen genutzt. Hierfür müssen die verwendeten Chromophore einen photoinduzierten Dichroismus aufweisen: Die Anregungswahrscheinlichkeit  $p(\text{Anr.})$  ist dann zum Winkel  $\omega$  zwischen dem Feldvektor  $\vec{E}$  des einfallenden linear polarisierten Lichtes und dem Dipolmoment  $\vec{M}$  des angeregten Moleküls proportional (Abbildung 2.32).<sup>[65]</sup>



**Abbildung 2.32:** Schematische Darstellung der Polarisationsholographie.

Verwendet man zusätzlich photochrome Moleküle, lassen sich wiederbeschreibbare Materialien für Polarisationshologramme erhalten.<sup>[65]</sup>

## 2.4 Bisheriger Kenntnisstand

### 2.4.1 Anthracen-funktionalisierte Liganden

Heteroaromatische Chelatliganden wie 2,2'-Bipyridin (**18**) oder 2,2':6',2''-Terpyridin (**19**) sind bisher nur selten mit Anthracen-Derivaten verknüpft worden. Meist diente Anthracen dabei nicht als photochrome Einheit, die durch die [4+4]-Cycloaddition die Geometrie der Liganden beeinflussen sollte. CAMPAGNA *et al.* verknüpften zum Beispiel ein 2,2':6',2''-Terpyridin über ein 9,10-difunktionalisiertes Anthracen mit einem Diaza-Kronenether (**23**, Abbildung 2.33) für pH-abhängige Lumineszenz-Untersuchungen.<sup>[66]</sup>

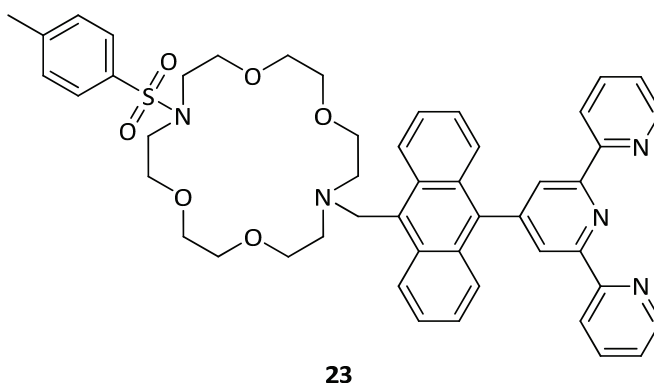


Abbildung 2.33: Ein Anthracen-verbrücktes Diazakronenether-Terpyridin (**23**).

Eine andere Funktion kommt der Anthracen-Einheit zu, die von LEHN *et al.* an 4,6-Bis-(2,2'-bipyridin-6-yl)pyrimidin angebunden wurde: Der hieraus erhaltene zweikernige Ruthenium(II)-Komplex **24** zeigt eine parallele Orientierung der Terpyridin-Liganden (Abbildung 2.34), in dem nichtfunktionalisierten Analogon kommt es zu einer Verzerrung der Geometrie.<sup>[67]</sup>

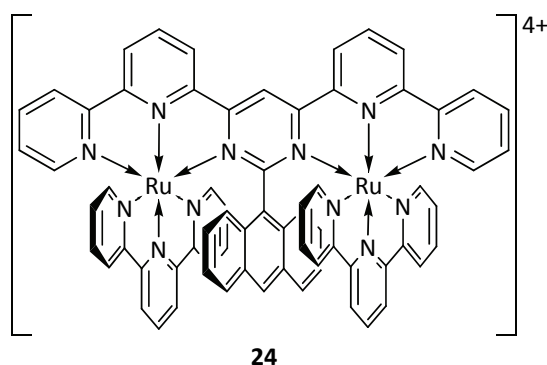
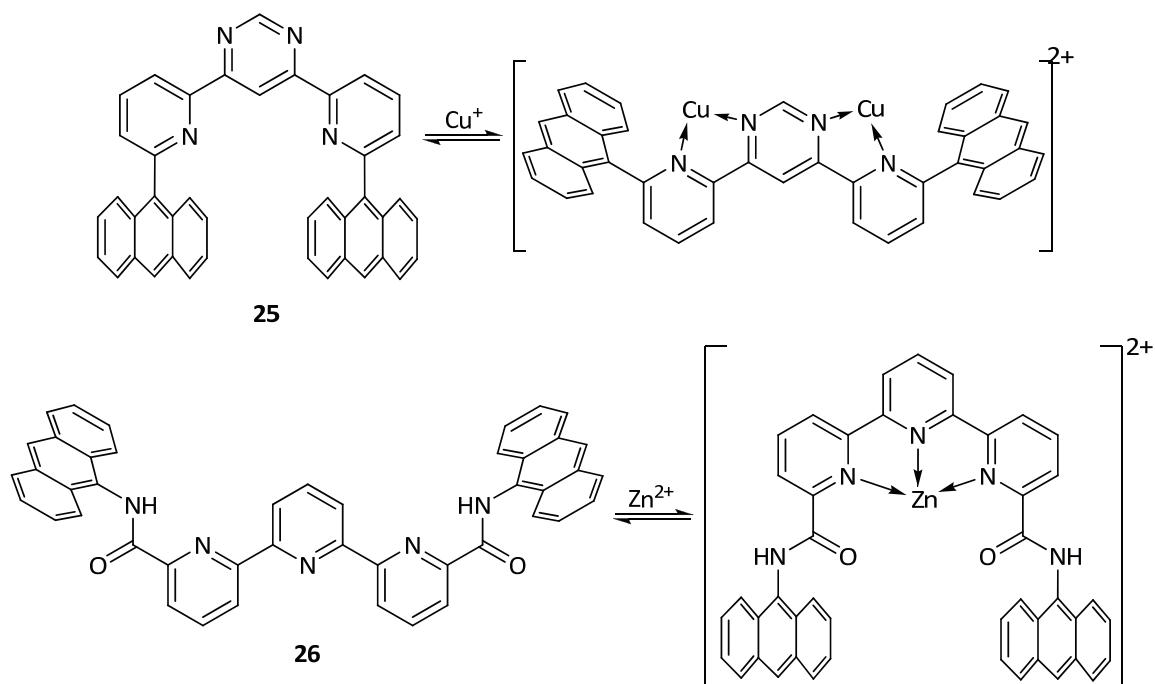


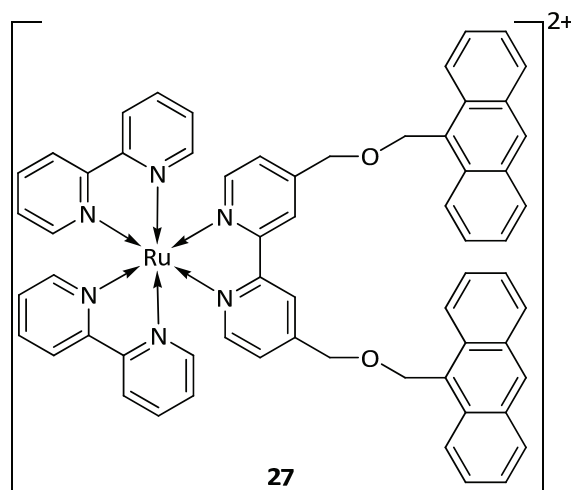
Abbildung 2.34: Anthracen als Spacer in einem binuklearen Ruthenium(II)-Komplex (**24**).

Zwei weitere Systeme, die ebenfalls von LEHN *et al.* publiziert wurden, sind das 4,6-Bis(pyrid-2-yl)pyrimidin **25** und das eng verwandte zweifach Anthracen-funktionalisierte Terpyridin **26** (Abbildung 2.35), an denen Übergangsmetallkontrollierte Konformationsänderungen und Interkalationsphänomene untersucht wurden.<sup>[68]</sup>



**Abbildung 2.35:** Übergangsmetallkontrollierte Konformationsänderungen.

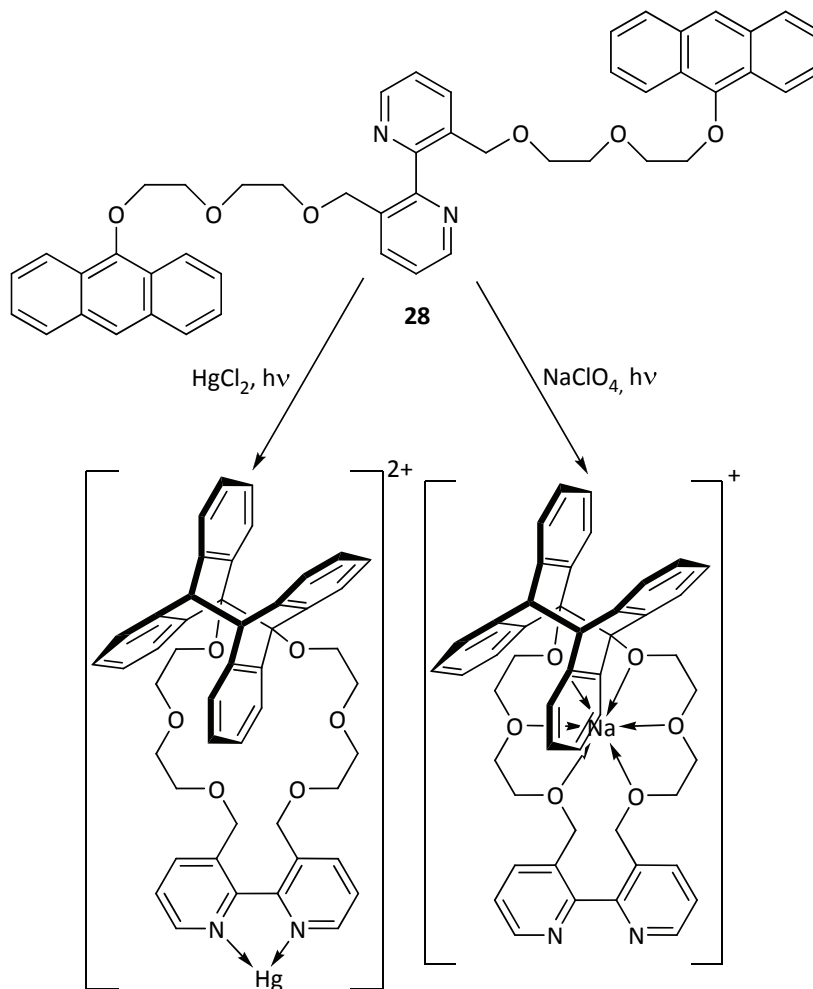
Während im Pyrimidin-Derivat **25** die Anthracen-Einheiten direkt an die äußeren Pyridin-Ringe angebunden sind und damit für eine Dimerisierung zu weit auseinander liegen, sollte das Terpyridin **26** aus sterischer Hinsicht durchaus Cycloadditionsreaktionen eingehen können. Es sind jedoch an beiden Systemen keine Untersuchungen zur Photodimerisierung bekannt. An 2,2'-Bipyridinen wurden zwei Derivatisierungen mit Anthracen-Einheiten durchgeführt. So untersuchten OTSUKI *et al.* einen Ruthenium(II)-2,2'-Bipyridin-Komplex (**27**), der Anthracen als Sensibilisator für photo-physikalische Prozesse trägt (Abbildung 2.36).<sup>[69]</sup>



**Abbildung 2.36:** Ein Anthracen-funktionalisierter Ru(II)-bipy-Komplex (**27**).



Untersuchungen zur Photodimerisierung wurden hier nicht durchgeführt. Die einzige bekannte Untersuchung der [4+4]-Cycloaddition von Anthracen-Einheiten in einem heteroaromatischen Chelatliganden wurde von DESVERGNE *et al.* veröffentlicht. Das 2,2'-Bipyridin-Derivat **28** zeigt eine deutlich höhere Quantenausbeute bei der Photodimerisierung in Gegenwart von Quecksilber(II)- oder Natrium-Ionen (Abbildung 2.37).<sup>[70]</sup>

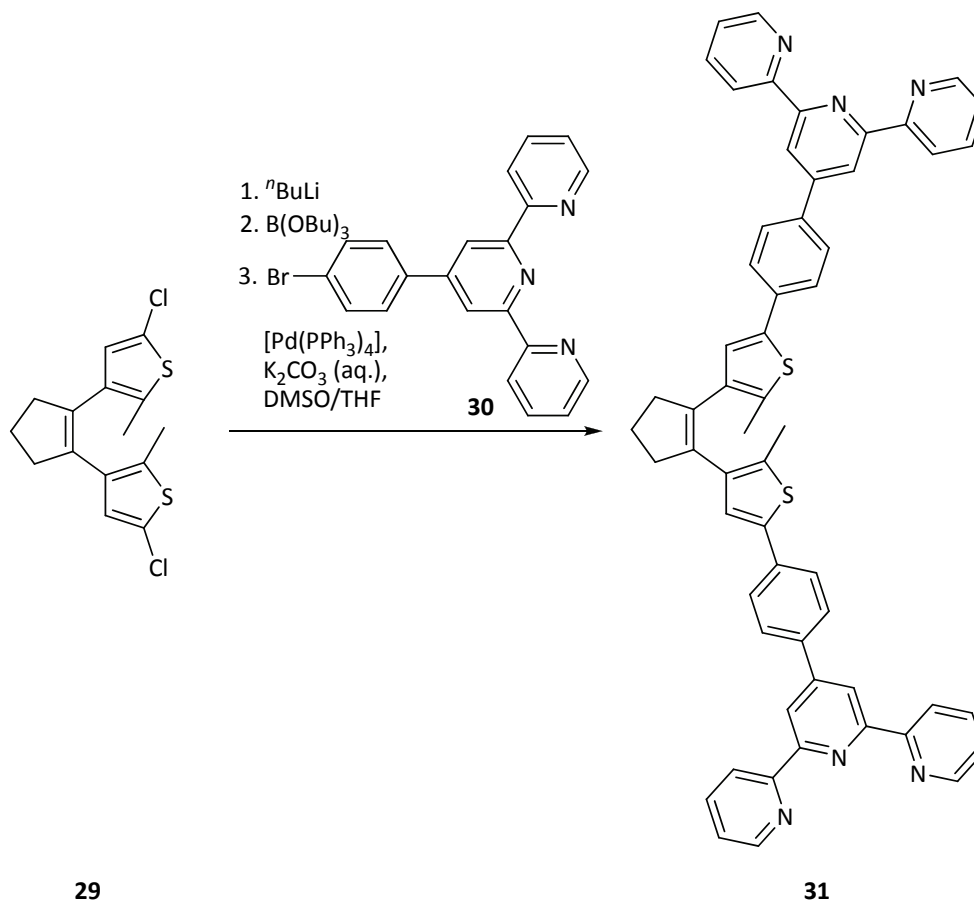


**Abbildung 2.37:** Templateffekt von  $\text{Hg}^{2+}$ - und  $\text{Na}^+$ -Ionen auf die Photodimerisierung in **28**.

Die Koordination der 2,2'-Bipyridin-Einheit an Quecksilber(II) sowie die Kronenether-ähnliche Koordination des Natrium-Ions durch die Ether-Sauerstoffatome bewirken die für die [4+4]-Cycloaddition der Anthracen-Einheiten notwendige räumliche Annäherung. Die zugesetzten Ionen wirken auf diese Weise als Templat für die günstigste Konformation.

## 2.4.2 Diarylethen-funktionalisierte Liganden

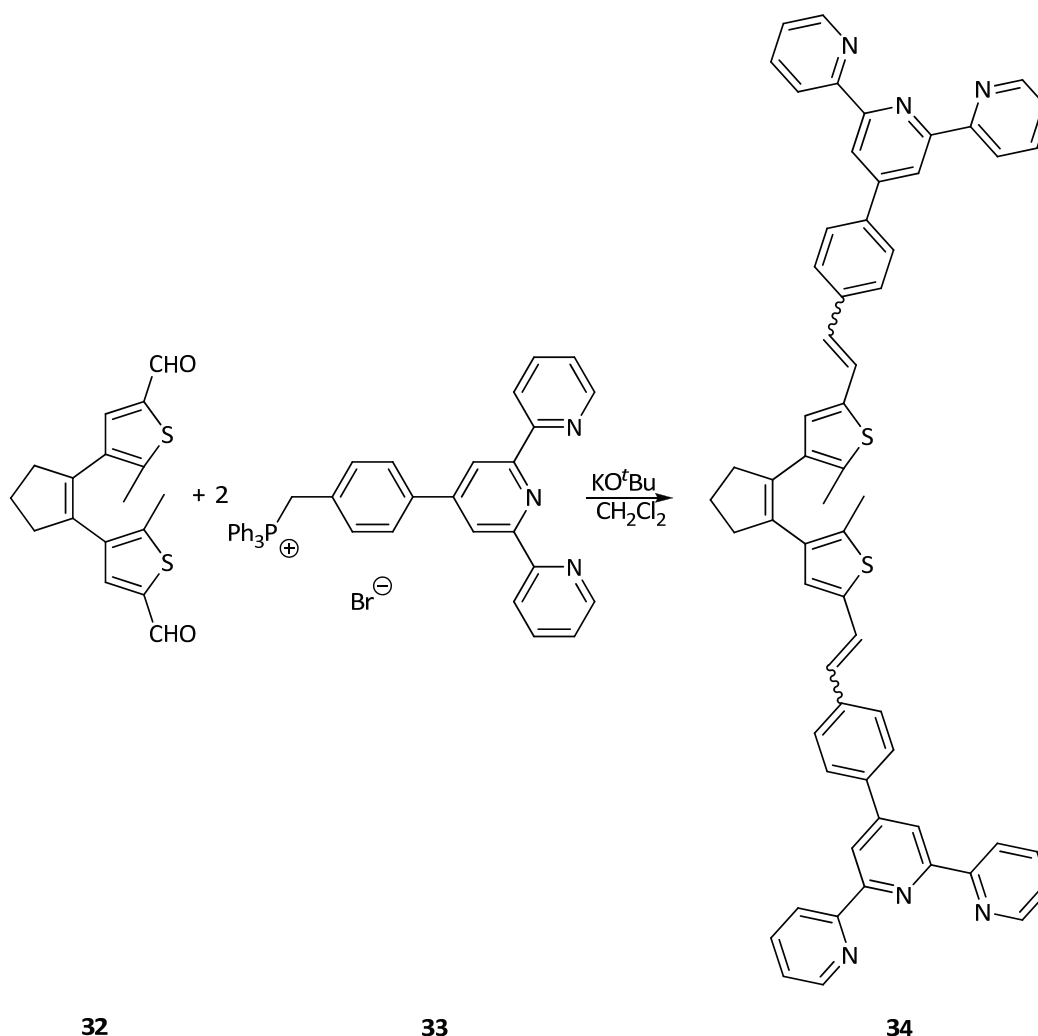
Die Verknüpfung von Terpyridin-Gerüsten mit Diarylethenen ist 2007 gleich zwei Arbeitsgruppen gelungen: Sowohl ABRUÑA *et al.*<sup>[71]</sup> als auch GUO *et al.*<sup>[72]</sup> berichteten von der Anbindung zweier Terpyridine an nichtfluorierte Bis(thiophenyl)cyclopenten-Schalter. ABRUÑA *et al.* verknüpften 1,2-Bis-(5-chlor-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-en (**29**) mit 4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**30**) über eine SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplung, indem sie *in situ* ein Bis(boronsäure)-Derivat des Schalters **29** erzeugten und dieses unter Palladium-Katalyse mit dem bromierten Terpyridin **30** umsetzten (Abbildung 2.38).<sup>[71]</sup>



**Abbildung 2.38:** Synthese eines Bis(terpyridyl)diarylethens (**31**) durch SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung.

Der erhaltene ditopische Photoschalter **31** zeigt im freien Zustand das erwartete photochrome Verhalten, auch in Gegenwart von Cobalt(II)-Ionen bleibt die Photochromie bestehen. Ruthenium(II)-, Osmium(II)- sowie Eisen(II)-Komplexe dagegen zeigen *keine* Photochromie. Es wird vermutet, dass die MLCT-Übergänge der Komplexe (vgl. Abschnitt 2.2.3) für eine Löschung des angeregten Singulett-Zustandes des Photoschalters verantwortlich sind.<sup>[71]</sup>

Eine andere Syntheseroute wurde von Guo *et al.* gewählt: Der vom Dichlor-Photoschalter **29** abgeleitete Dialdehyd **32** reagiert unter WITTIG-Bedingungen mit einem Terpyridyl-Phosphoniumsalz (**33**) zum Ethylen-verbrückten Schalter **34** (Abbildung 2.39).<sup>[72]</sup>



**Abbildung 2.39:** Synthese eines Bis(terpyridyl)diarylethens (**34**) durch WITTIG-Reaktion.

Auch hier konnte am freien Liganden die erwartete Photochromie beobachtet werden. Untersuchungen zur Photochromie in Gegenwart von Metall-Ionen wurden mit **34** jedoch nicht durchgeführt – die Photoisomere **34<sub>o</sub>** und **34<sub>c</sub>** wurden erst *nach* Bestrahlung mit verschiedenen Ionen umgesetzt. In Gegenwart von Zink(II) wurde dabei eine signifikante Verschiebung des Emissionsmaximums der Fluoreszenz beobachtet.<sup>[72]</sup>

Beide gezeigten Systeme sind potentielle Bausteine supramolekularer Architekturen, Untersuchungen hierzu wurden jedoch bisher nicht durchgeführt. Im Vergleich zu Perfluorocyclopenten-Schaltern weisen die Schalter **31** und **34** eine etwas geringere Ermüdungsresistenz auf, ein weiterer Nachteil des Schalters **34** sind die im Molekül vorhandenen Doppelbindungen, die ihrerseits unter Bestrahlung *cis-trans*-Isomerisierungsreaktionen eingehen können. Die Synthese Terpyridin-funktionalisierter Perfluorocyclopenten-Schalter erscheint daher sinnvoll, um den Aufbau hochgradig ermüdungsresistenter Aggregate zu ermöglichen (vgl. Abschnitt 3.3.3)

Ein weiteres Beispiel für die Verknüpfung von *N*-heteroaromatischen Liganden mit Diarylethen-Schaltern ist das von WAM *et al.* beschriebene 1,10-Phenanthrolin-Derivat **37** (Abbildung 2.40).<sup>[73]</sup>

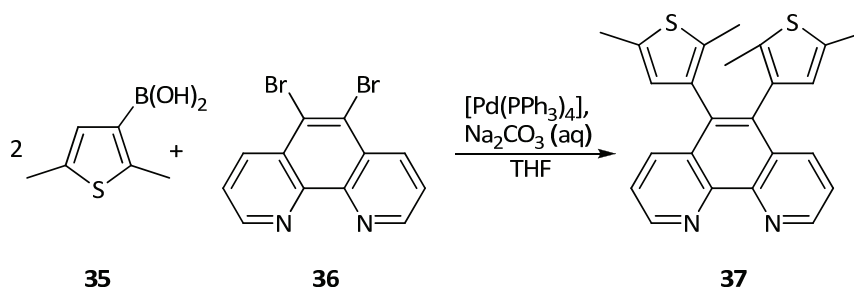


Abbildung 2.40: Synthese eines 1,10-Phenanthrolin-Diarylethens (**37**).

Die Photochromie des freien Liganden ändert sich auch nicht in der Koordinationssphäre von Rhenium(I) in  $[\text{Re}(\mathbf{37})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  (**38**, Abbildung 2.41 a)<sup>[73]</sup> oder im Zink(II)-Komplex  $[\text{Zn}(\mathbf{37})(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$  (**39**, Abbildung 2.41 b):<sup>[74]</sup>

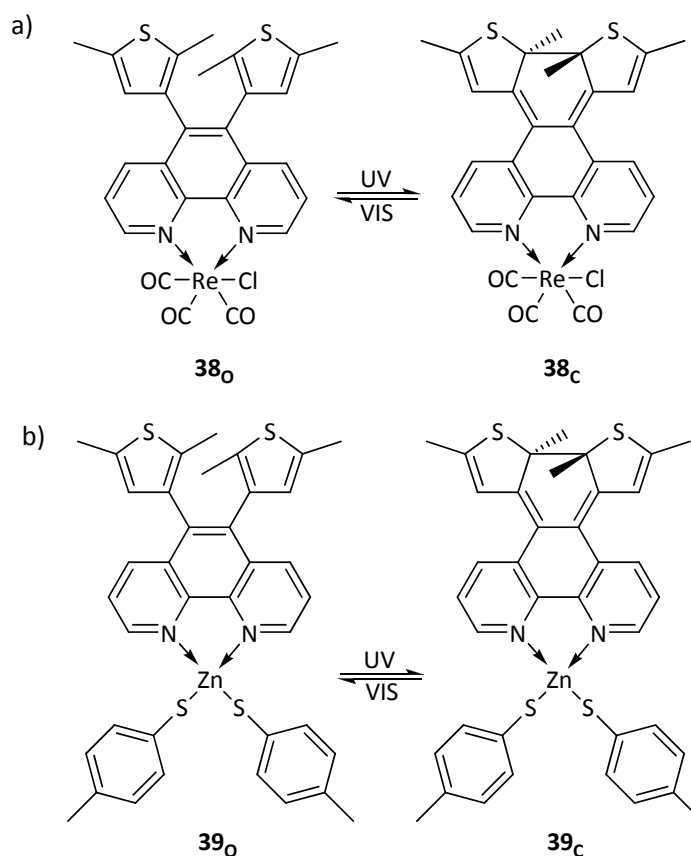
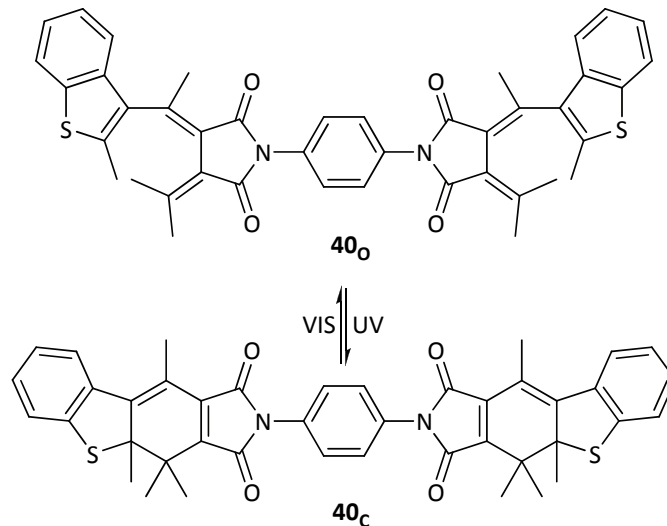


Abbildung 2.41: Photochrome Komplexe des 1,10-Phenanthrolin-Schalters **37**.

Offensichtlich kommt es bei einer Koordination über die Ethen-Einheit eines Diarylethen-Schalters (im Gegensatz zu den in Abbildungen 2.38 und 2.39 gezeigten Koordinationsmöglichkeiten über die Aryl-Einheiten) *nicht* zu einer Inhibition der Photocyclisierung – an Ruthenium- oder Eisen-Zentren sind hierzu bisher jedoch keine Untersuchungen durchgeführt worden.

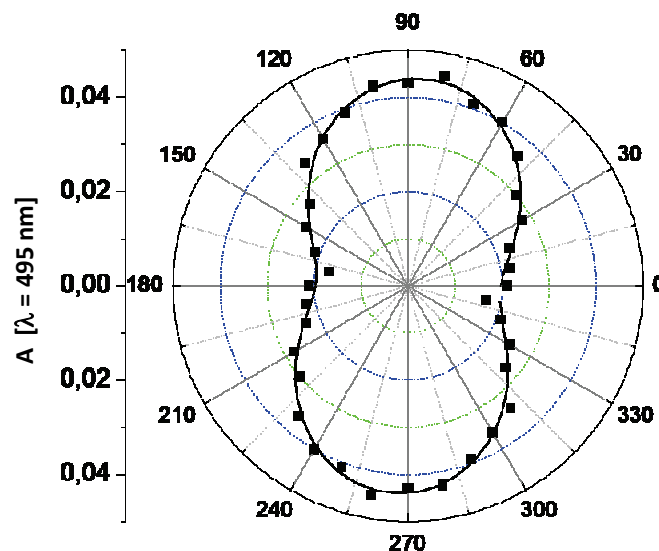
### 2.4.3 Photochrome Systeme zur Polarisationsholographie

Erste Untersuchungen zur photoinduzierten Anisotropie photochromer Moleküle in Polymer-Matrices sind bereits am *Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung* Potsdam im Arbeitskreis von STUMPE *et al.* durchgeführt worden. Das in Abbildung 2.42 gezeigte Bisfulgimid **40** wurde hierzu in PMMA immobilisiert.<sup>[65]</sup>



**Abbildung 2.42:** Ein Bisfulgimid (**40**), das auf seine Eignung für Polarisationsholographie untersucht wurde.

Bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht wurden deutliche Anzeichen auf Photoorientierung und Anisotropie des Fulgimids **40** beobachtet (Abbildung 2.43). Aufgetragen ist dabei die Absorption von **40<sub>c</sub>** ( $\lambda = 495 \text{ nm}$ ) gegen den Winkel des linear polarisierten Lichtes.<sup>[65]</sup>



**Abbildung 2.42:** Winkelabhängigkeit der Absorption von **40<sub>c</sub>** in PMMA-Matrix.

Die Verwendung von photochromen Spezies als Träger polarisationsholographischer Informationen scheint also möglich.

*Man reist nicht um anzukommen, sondern um zu reisen.*

JOHANN WOLFGANG VON GOETHE (1749-1832)

### 3 ZIELSETZUNG

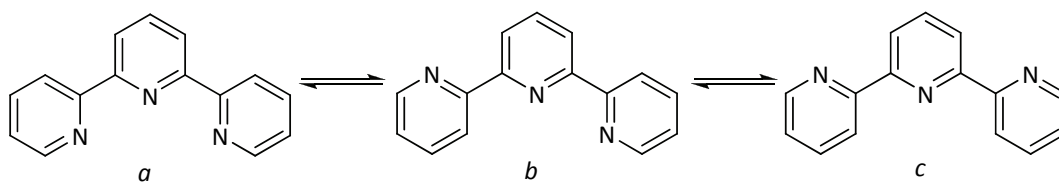
#### 3.1 Einleitung

Im Rahmen der vorliegenden Forschungsarbeit soll die synthetische Verknüpfung photochromer Einheiten mit möglichen Bausteinen supramolekularer Aggregate im Vordergrund stehen. Im Wesentlichen soll untersucht werden, ob 2,2':6',2''-Terpyridin-Liganden an Anthracen- (Abschnitt 3.2) oder Diarylethen-Photoschalter (Abschnitt 3.3) angebunden werden können, um auf diese Weise lichtinduziert die sterische und elektronische Situation der Liganden zu beeinflussen. Nach der Synthese der Zielsysteme sollen zunächst Untersuchungen zur Photochromie durchgeführt werden, um hiervon ausgehend den Einfluss von Übergangsmetall-Ionen auf die Photoreaktionen zu studieren.

Weiterhin sollen Diarylethene aufgrund ihrer hohen Stabilität und der Ermüdungsresistenz ihrer Photoreaktionen für die Verwendung in polymeren Matrices nutzbar gemacht werden. Hierzu zählen Untersuchungen zur lichtinduzierten Anisotropie immobilisierter Photoschalter, die in Kooperation mit dem Arbeitskreis von STUMPE Materialien für polarisationsholographische Anwendungen liefern sollen (Abschnitt 3.4). Im Vordergrund steht auch hier zunächst die Synthese geeigneter Precursoren, bevor Untersuchungen zur Photochromie und zur Einbindung in die Zielsysteme durchgeführt werden sollen.

### 3.2 Anthracen-funktionalisierte Terpyridine

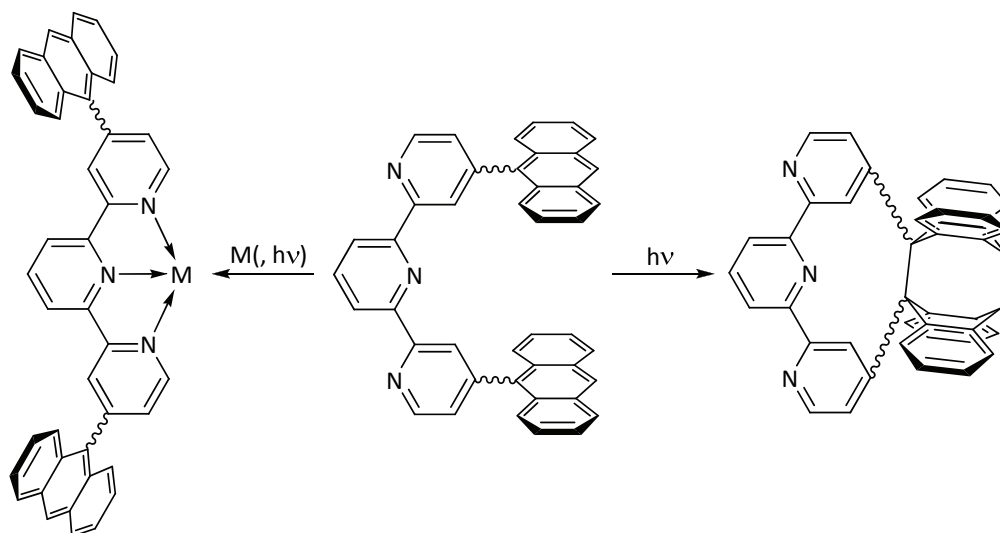
Eine zentrale Eigenschaft von Bipyridin- und Terpyridin-Derivaten, die DESVERGNE<sup>[70]</sup> und LEHN<sup>[68]</sup> in ihren Arbeiten nutzen, ist die freie Drehbarkeit der Pyridyl-Ringe (Abbildung 3.1 am Beispiel des Terpyridins):



**Abbildung 3.1:** Freie Drehbarkeit der äußeren Pyridin-Einheiten im Terpyridin.

Konformation *a* zeigt mit drei Koordinationsstellen die höchste Affinität zu Übergangsmetall-Ionen, Konformation *b* ähnelt einem substituierten Bipyridin, während Konformation *c* nicht als Chelat-Ligand fungieren kann. Ein Forschungsanreiz besteht darin, diese Konformation *c* durch geeignete Anbindung und anschließende Dimerisierung von Anthracen-Derivaten zu fixieren – dieses stünde im Gegensatz zum von DESVERGNE *et al.* vorgestellten Templat-Effekt, den koordinierte Ionen auf das Bipyridin-Derivat **28** ausüben (vgl. hierzu auch Abschnitt 2.4.1, Abbildung 2.37).<sup>[70]</sup> Analog wäre eine Inhibition der [4+4]-Cycloaddition durch Zusatz geeigneter Übergangsmetall-Ionen denkbar.

Aus Schema 3.1 wird ersichtlich, dass sich die 4- und 4''-Positionen des Terpyridin-Grundkörpers für Funktionalisierungen mit Anthracen-Derivaten besonders eignen. Abbildung 3.2 zeigt die mögliche Fixierung der Konformation *c* und die Inhibition der Photodimerisierung durch Metall-Ionen:



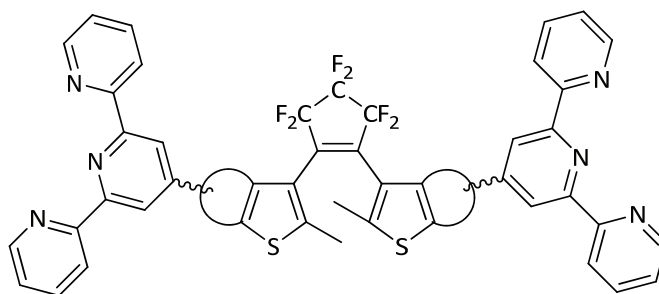
**Schema 3.2:** Verhalten eines möglichen Zielmoleküls – schematische Darstellung.

Eine direkte Anbindung der Anthracen-Systeme erscheint wenig sinnvoll, da der räumliche Abstand zwischen den photochromen Einheiten zu groß wäre, um eine effektive Überlappung der beteiligten Molekülorbitale zu erreichen; daher muss mit Spacer-Einheiten gearbeitet werden, um den Anthracen-Einheiten die nötigen räumlichen Freiheitsgrade zu schaffen.

### 3.3 Diarylethen-funktionalisierte Terpyridine

Die in Abschnitt 2.4.2 gezeigten Terpyridyl-Diarylethene **31**<sup>[71]</sup> und **34**<sup>[72]</sup> sind zwar interessante Bausteine für metallverbrückte supramolekulare Gerüste, die Anwendungsmöglichkeiten hochmolekularer Aggregate (zum Beispiel als Speicher- oder Photovoltaik-Elemente) sind jedoch aus mehreren Gründen begrenzt: Der zentrale Cyclopentenring beider ditopischer Liganden ist für eine – im Vergleich zu den perfluorierten Analoga – geringere Ermüdungsresistenz verantwortlich (die aber immer noch deutlich höher ist als in anderen gängigen photochromen Systemen!); weiterhin liegen die Absorptionsmaxima der offenen und geschlossenen Formen dichter zusammen als in elektronenziehend substituierten Ethenen – zum Beispiel Diarylperfluorocyclopenten und Derivaten.<sup>[25]</sup>

Ein Ziel dieser Forschungsarbeit ist daher, einen synthetischen Zugang zu Terpyridyl-Diarylethenen auf Perfluorocyclopenten-Basis zu schaffen (Abbildung 3.3):



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung eines Zielmoleküls.

Die synthetisch denkbaren Möglichkeiten sind mannigfaltig (vgl. hierzu auch Abschnitt 2.2.2): Zum Beispiel können Kondensationen vom KRÖHNKE-Typ direkt an geeigneten Diarylethen-Vorstufen durchgeführt werden. Auch die Einführung von Terpyridin-Einheiten durch Kreuzkupplungsreaktionen (vom SUZUKI-MIYAUURA- oder SONOGASHIRA-HAGIHARA-Typ) ist denkbar.

Im Anschluss an die Synthese der zweifach Terpyridin-funktionalisierten Diarylethene soll die Photochromie der Systeme untersucht werden: Zunächst sollen die Eigenschaften der freien Liganden in Bestrahlungsexperimenten studiert werden, um im hieran Anschluss den Einfluss verschiedener Übergangsmetallionen zu untersuchen.

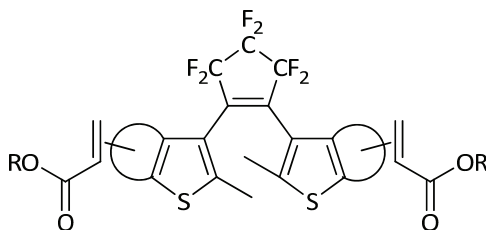


### 3.4 Diarylethene für die Polarisationsholographie

Wie in den Abschnitten 2.3.3 und 2.4.3 erläutert, sind holographische Materialien interessante Systeme für die Erforschung neuartiger Speichermedien und Sicherheitselemente. Die Polarisationsholographie nimmt hier eine Sonderstellung ein, da sie nicht nur – wie die klassische Holographie – kohärentes Licht für die Aufnahme und Rekonstruktion von Hologrammen verwendet, sondern *linear polarisiertes* Licht, was beispielsweise für die Fälschung von holographischen Sicherheitselementen auf Ausweisen, Schlüsseln und Kreditkarten eine zusätzliche Hürde bedeuten würde.

Für die Herstellung wiederbeschreibbarer holographischer Materialien eignen sich photochrome Systeme besonders, da die Photoisomere durch Licht unterschiedlicher Wellenlänge adressiert werden können. Erste Versuche zur Photoorientierung – die für die Verwendung in polarisationsholographischen Materialien notwendig ist (vgl. Abschnitt 2.3.3) – von Fulgimiden in PMMA-Matrices wurden bereits durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.4.3). Ein entscheidender Nachteil, den Fulgimide oder die verwandten Fulgide für die Holographie aufweisen, sind Abbaureaktionen, die bei längerer Bestrahlung stattfinden. Zudem sind nur wenige Vertreter dieser Stoffklassen *rein* P-Typ photochrom (vgl. hierzu auch Abschnitt 2.1.1); thermische Rückreaktionen sind damit nicht vollständig ausgeschlossen, was eine Nutzung als Speichermedium oder Sicherheitselement nur bedingt ermöglicht.

Ein Ziel dieser Arbeit ist daher, fluorierte Diarylethene für die Immobilisation in polymeren Matrices zu synthetisieren; im Idealfall sollen die photochromen Einheiten sogar durch Copolymerisation direkt in die Polymere eingebunden werden – in Abbildung 3.4 ist schematisch ein geeignetes Diarylethen gezeigt, das sich zur Copolymerisation mit Methylmethacrylat ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})-\text{CO}_2\text{Me}$ ) eignen sollte:



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung eines Bisacrylsäure-Diarylethens.

Eine kovalente Einbindung in die polymere Matrix würde eine stärkere Immobilisation und damit vermutlich eine Erhöhung der lichtinduzierten optischen Anisotropie bedeuten.

Neben der Synthese geeigneter Diarylethene steht auch die Photochromie der Bausteine in Lösung im Blickpunkt der Forschungsarbeit, bevor schließlich Untersuchungen zur Photoorientierung in PMMA-Matrices in Kooperation mit dem Arbeitskreis von STUMPE am *Fraunhofer Institut für Polymerforschung* in Potsdam durchgeführt werden sollen.

*Wonder... and not any expectation of advantage from its discoveries, is the first principle which prompts mankind to the study of Philosophy, of that science which pretends to lay open the concealed connections that unite the various appearances of nature.*

ADAM SMITH (1723-1790),  
schottischer Philosoph und Begründer der Volkswirtschaftslehre

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 4.1 Anthracen-funktionalisierte Terpyridine

#### 4.1.1 Synthese der Bausteine

##### 4.1.1.1 Terpyridin-Vorstufen

Aufgrund der heterogenen Verteilung des  $\pi$ -Elektronensystems in Heteroaromaten wie Pyridin und höheren Analoga gestalten sich gezielte Einfach- und Mehrfachfunktionalisierungen nicht immer leicht. Terpyridine, die an den äußeren Pyridin-Einheiten ausschließlich und symmetrisch in 4- und 4''-Position funktionalisiert sind, sind selten: Neben den Methyl-<sup>[46, 75]</sup> und Chlor-Derivaten<sup>[76]</sup> sind Bis(tributylstannyl)- und die daraus zugänglichen Dibrom- und Diiod-Terpyridine bekannt.<sup>[77]</sup>

Eine Synthesestrategie zu symmetrischen 4,4''-difunktionellen Terpyridin Systemen, die zusätzlich einfache Anbindungsmöglichkeiten für Anthracen-Derivate bieten, wurde von NEWKOME *et al.* entwickelt (Abbildung 4.1).<sup>[78]</sup>

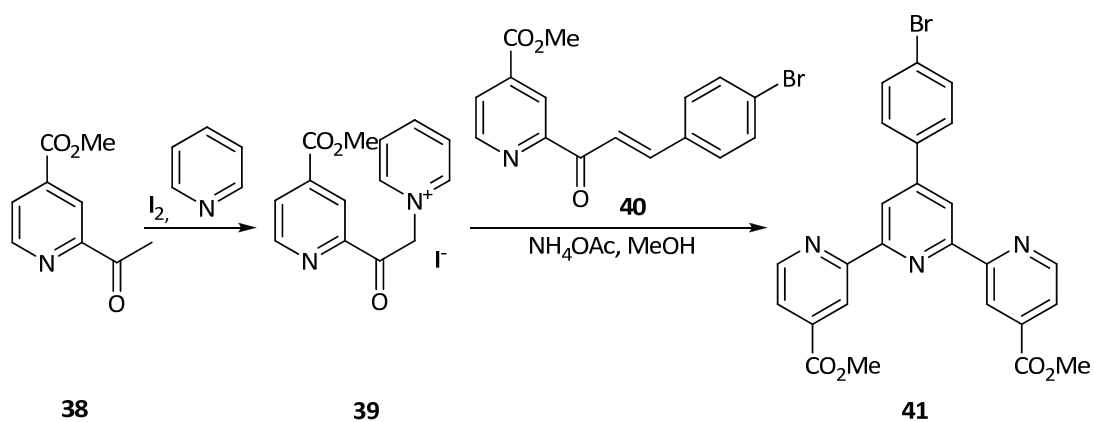


Abbildung 4.1: Synthese eines Terpyridin-4,4''-carboxylats (**41**).

Der für die Einführung der Esterfunktion benötigte 2-Acetylisonicotinsäuremethylester (**38**) kann aus kommerziell erhältlichem Methylisonicotinat (**42**)<sup>[79]</sup> nach einer Vorschrift von ISHIHARA *et al.* synthetisiert werden (Abbildung 4.2):<sup>[80]</sup>

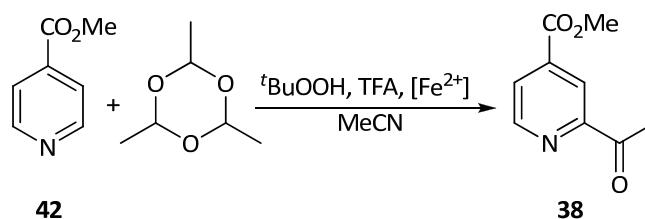


Abbildung 4.2: Synthese von 2-Acetylisonicotinsäuremethylester (**38**).

Das 2-Acetylpyridin-Derivat **38** konnte nach Destillation im Hochvakuum in einer zufrieden stellenden Ausbeute von 63 % erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[79, 80]</sup>

Für die KRÖHNKE-Kondensation zum symmetrisch funktionalisierten Terpyridin wurde die Ein-Topf-Variante in Methanol, in Gegenwart von wässriger Ammoniak-Lösung und Natriumhydroxid, gewählt.<sup>[43]</sup> Der Vorteil dieser Reaktionsführung liegt in der gleichzeitig durchführbaren Verseifung der Esterfunktionen, so dass nach saurer Aufarbeitung direkt die gewünschte Dicarbonsäure entsteht. Als Aldehyd-Komponente wurde statt des in Abbildung 4.1 gezeigten *p*-Brombenzaldehyd-Derivates **40** *p*-*tert*-Butylbenzaldehyd (**43**) verwendet. Dieser Substituent wurde aus zwei Gründen gewählt: Einerseits soll durch die Alkylgruppe die Löslichkeit der entstehenden Terpyridine in organischen Lösungsmitteln erhöht werden, andererseits besitzt die *tert*-Butylgruppe einen höheren sterischen Anspruch als ein Brom-Substituent, so dass unerwünschte Photoreaktionen der noch einzuführenden Anthracen-Einheiten mit dem Phenylring in 4'-Position erschwert werden. Abbildung 4.3 zeigt die Synthese der 4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4,4''-dicarbonsäure (**44**).

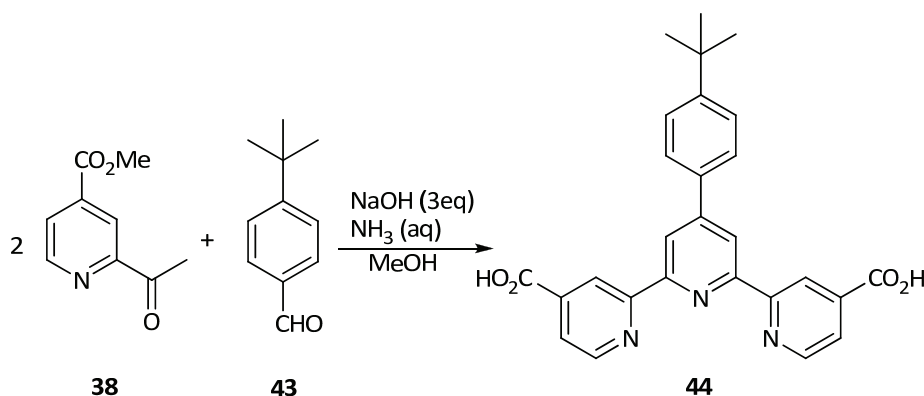
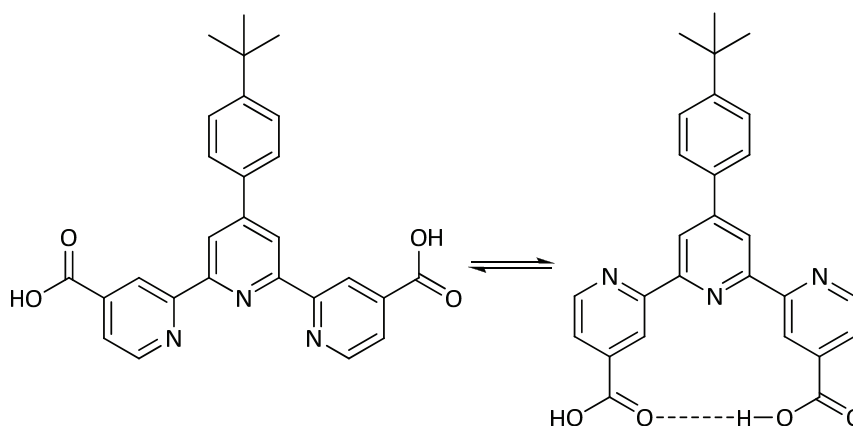


Abbildung 4.3: Synthese der Terpyridin-4,4''-dicarbonsäure **44**.

Nach zwanzigstündigem Erhitzen der Reaktionsmischung unter Rückfluss entsteht zunächst das Dinatriumsalz der Säure, welches in Methanol unlöslich ist und abfiltriert werden kann. Das Salz löst sich unter Erhitzen in Wasser und das Produkt kann durch langsame Zugabe konzentrierter Salzsäure quantitativ ausgefällt werden. Das gewünschte Terpyridin **44** wird in geringer Ausbeute (24 %) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten, der mit Ausnahme von DMSO und Dichlormethan in keinem gängigen organischen Lösungsmittel löslich ist.

4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4,4''-dicarbonsäure (**44**) wurde durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch massenspektrometrische Untersuchungen (EI-MS und Massenfeinbestimmung) charakterisiert. Die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind denen des von NEWKOME synthetisierten Diesters **41** weitgehend ähnlich.<sup>[78]</sup> Lediglich die Verschiebungen der Protonen am mittleren Pyridin-Ring weichen mit  $\delta = 8.72$  ppm (im Gegensatz dazu  $\delta_{3',5'} = 9.18$  ppm im Diester **41**) gering ab. Diese Abweichung kann als Indiz dafür gewertet werden, dass sich die Orientierung der terminalen Pyridin-Einheiten der Disäure **44** in Lösung von der Orientierung der terminalen Pyridin-Ringe im Diester **41** unterscheidet. Möglicherweise kommt es durch die freien Carboxylgruppen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die das Rotationsgleichgewicht auf die Seite der Konformation *c* (vgl. hierzu Abschnitt 3.2, Abbildung 3.1) verschiebt (Abbildung 4.4):

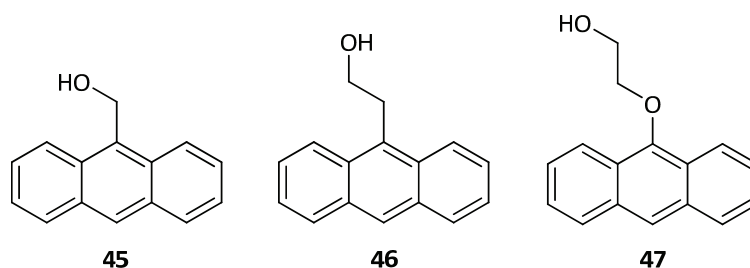


**Abbildung 4.4:** Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen im Terpyridin **44**.

Mit der Terpyridin-Dicarbonsäure **44** konnte eine geeignete Vorstufe für die Anbindung photo-schaltbarer Einheiten erhalten werden.

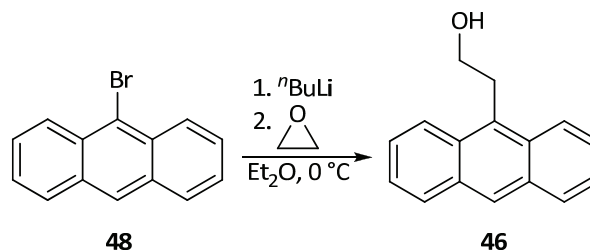
## 4.1.1.2 Anthracen-Alkohole

Ausgehend von der zwei Carboxylfunktionen tragenden Terpyridin-Vorstufe bieten sich für die Anthracen-Vorstufen zwei funktionelle Gruppen an: Einerseits können Anthryl-Alkohole für die Darstellung eines Terpyridin-Diesters genutzt werden, andererseits auch Amino-Derivate für die Synthese der analogen Säureamide. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die erste Variante gewählt – drei Anthracen-9-yl-Alkohole mit unterschiedlichen Kettenlängen sollten zur Synthese der Zielmoleküle verwendet werden (Abbildung 4.5):



**Abbildung 4.5:** Anthracen-9-yl-Alkohole zur Synthese der Terpyridin-Diester.

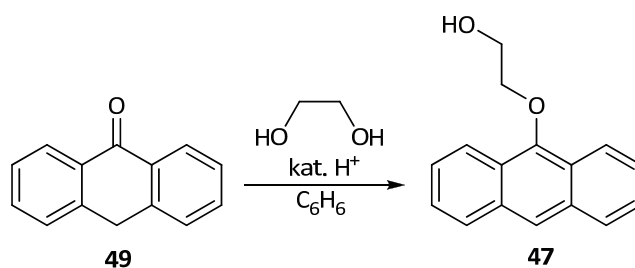
Während Anthracen-9-ylmethanol (**45**) kommerziell erhältlich ist<sup>[81]</sup>, sind 2-(Anthracen-9-yl)ethanol (**46**) und 2-(Anthracen-9-yloxy)ethanol (**47**) synthetisch leicht zugänglich: Nach einer Vorschrift von BECKER *et al.* lässt sich 2-(Anthracen-9-yl)ethanol (**46**) durch Lithiierung von 9-Bromanthracen (**48**) und anschließende Umsetzung mit Ethylenoxid in hoher Ausbeute darstellen (Abbildung 4.6):<sup>[82]</sup>



**Abbildung 4.6:** Synthese von 2-(Anthracen-9-yl)ethanol (**46**).

Nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie erhält man das gewünschte Produkt in Form eines gelben Feststoffes, der durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert werden kann.<sup>[82]</sup>

Noch bequemer zugänglich ist das Ethylenglykol-Derivat, 2-(Anthracen-9-yloxy)ethanol (**47**). Dieses lässt sich nach einer Vorschrift von PIRKLE *et al.* unter Säurekatalyse aus Ethylenglykol und Anthron (**49**) synthetisieren (Abbildung 4.7).<sup>[83]</sup>



**Abbildung 4.7:** Synthese von 2-(Anthracen-9-yloxy)ethanol (**47**).

Der gewünschte Alkohol wird in moderaten Ausbeuten als gelber Feststoff erhalten, dessen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten mit den in der Literatur angegebenen übereinstimmen.<sup>[83]</sup>

## 4.1.2 Synthese der Zielmoleküle

Die Veresterung der Terpyridin-Dicarbonsäure **44** mit den Anthracen-9-ylalkoholen **45**, **46** und **47** kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden: Neben der klassischen säurekatalysierten Veresterung bieten sich auch noch Zugangswege über das Carbonsäurechlorid oder über aktivierte Zwischenstufen, so genannte Aktivester, an.

Von einer durch Mineralsäuren katalysierten Umsetzung der Dicarbonsäure **44** wurde abgesehen, da die aromatischen Stickstoffatome neben ihrer LEWIS-Basizität, die für die Funktion als  $\sigma$ -Donorligand von erheblicher Bedeutung ist, auch BRÖNSTED-Basizität aufweisen, die eine Veresterung unter derart sauren Bedingungen negativ beeinflussen können. Aus diesem Grund wurde zunächst eine Veresterung über das Carbonsäurechlorid **50** als Intermediat untersucht. Bei Umsetzung der Dicarbonsäure **44** mit einem Überschuss Thionylchlorid entsteht das Dichlorid **50** (Abbildung 4.8):

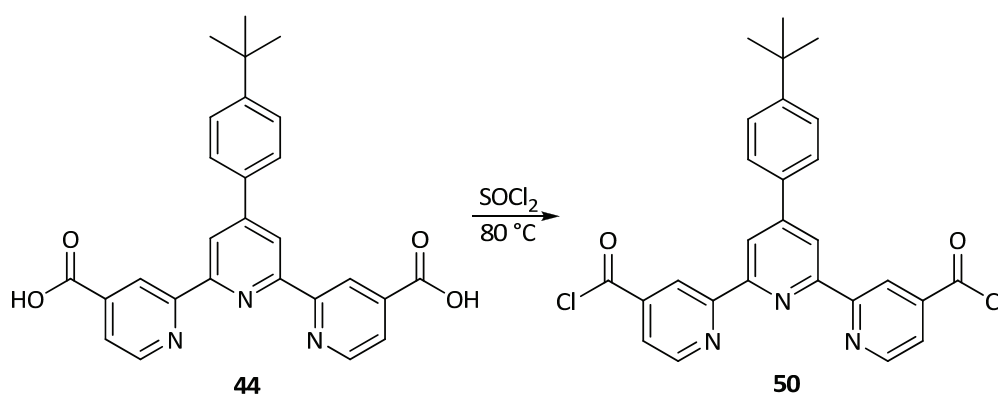


Abbildung 4.8: Synthese des Dicarbonsäuredichlorids **50**.

Nach gründlicher Destillation des überschüssigen Thionylchlorids wurde ein brauner Feststoff erhalten, der aufgrund seiner Empfindlichkeit gegenüber (Luft-)Feuchtigkeit ohne vorherige Analytik für die Folgereaktion eingesetzt wurde. Dazu wurde das Carbonsäurechlorid **50** in Dichlormethan vorgelegt und in Gegenwart von Triethylamin mit einem fünffachen Überschuss an Anthracen-9-ylmethanol (**45**), ebenfalls in Dichlormethan gelöst, versetzt (Abbildung 4.9):

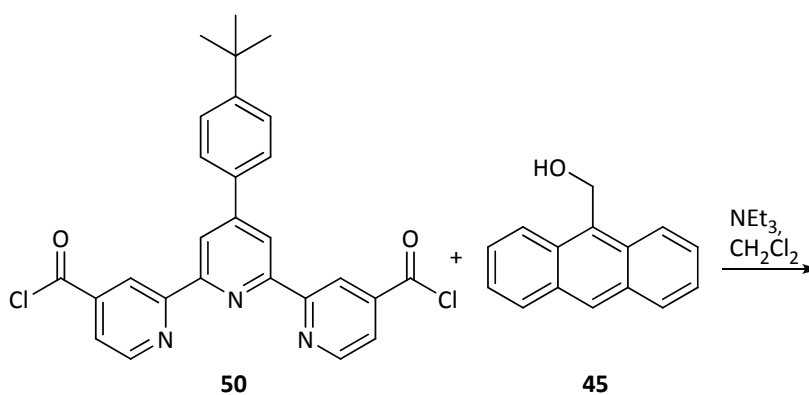
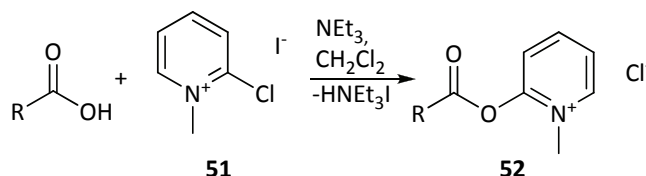


Abbildung 4.9: Versuch zur Darstellung eines Bis(anthracen-9-yl)methylesters.

Im Anschluss an die wässrige Aufarbeitung der Reaktionsmischung findet sich jedoch nicht das gewünschte Produkt, lediglich das Anthracen-9-ylmethanol (**45**) lässt sich nachweisen. Vermutlich beeinflusst der bei der Reaktion zum Carbonsäurechlorid freiwerdende Chlorwasserstoff die Reaktion in negativer Weise.

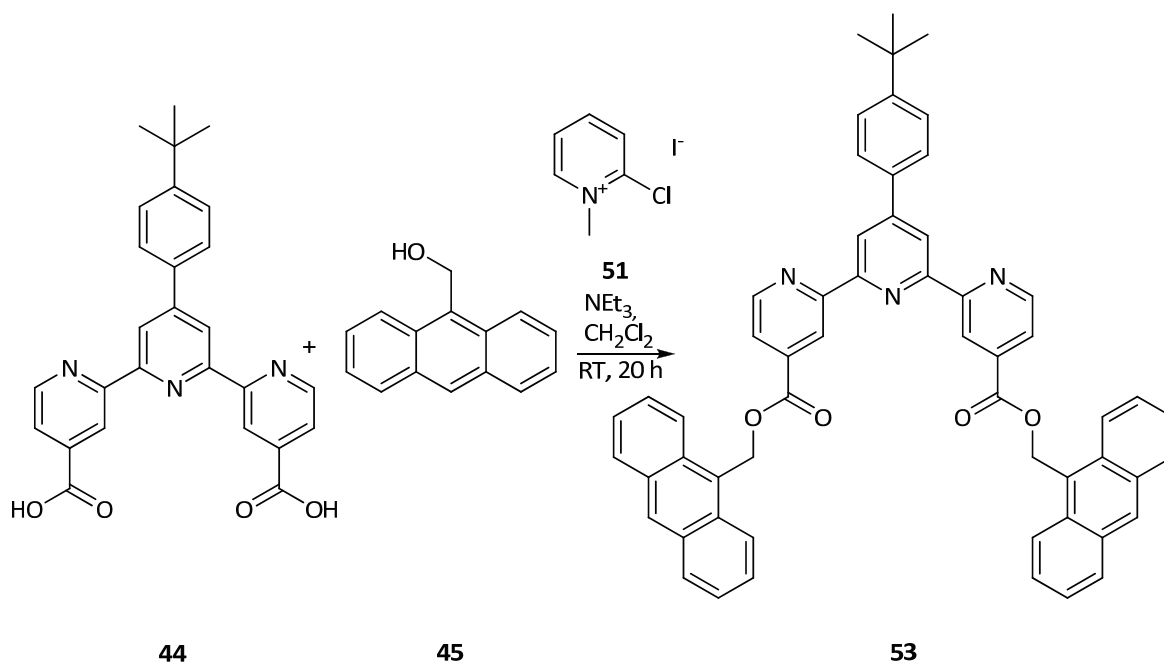
Eine unter basischen Bedingungen ablaufende Carbonsäureaktivierung mittels eines Aktivesters ist die so genannte MUKAIYAMA-Variante: In Gegenwart von Triethylamin reagiert 2-Chlor-*N*-methylpyridiniumiodid (**51**) mit organischen Säuren zu dem Pyridinium-Aktivester **52** (Abbildung 4.10):<sup>[84]</sup>



**Abbildung 4.10:** Carbonsäure-Aktivierung nach MUKAIYAMA.

In Gegenwart eines geeigneten Alkohols oder Amins reagiert der Aktivester direkt weiter zum entsprechenden Ester oder Amid.

Bei Umsetzung der Terpyridincarbonsäure **44** mit 2.5 Äquivalenten Anthracen-9-ylmethanol (**45**) in Gegenwart des MUKAIYAMA-Reagenzes und Triethylamin wurde der gewünschte Ester **53** gebildet (Abbildung 4.11):



**Abbildung 4.11:** Synthese des Bis(anthracen-9-yl)methylesters **53**.

Das Zielmolekül **53** lässt sich nach wässriger Aufarbeitung und anschließender Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (Laufmittel: Chloroform) in moderater Ausbeute von 50 % als gelber Feststoff erhalten.



Der Diester **53** wurde  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch sowie durch ESI-Massenspektrometrie und Massenfeybestimmung charakterisiert. In Abbildung 4.12 sind Ausschnitte des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **53** (in  $\text{THF-d}_8$ ) mit Zuordnung der Signale gezeigt:

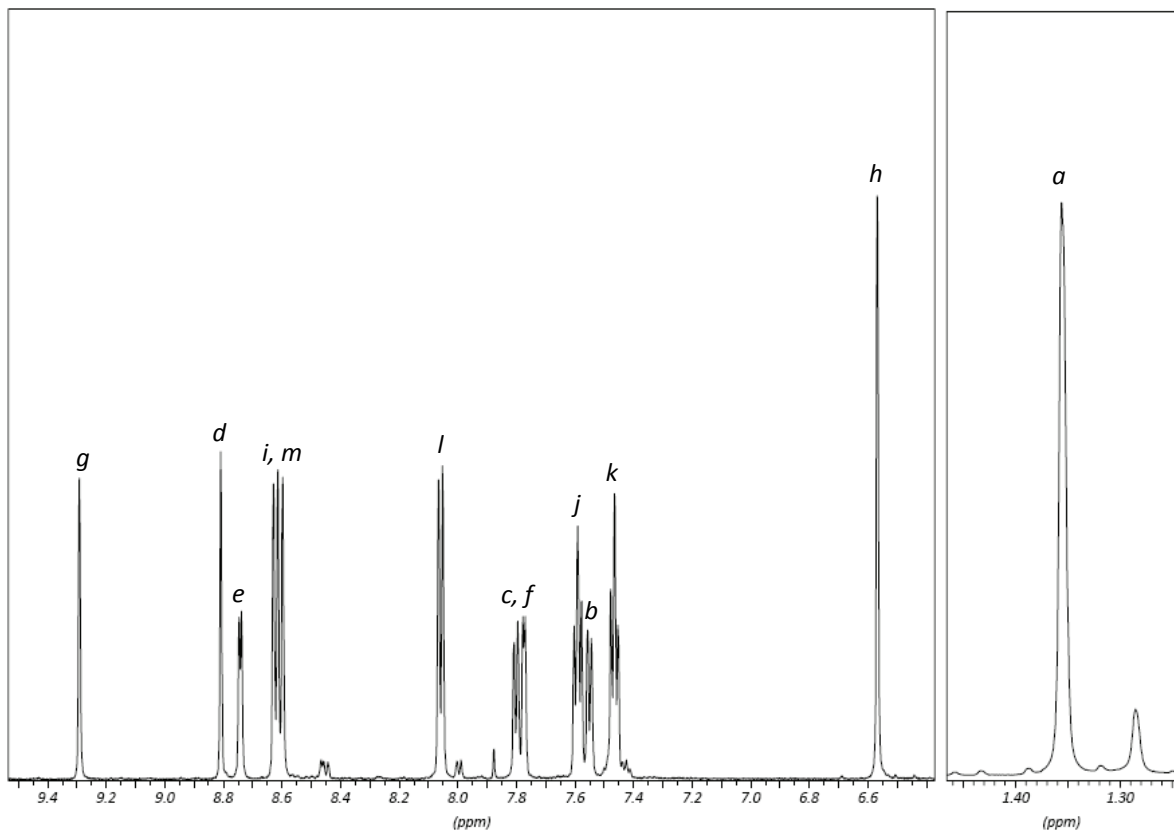
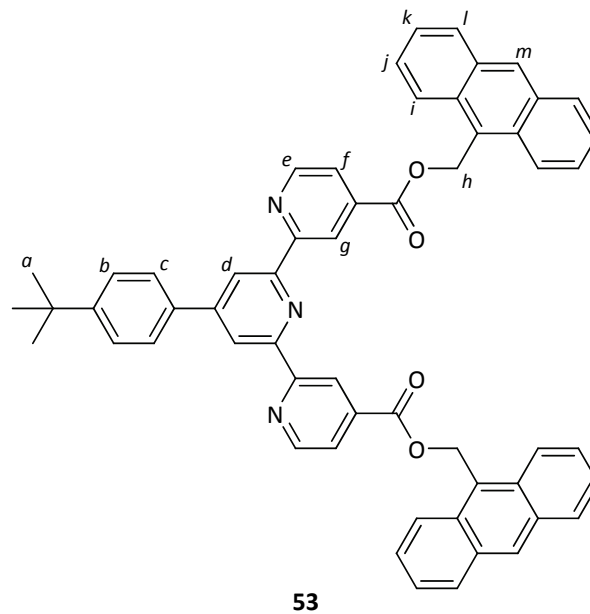
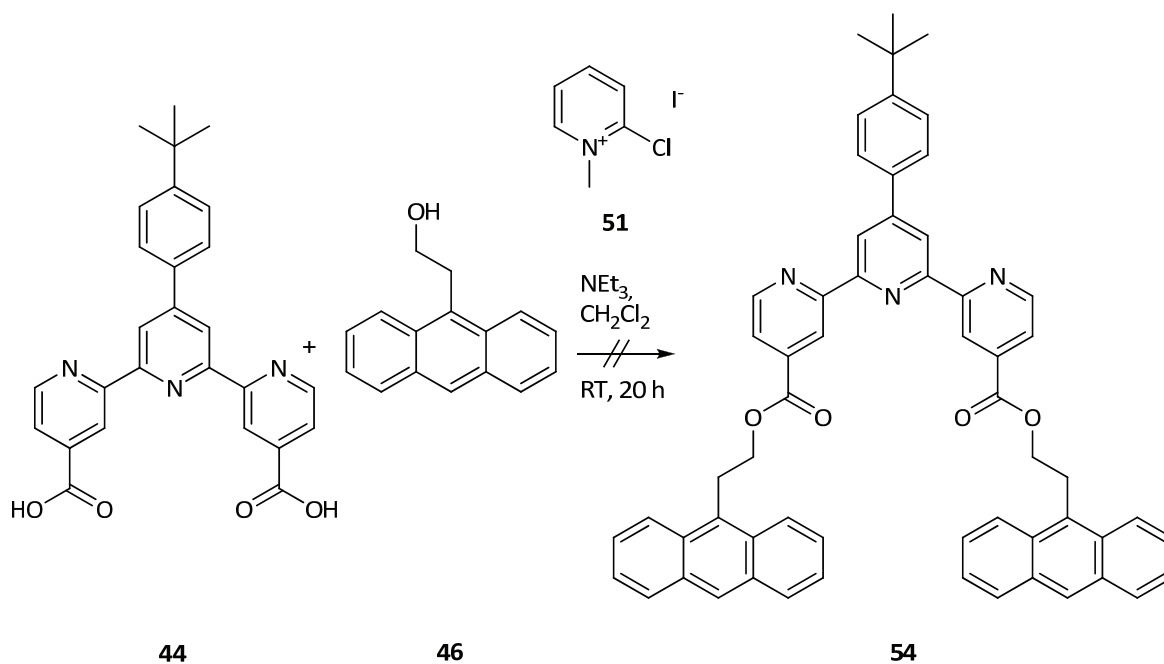


Abbildung 4.12: Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **53**.

Die beschriebene Syntheseroute wurde im Anschluss auch für die Umsetzung der Terpyridincarbonsäure **44** mit den längeren Anthracen-9-ylalkoholen **46** und **47** gewählt (Abbildungen 4.13 und 4.14):



**Abbildung 4.13:** Versuch zur Synthese des Diesters **54**.

Im Falle des 2-(Anthracen-9-yl)ethanols (**46**) kann das gewünschte Produkt **54** nicht erhalten werden. Nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie lässt sich lediglich das Edukt **46** isolieren.

Die Synthese des Bis((2-Anthracen-9-yl)ethyl)carbonsäureesters **55** läuft wiederum erfolgreich ab (Abbildung 4.14):

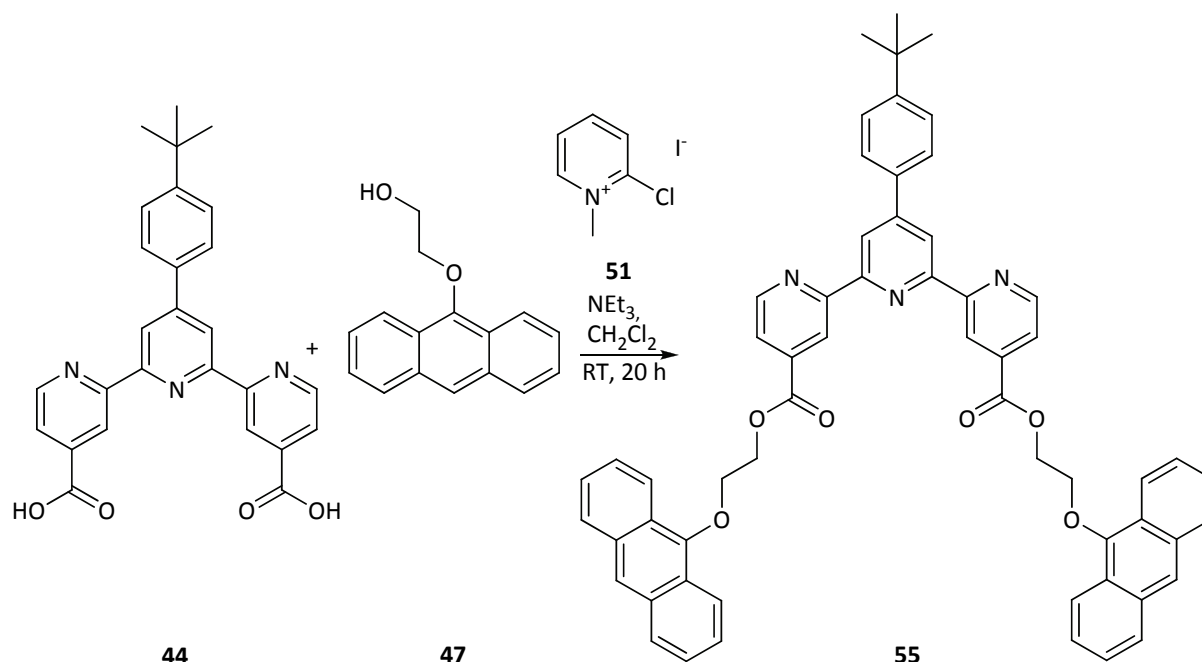
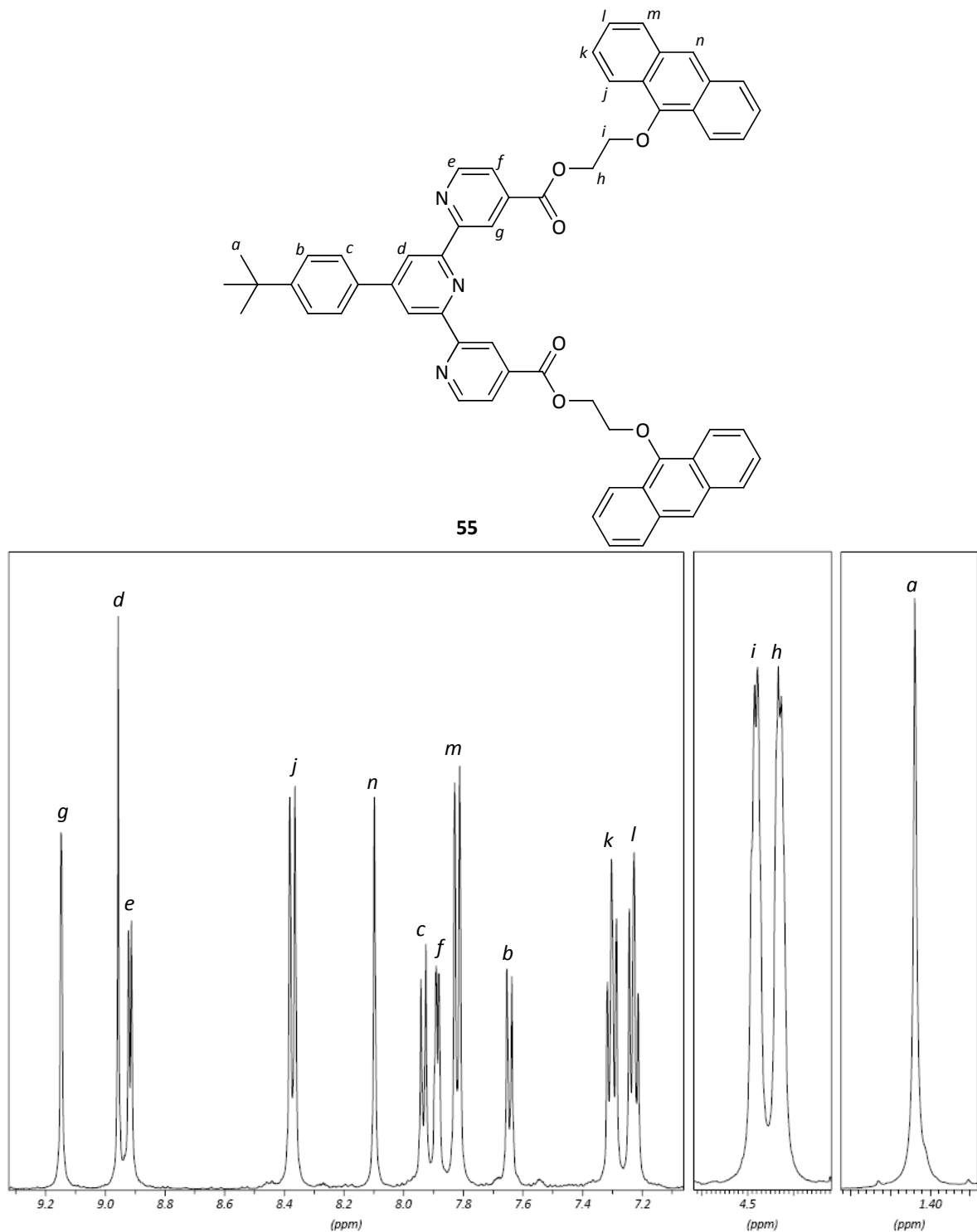


Abbildung 4.14: Synthese des Diesters **55**.

Nach der Aufarbeitung, die analog zur Reinigung des Bis(anthracen-9-yl)esters **53** durchgeführt wurde, ließ sich das gewünschte Molekül in einer guten Ausbeute von 75 % als gelber Feststoff erhalten.

Die Charakterisierung von **55** erfolgte über  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie und Massenfnebestimmung. In Abbildung 4.15 sind Ausschnitte des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **55** (in  $\text{THF-d}_8$ ) mit Zuordnung der Signale gezeigt:



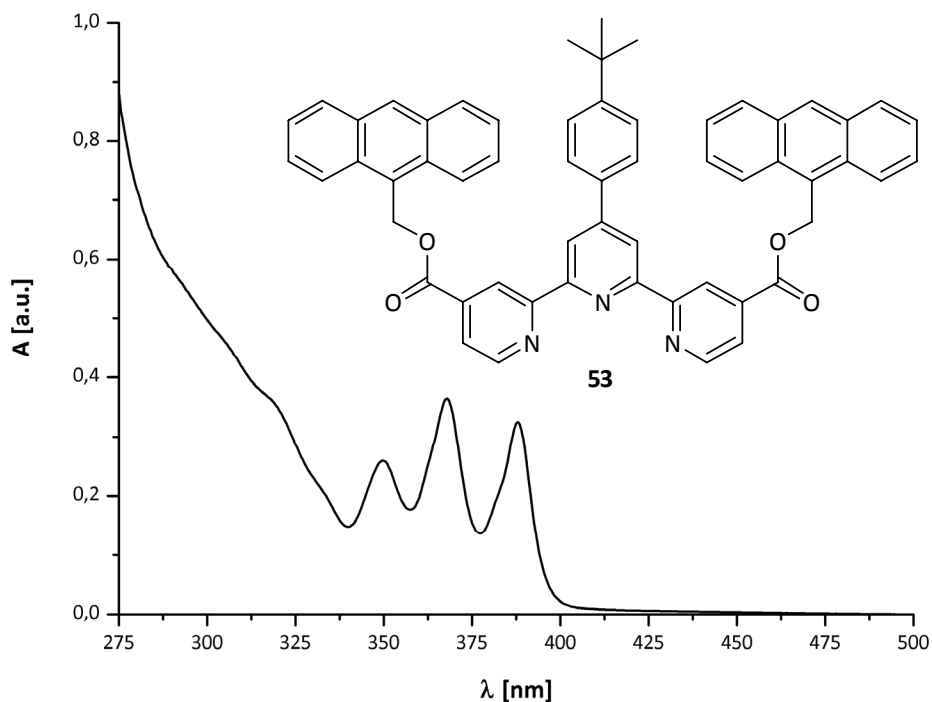
**Abbildung 4.15:** Ausschnitte aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **55**.

Mit den Verbindungen **53** und **55** konnten somit zwei Ester der Terpyridin-Carbonsäure **44** erhalten werden, die über unterschiedlich lange Ketten angebundene Anthracen-Einheiten tragen. Das mittlere Glied der Reihe, der Diester **54**, konnte bisher nicht synthetisiert werden.

### 4.1.3 UV/VIS-Spektroskopie und Bestrahlung der freien Liganden

UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen sollen nun zeigen, ob die beiden Zielmoleküle **53** und **55** die für Anthracen-Derivate zu erwartenden Absorptionsbanden aufweisen. Im Anschluss hieran können Bestrahlungsexperimente durchgeführt werden, um eine mögliche [4+4]-Cycloaddition der Anthracen-Einheiten zu untersuchen.

Abbildung 4.16 zeigt einen Ausschnitt aus dem UV/VIS-Spektrum einer  $5 \cdot 10^{-5}$  M Lösung des kürzeren Diesters **53** in Dichlormethan:

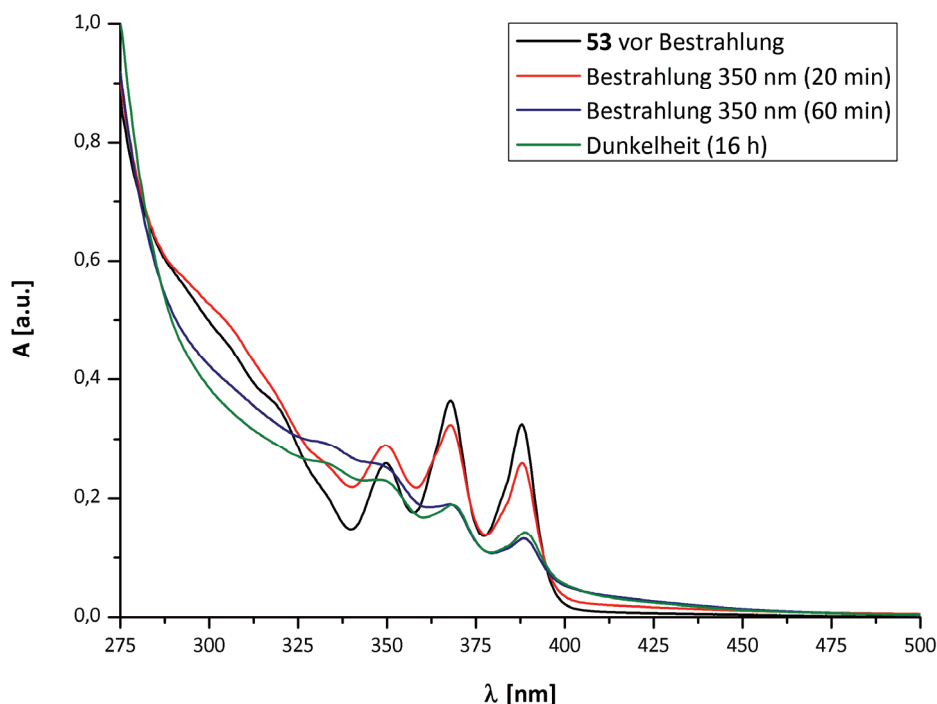


**Abbildung 4.16:** UV/VIS-Absorptionsspektrum des Diesters **53**.

Im Bereich zwischen 340 und 400 nm zeigt sich ein für Anthracen-Einheiten typisches Absorptionmuster, das aus mehreren Banden besteht (vgl. hierzu auch Abschnitt 2.1.3, Abbildung 2.6). Eine weitere schwächere Bande bei etwa 325 nm wird vermutlich von den Absorptionsbeiträgen des aromatischen Terpyridin-Grundgerüsts überdeckt.



Für die Bestrahlungsexperimente wurden die untersuchten Verbindungen **53** und **55** in sehr niedriger Konzentration untersucht, um die *intermolekulare* Reaktion der Anthracen-Systeme zu verhindern (vgl. hierzu auch Abschnitt 2.1.3). Des Weiteren wurden die Reaktionslösungen gründlich entgast, um die Nebenreaktion des angeregten Triplett-Zustandes mit Sauerstoff (vgl. Abschnitt 2.1.3, Abbildung 2.10) zu unterdrücken. In Abbildung 4.18 sind die Absorptionsspektren des Diesters **53** während und nach der Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda = 350$  nm) gezeigt:



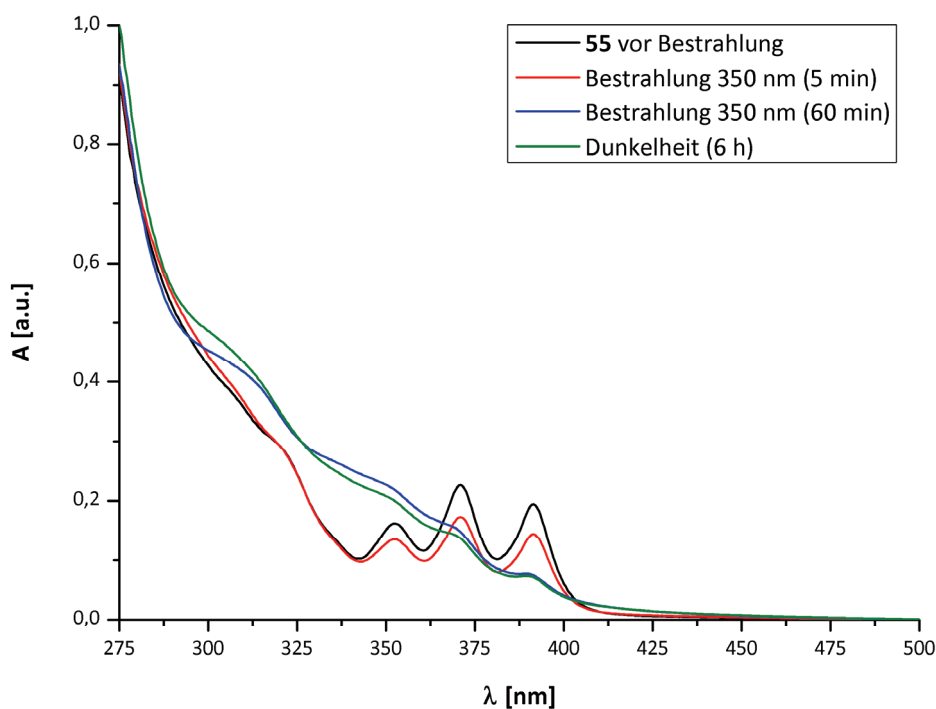
**Abbildung 4.18:** Bestrahlung des Diesters **53**.

Die Ausgangslösung (*schwarze Kurve*) wurde zunächst zwanzig Minuten mit Licht der Wellenlänge 350 nm bestrahlt (*rote Kurve*), danach weitere vierzig Minuten (*blaue Kurve*). Im Anschluss wurde die Reaktionslösung für 16 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss aufbewahrt, um die thermische Rückreaktion zu untersuchen (*grüne Kurve*).

In Abbildung 4.18 ist deutlich zu sehen, dass die Absorption der Banden bei 365 und 390 nm während der Bestrahlung deutlich absinkt. Im Gegensatz hierzu nimmt die Absorption im Wellenlängenbereich unter 360 nm merklich zu. Diese Beobachtung ist für die Dimerisierung von Anthracen und seiner Derivate ungewöhnlich, da die entstehenden isolierten aromatischen Systeme in der Regel keine Absorption bei höheren Wellenlängen zeigen.

Weiterhin lässt sich im Absorptionsspektrum weder die thermische Rückreaktion zur Ausgangsverbindung noch die photochemische Cycloreversion (nicht abgebildet) zur Ausgangsverbindung **53** beobachten.

Bei der Bestrahlung des Diesters **55** lassen sich ähnliche Beobachtungen machen – Abbildung 4.19 zeigt die UV/VIS-Spektren vor, während und nach der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 350 nm im Vergleich:



**Abbildung 4.19:** Bestrahlung des Diesters **55**.

Auch hier lässt sich nach anfänglicher Abnahme der Absorption im Bereich der Anthracen-Banden (fünf Minuten Bestrahlung, rote Kurve) ein signifikanter Anstieg der Absorption im Wellenlängenbereich bis 375 nm (blaue Kurve) beobachten. Eine Rückreaktion zur Ausgangsverbindung tritt auch bei Verbindung **55** nicht auf, weder thermisch noch photoinduziert.

NMR- und MALDI-TOF-Untersuchungen der Bestrahlungslösungen können keinen Beitrag zur Aufklärung des beobachteten Verhaltens liefern: Es lassen sich keine definierten Verbindungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachten, auch die Molekülmassen der Verbindungen können nicht nachgewiesen werden.



## 4.1.4 Synthese von Eisen(II)-Komplexen

Um das Verhalten der Liganden in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls zu untersuchen, wurden die Eisen(II)-Bisterpyridin-Komplexe der beiden Bisanthrylester **53** und **55** synthetisiert. Dazu wurden die Liganden in Methanol suspendiert und mit einer methanolischen Lösung von Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat umgesetzt. Die entstehenden Komplexe können durch Zugabe sterisch anspruchsvoller Anionen wie Hexafluorosphat  $\text{PF}_6^-$  ausgefällt werden (Abbildung 4.20):

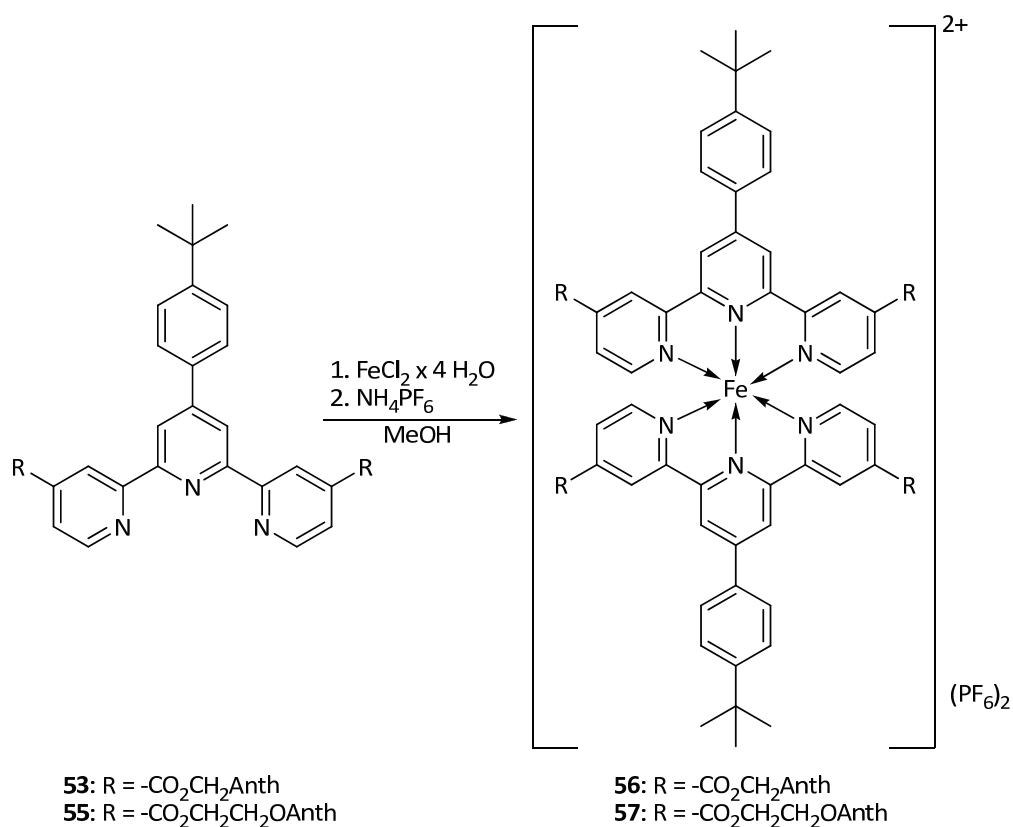


Abbildung 4.20: Synthese der Eisen(II)-Komplexe **56** und **57**.

Nach Zentrifugation der Rohprodukte können die Komplexe säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: Acetonitril/Wasser/gesättigte wässrige Kaliumhexafluorosphat-Lösung 95:4:1) gereinigt werden. Man erhält die tiefblauen Komplexverbindungen in sehr guten Ausbeuten von 84 % (**56**) und 82 % (**57**).

Die Charakterisierung der Komplexe erfolgte durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und Massenfnebestimmung. In den ESI-Spektren sind hauptsächlich die zweifach geladenen Kationen zu detektieren, die Isotopenverteilungen beider Verbindungen (Abbildung 4.21a für  $[\mathbf{56} - 2 \text{PF}_6]^{2+}$ , 4.19b für  $[\mathbf{57} - 2 \text{PF}_6]^{2+}$ ) stimmen mit den erwarteten Verteilungen gut überein.

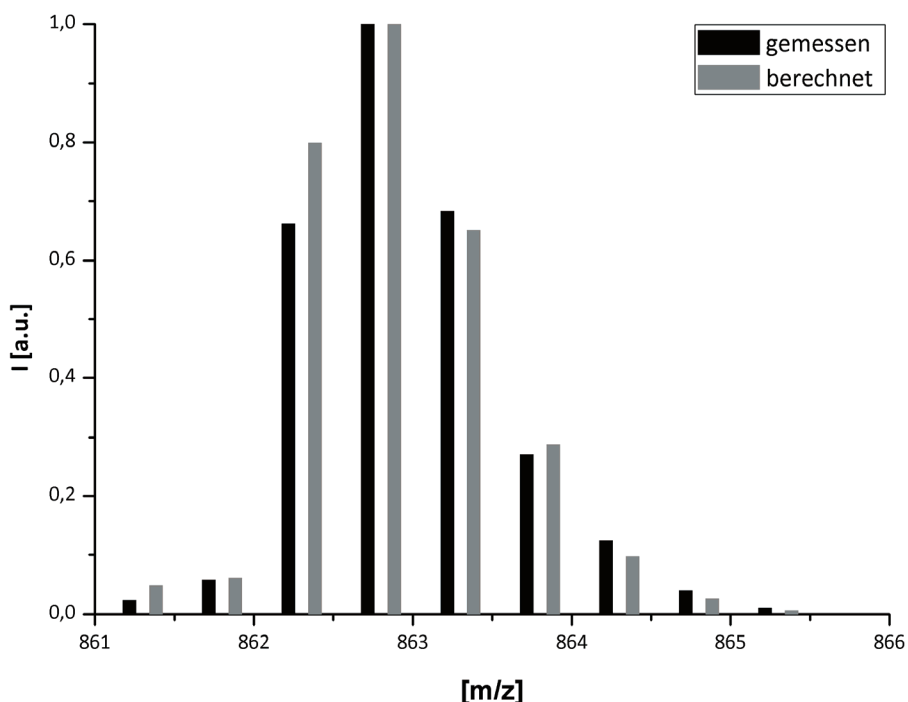


Abbildung 4.21a: Vergleich der gemessenen und berechneten Isotopenverteilung für  $[\mathbf{56} - 2 \text{PF}_6]^{2+}$ .

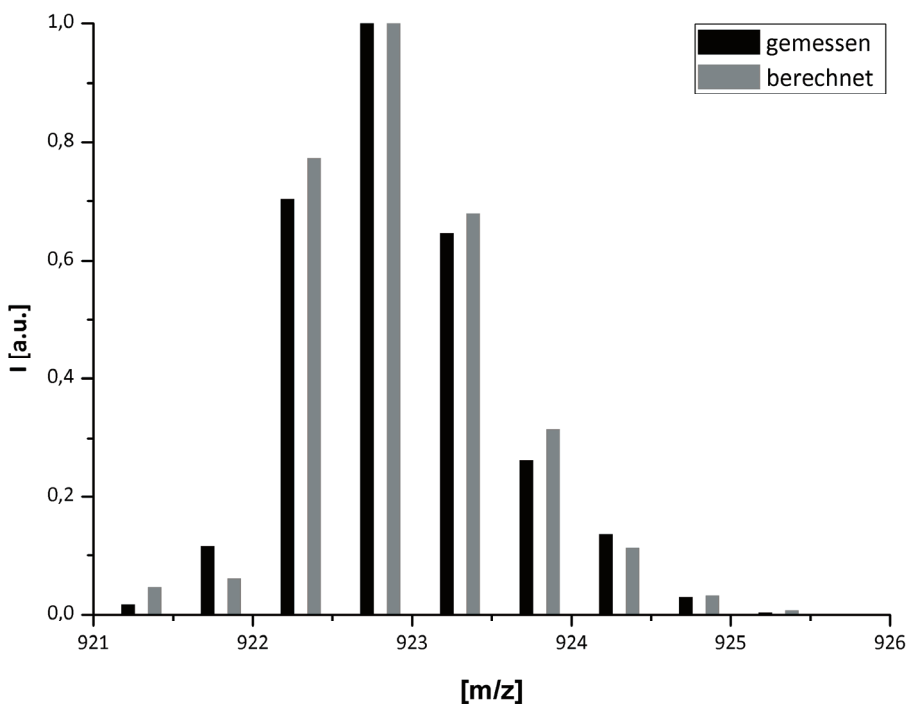
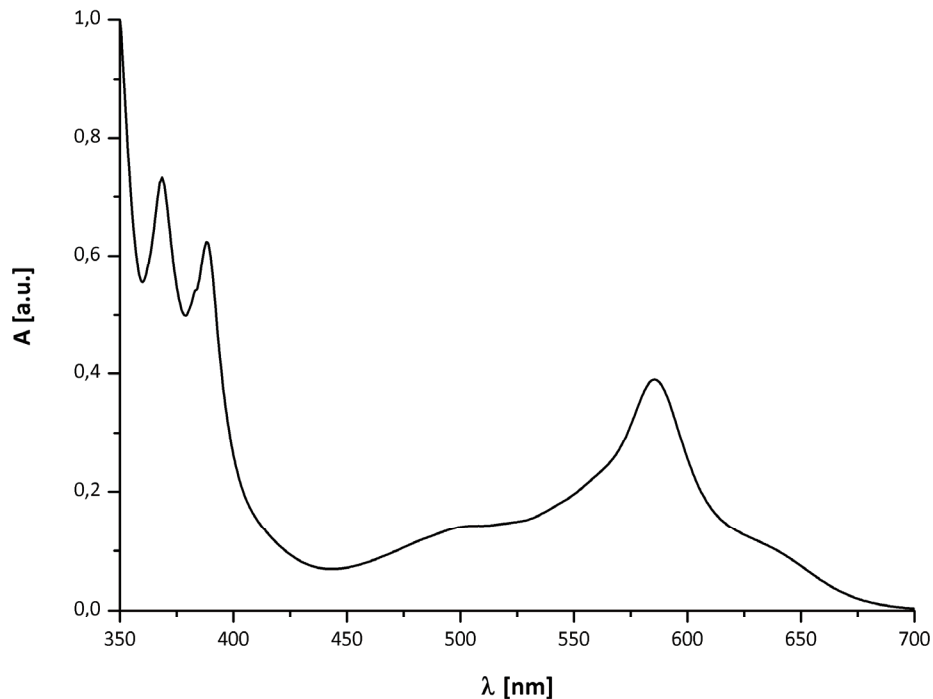


Abbildung 4.21b: Vergleich der gemessenen und berechneten Isotopenverteilung für  $[\mathbf{57} - 2 \text{PF}_6]^{2+}$ .

#### 4.1.5 UV/VIS-Spektroskopie und Bestrahlung eines Eisen(II)-Komplexes

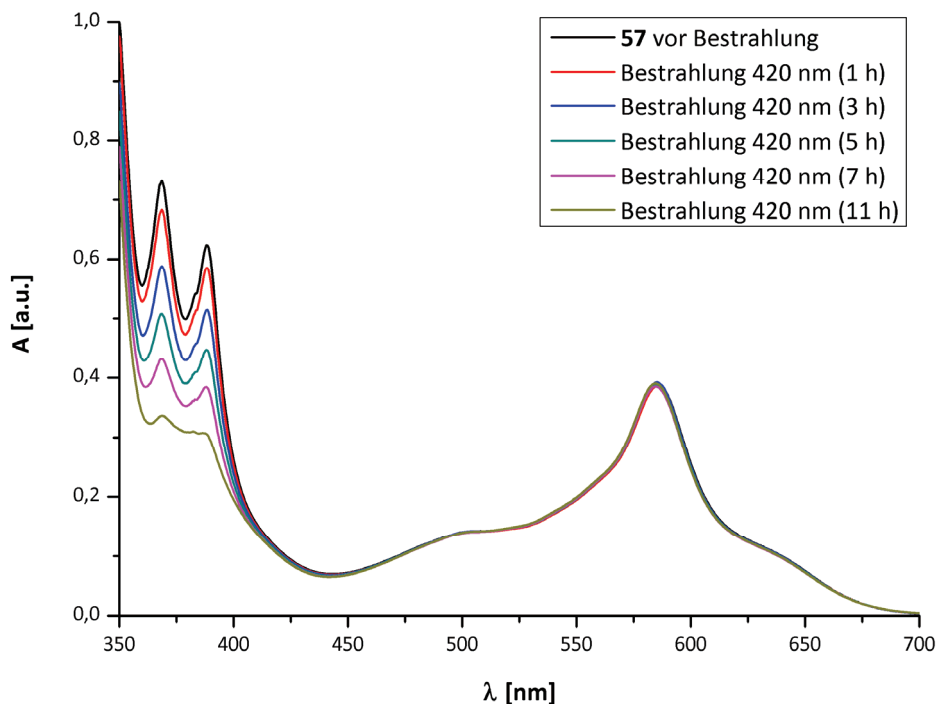
Bestrahlungsuntersuchungen wurden exemplarisch mit dem Komplex **57** durchgeführt. Dazu wurde der Komplex in Acetonitril gelöst und die Lösung gründlich entgast. In Abbildung 4.22 ist das UV/VIS-Spektrum der Verbindung **57** gezeigt:



**Abbildung 4.22:** UV/VIS-Spektrum des Eisen(II)-Komplexes **57**.

Die für Eisen(II)-Terpyridin-Komplexe typische MLCT-Absorptionsbande (vgl. hierzu auch Abbildung 2.26) ist bei einer Wellenlänge von 585 nm deutlich zu sehen; weiterhin sind die Anthracen-Banden des Liganden im Bereich zwischen 350 und 400 nm erkennbar.

Die Reaktionslösung wurde anschließend mit Licht der Wellenlänge 420 nm bestrahlt. In Abbildung 4.23 ist der zeitliche Verlauf der Absorptionsspektren zu sehen:



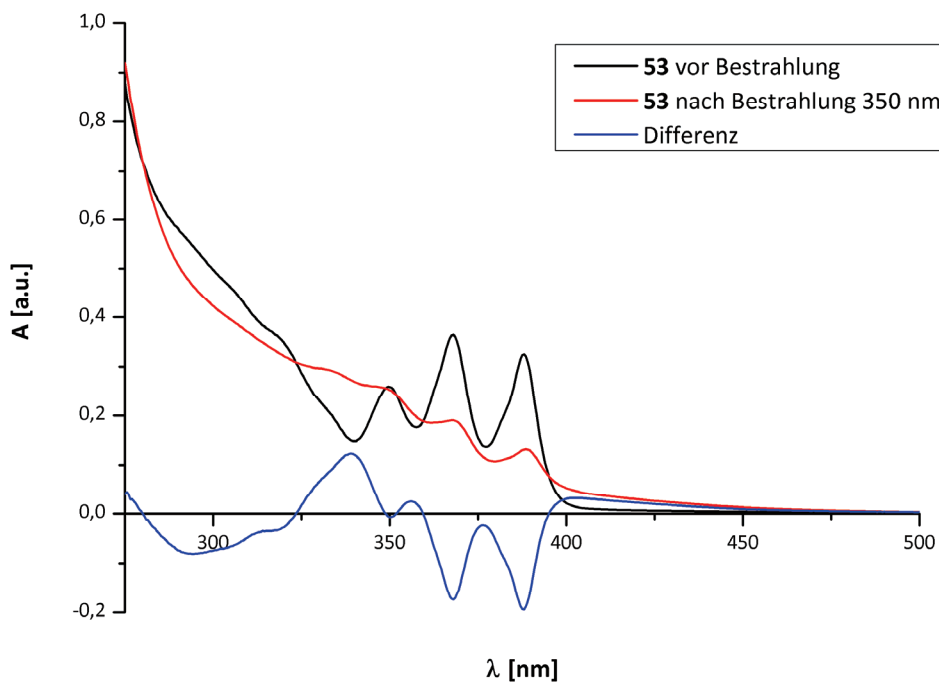
**Abbildung 4.23:** Bestrahlung des Eisen(II)-Komplexes 57.

Es ist deutlich erkennbar, dass die Absorption der Anthracen-Banden im Verlauf der Bestrahlung abnimmt; im Vergleich zu den freien Liganden ist eine deutlich langsamere Abnahme der Absorptionsbanden zu beobachten. Lage und Intensität der MLCT-Absorptionsbande bleiben dagegen unverändert. Dieser Befund deutet darauf hin, dass die Anthracen-Einheiten zwar Photoreaktionen eingehen, die Koordinationssituation am Eisen(II)-Zentrum davon jedoch unberührt bleibt. Eine Reversibilität der Photoreaktion konnte auch hier nicht beobachtet werden.

#### 4.1.6 Diskussion der Ergebnisse

Während die Synthese der Zielmoleküle gelingen konnte, blieben die Untersuchungen zur Photochromie der erhaltenen Verbindungen unbefriedigend, da weder reversible Photoreaktionen beobachtet noch die entstehenden Produkte identifiziert werden konnten.

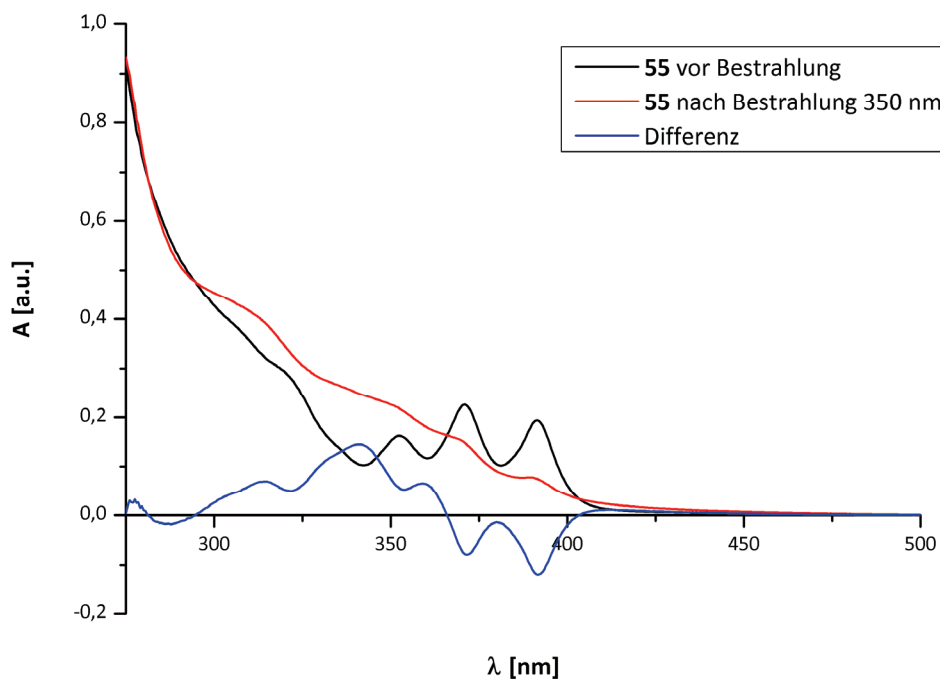
Einen Beitrag zur Aufklärung der Beobachtungen können Differenzauftragungen liefern. In Abbildung 4.24 ist neben den UV-Spektren des Bis(anthracen-9-yl)methylesters **53** vor (*schwarz*) und nach (*rot*) der Bestrahlung auch die Differenz beider Spektren als *blaue* Kurve gezeigt:



**Abbildung 4.24:** Differenzauftragung der UV-Spektren von **53**.

Wie schon in Abschnitt 4.1.3 angedeutet, ist die Zunahme der Absorption im Bereich zwischen 325 und 360 nm für die reversible symmetrische Dimerisierung von Anthracen-Derivaten ungewöhnlich.

Noch deutlicher zeigt sich dieser Befund in der Differenzaufrtragung für den Diester **55**, die in Abbildung 4.25 gezeigt ist:



**Abbildung 4.25:** Differenzaufrtragung der UV-Spektren von **55**.

Neben der symmetrischen 9,10:9',10'-Cycloaddition ist von Anthracen-Derivaten auch eine irreversible asymmetrische 1,4:9',10'-Cycloaddition bekannt (vgl. Abschnitt 2.1.3, Abbildung 2.11)<sup>[15]</sup> – in diesen Fällen konnte eine den hier vorgestellten Beobachtungen ähnliche Zunahme der Absorption im Bereich  $\lambda > 320$  nm festgestellt werden.<sup>[85]</sup>

Es liegt also die Vermutung nahe, dass die Liganden **53** und **55** weder im freien Zustand noch im Eisen(II)-Komplex **57** die erwartete symmetrische 9,10:9',10'-Cycloaddition eingehen. Für eine lichtinduzierte gezielte und reversible Änderung der Molekülgeometrie und damit der Koordinationsfähigkeit sind die erhaltenen Terpyridin-Derivate also ungeeignet.

## 4.2 Diarylethen-verbrückte Bisterpyridine

### 4.2.1 Synthese der Bausteine

#### 4.2.1.1 Diarylethen-Vorstufen

Als zentrale Bausteine für die Anbindung von Terpyridin-Untereinheiten wurden ausschließlich Diarylethene auf Thiophen- (**58**, **59**) und Benzo[*b*]thiophen-Basis (**17**) verwendet (Abbildung 4.26):

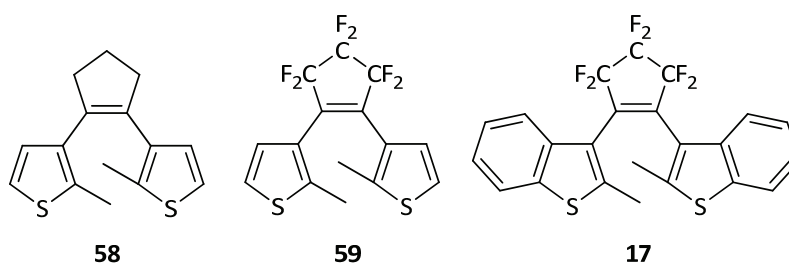


Abbildung 4.26: Grundkörper der verwendeten Diarylethen-Einheiten.

Das zweifach chlorierte Derivat **29** des unfluorierten Schalters **58** kann in drei Stufen nach einer Vorschrift von FERINGA *et al.* aus 2-Methylthiophen (**60**) synthetisiert werden (Abbildung 4.27):<sup>[86]</sup>

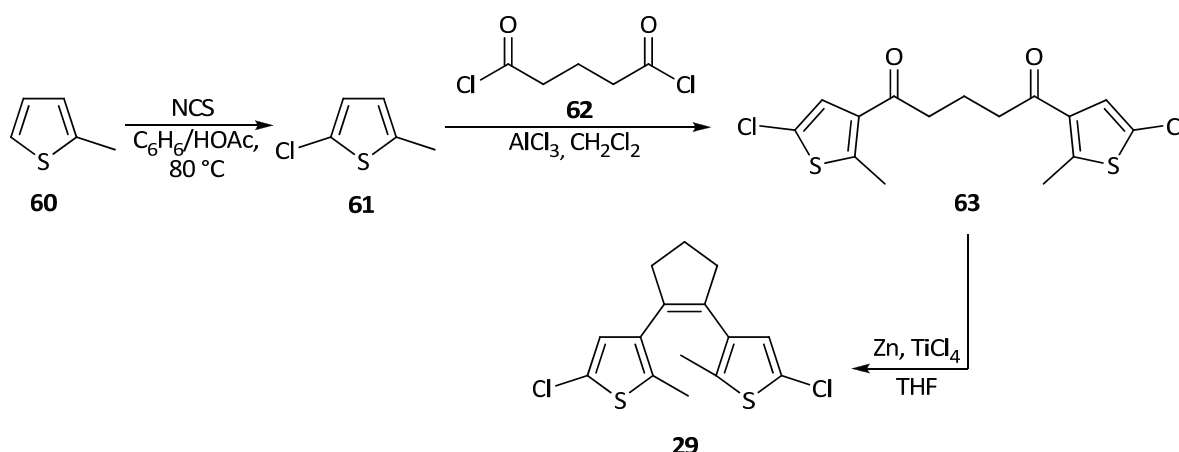


Abbildung 4.27: Synthese des Dichlorschalters **29**.

Nach Chlorierung der *ortho*-Position zum 2-Chlor-5-methylthiophen (**61**) findet mit Glutarsäuredichlorid (**62**) eine doppelte FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung statt, die zum Diketon **63** führt. Dieses wird nicht gereinigt, sondern direkt in der abschließenden McMURRY-Kupplung zum Diarylethen **29** umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Ethylacetat 10:1) lässt sich der Photoschalter **29** in einer Gesamtausbeute von 59 % als gelbes Öl erhalten, das bei 4 °C zu einem gelben Feststoff erstarrt. Die analytischen Daten stimmen mit den von FERINGA *et al.* angegebenen Daten überein.<sup>[86]</sup>

Das fluorierte Analogon **64** lässt sich über eine andere Syntheseroute, entwickelt von BERTARELLI *et al.*, darstellen (Abbildung 4.28):<sup>[87]</sup>

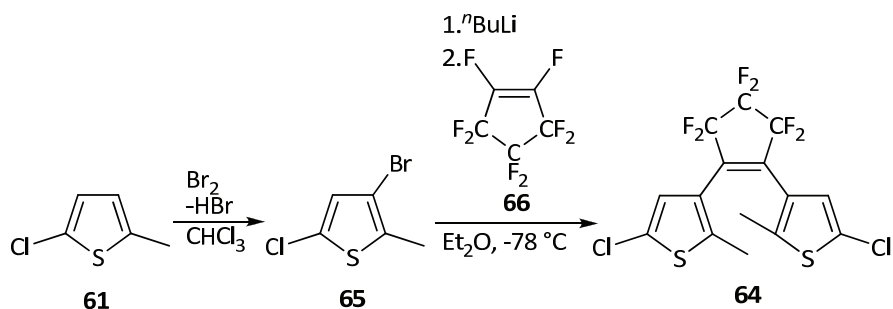


Abbildung 4.28: Synthese des Dichlorschalters **64**.

Das 2-Chlor-5-methylthiophen (**61**) wird hier zunächst elektrophil zum 3-Brom-5-chlor-2-methylthiophen (**65**) bromiert, im Anschluss wird mit *n*-Butyllithium ein Halogen-Metall-Austausch durchgeführt und die lithiierte Spezies mit Perfluorocyclopenten (**66**) abgefangen. Nach Umkristallisation aus Methanol erhält man den Photoschalter **64** in einer Gesamtausbeute von 32 %, berechnet auf 2-Methylthiophen (**60**), in Form eines gelben Feststoffes. Die analytischen Daten des erhaltenen Produkts stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[87]</sup>

Die beiden zweifach chlorierten Schalter **29** und **64** sind geeignete Vorstufen für die Synthese der analogen Bis(thiophencarbaldehyde). Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und anschließende Zugabe von *N,N*-Dimethylformamid (DMF) liefert die Aldehyde **32** und **67** in hohen Ausbeuten von rund 90 % (Abbildung 4.29):

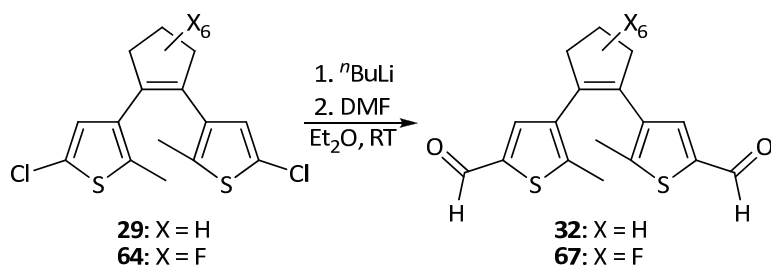


Abbildung 4.29: Synthese der Dialdehyde **32** und **67**.

Die analytischen Daten des unfluorierten Aldehyd-Schalters **32** entsprechen den in der Literatur angegebenen<sup>[86]</sup>, genau wie die des fluorierten Dialdehyds **67**, der von IRIE *et al.* auch auf einer abweichenden Syntheseroute hergestellt wurde.<sup>[88]</sup>

Die beiden erhaltenen photochromen Dialdehyde eignen sich für Folgereaktionen mit 2-Acetylpyridin (**68**) zu Terpyridin-Derivaten (vgl. hierzu Abschnitt 2.2.2) – Versuche hierzu sind in Abschnitt 4.2.2 beschrieben.



Der dritte Diarylethen-Baustein, das von IRIE beschriebene 1,2-Bis(2-methylbenzo[*b*]thiophen-3-yl)perfluorocyclopent-1-en (**17**), lässt sich analog zur Syntheseroute des 1,2-Bis(5-chlor-2-methylthiophen-3-yl)perfluorocyclopent-1-ens (**64**) darstellen (Abbildung 4.30):

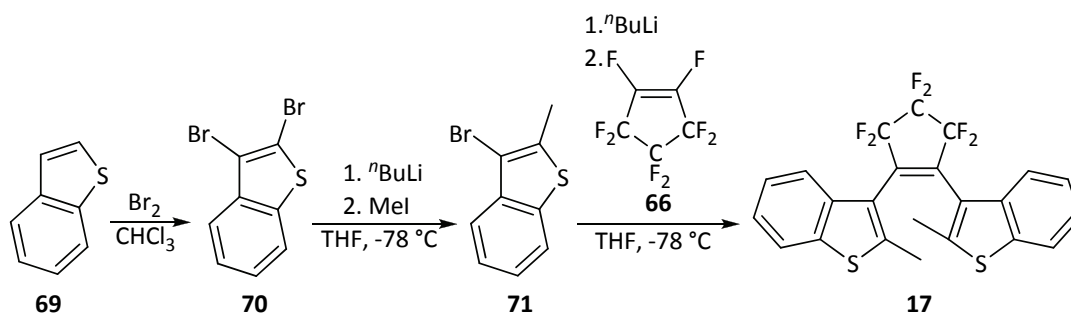


Abbildung 4.30: Synthese des Diarylethens **17**.

Dafür wird zunächst Benzo[*b*]thiophen (**69**) in 2- und 3-Position zu **70** bromiert<sup>[89]</sup>, im Anschluss erfolgt die Einführung einer Methylgruppe durch Lithierung und anschließende Umsetzung mit Iodmethan.<sup>[90]</sup> Das erhaltene 3-Brom-2-methylbenzo[*b*]thiophen (**71**) wird erneut mit *n*-Butyllithium umgesetzt und die Aryllithium-Zwischenstufe mit Perfluorocyclopenten (**66**) abgefangen.<sup>[91]</sup> Umkristallisation aus Methanol liefert 1,2-Bis(2-methylbenzo[*b*]thiophen-3-yl)perfluorocyclopent-1-en (**17**) als gelben Feststoff. Die Gesamtausbeute bezogen auf Benzo[*b*]thiophen (**69**) beträgt 58 %. Die analytischen Daten des Diarylethens entsprechen den in der Literatur angegebenen.<sup>[26]</sup>

Das Diarylethen **17** eignet sich nur eingeschränkt für weitere Funktionalisierungen, da im Molekül keine reaktiven Positionen vorhanden sind. Aus diesem Grund wird der Schalter im Folgenden elektrophil iodiert (Abbildung 4.31):

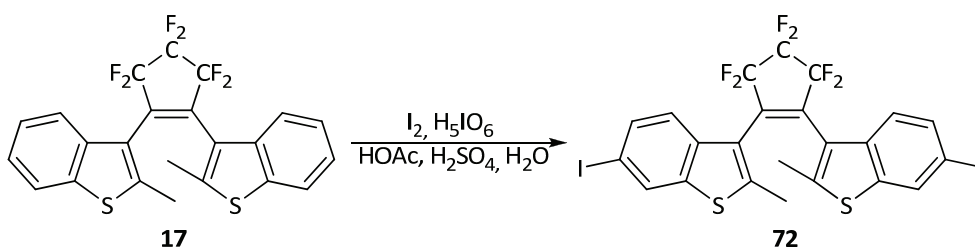


Abbildung 4.31: Elektrophile Iodierung des Diarylethens **17**.

Die Iodierung erfolgt nach einer Vorschrift von MATTERN<sup>[92]</sup>, die von IRIE *et al.* auch auf Verbindung **17** übertragen werden konnte.<sup>[93]</sup> Nach wässriger Aufarbeitung und Filtration des Rohproduktes über Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan) lässt sich das Diiod-Diarylethen **72** in 65 % Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten.

Der iodierter Schalter **72** eignet sich lediglich für Folgereaktionen – so lassen sich Lithierungen zwar durchführen, die entstehenden Aryllithium-Verbindungen zeigen jedoch eine zu geringe Nucleophilie, um quantitativ weiter zu reagieren.<sup>[94]</sup> Katalytische Kreuzkupplungen sind jedoch mit Verbindung **72** durchführbar.<sup>[93]</sup>



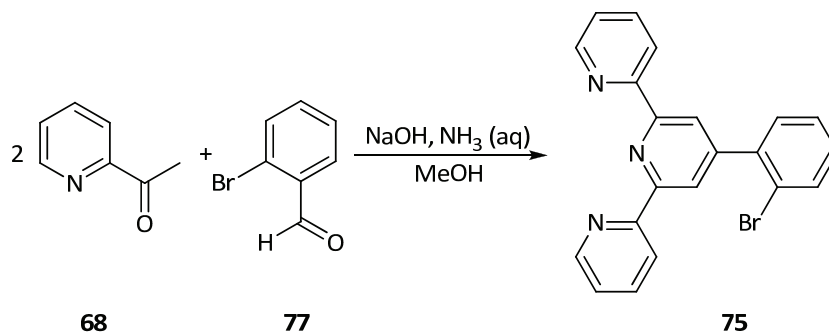


Abbildung 4.34: Synthese von 4'-(*o*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**75**).

Der dritte Vertreter aus der Klasse der 4'-Bromphenylterpyridine wird als gelber Feststoff in 52 % Ausbeute erhalten. Die im Vergleich zu den Verbindungen **30** und **74** etwas geringere Ausbeute ist vermutlich auf den sterischen Anspruch des Bromatoms in *ortho*-Position zur Aldehydfunktion zurückzuführen. Auch das 4'-(*o*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**75**) wurde  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch und EI-massenspektrometrisch charakterisiert.

In Abbildung 4.35 sind Ausschnitte der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **74** (a, in  $\text{CDCl}_3$ ) und **75** (b, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) gezeigt – die Bezeichnung der Protonen entspricht der in Abschnitt 2.2.1 (Abbildung 2.17) beschriebenen Nomenklatur:

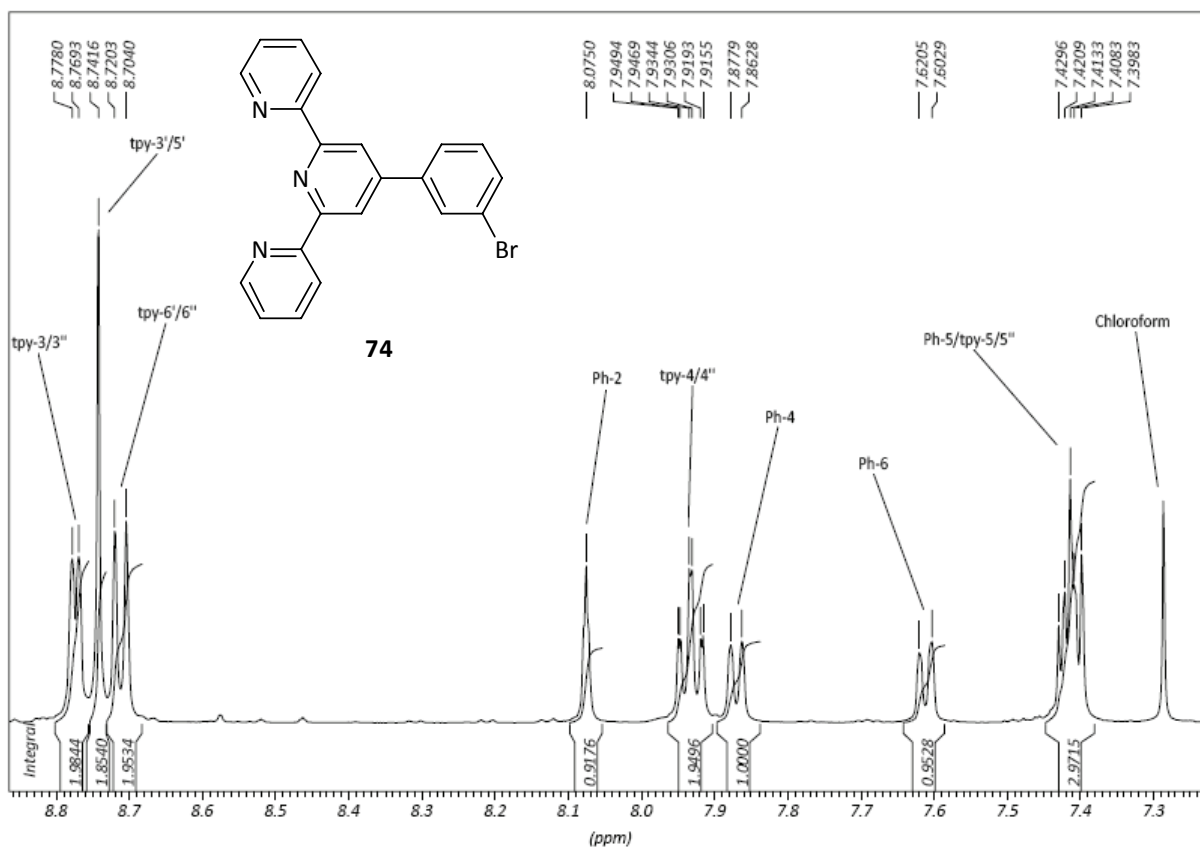


Abbildung 4.35a:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4'-(*m*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**74**).

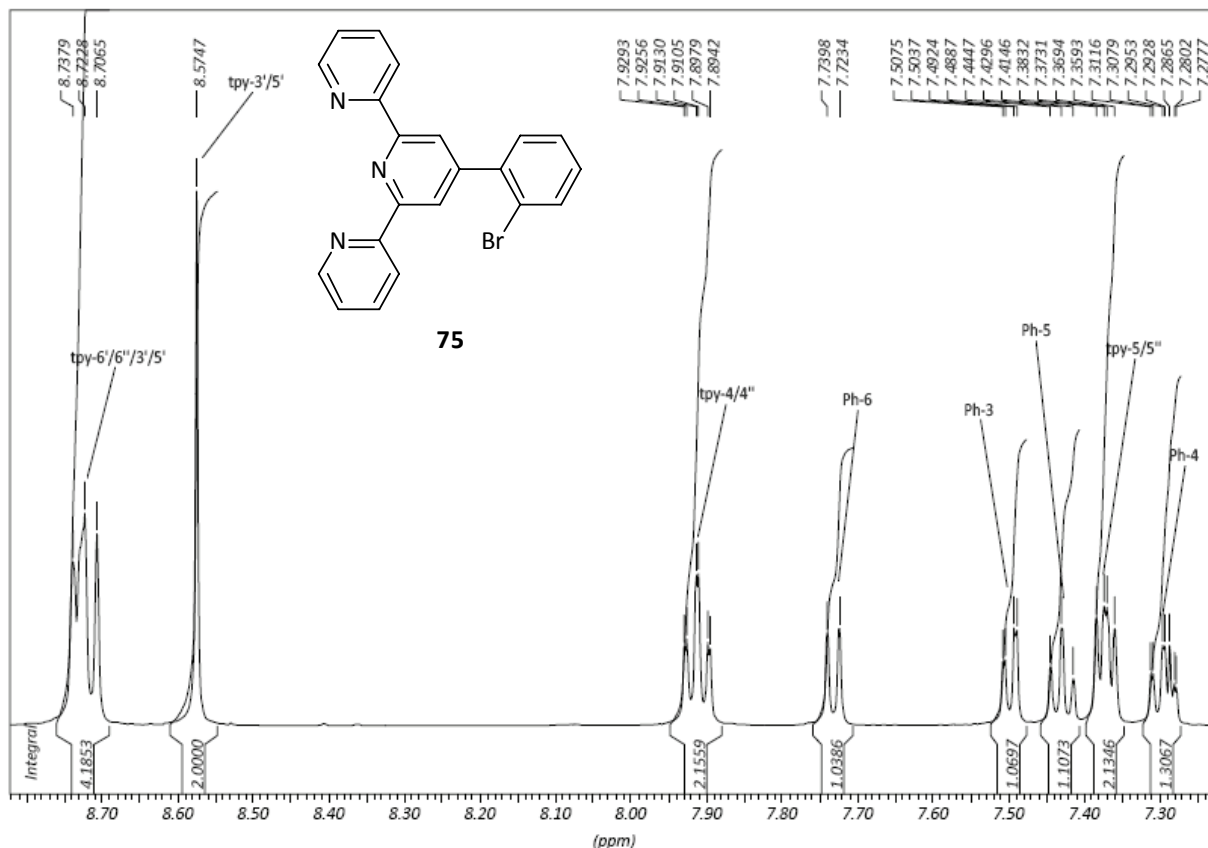


Abbildung 4.35b:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4'-(*o*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**75**).

In beiden Molekülen sind jeweils die  $n$ - und  $n''$ - sowie die 3'- und 5'-Protonen der Terpyridin-Einheiten chemisch äquivalent – während diese Beobachtung für das *meta*-substituierte Phenylterpyridin **74** durchaus mit einer planaren Molekülstruktur vereinbar ist, liegt das *ortho*-substituierte Analogon **75** vermutlich nicht planar vor, sondern weist einen aus der Terpyridin-Ebene heraus gedrehten Bromphenylring auf. Der sterische Anspruch des Bromatoms ist mit dieser Annahme kohärent. Der Phenylrest ist dabei im zeitlichen Mittel um  $90^\circ$  zur Terpyridin-Ebene verdrillt, was die chemische Äquivalenz der Terpyridin-Protonen in 3'- und 5'- sowie in  $n$ - und  $n''$ -Position erklärt.

Das  $C_2$ -symmetrische 4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**30**) reagiert im Gegensatz zu einfacheren Arylhalogeniden mit Organolithiumverbindungen nicht in Form eines Halogen-Metall-Austausches. WILLIAMS *et al.* fanden bei ihren Versuchen zur Lithierung nach wässriger Aufarbeitung zu 95 % das dehalogenierte Produkt.<sup>[96]</sup> Der Zugang zu geeigneten Vorstufen für Kreuzkuppelungen mit dem Diiod-Schalter **72** (vgl. Abschnitt 4.1.1.1) gestaltet sich daher schwieriger.

Für SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplungen geeignete Verbindungen konnten WILLIAMS *et al.* jedoch durch Palladium-vermittelte Kreuzkupplung von **30** mit Diboranen wie Bis(neopentylglycolato)diboran (**78**) (Kreuzkupplung vom MIYAUURA-Typ) erhalten (Abbildung 4.36):<sup>[96]</sup>

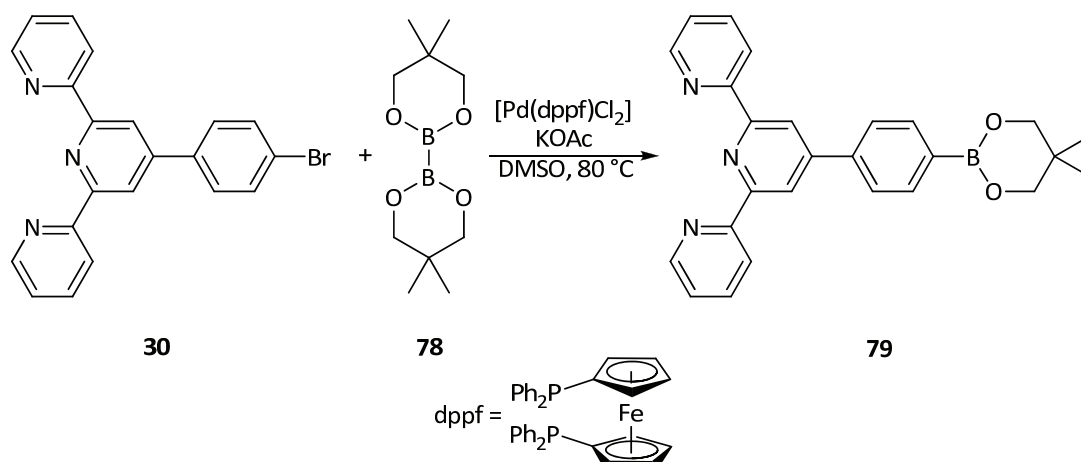


Abbildung 4.36: Synthese eines Terpyridin-Boronsäureesters (**79**).

In Gegenwart von Kaliumacetat und (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen)palladium(II)chlorid reagiert das Diboran **78** mit 4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**30**) in hoher Ausbeute von 75 % zum Boronsäureester **79**. Die analytischen Daten entsprechen den in der Literatur angegebenen Daten.<sup>[96]</sup>

Analog zum *para*-substituierten Terpyridin lässt sich auch 4'-(*m*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**74**) in einer MIYAUURA-Kreuzkupplung zum Boronsäureester **80** umsetzen (Abbildung 4.37):

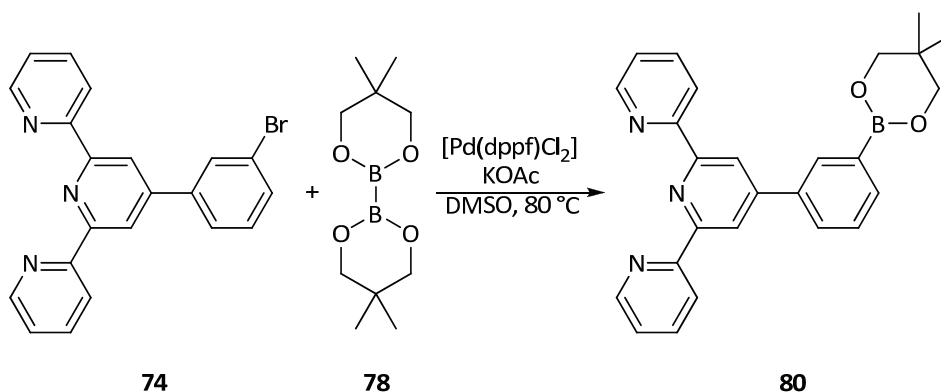


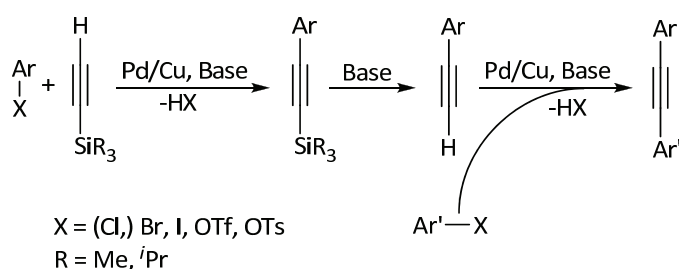
Abbildung 4.37: Synthese des Boronsäureesters **80**.

Das gewünschte Produkt **80** wird als farbloser Feststoff in 78 % Ausbeute erhalten. Die Aufreinigung erfolgt dabei ähnlich dem bereits beschriebenen Vorgehen für verwandte Terpyridine: Das Rohprodukt wird in einer 1:1-Mischung aus Dichlormethan und Methanol aufgenommen, anschließend wird das Dichlormethan unter vermindertem Druck entfernt. Der entstehende farblose Niederschlag ist nach Trocknung im Vakuum analytisch rein. Der Boronsäureester **80** wurde <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch sowie EI-massenspektrometrisch charakterisiert. Die Verschiebungen und Multiplizitäten der Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ähneln dabei weitestgehend dem bromierten Edukt **74**, die Signale des Neopentylglycol-Restes zeigen die erwarteten und bereits vom

*para*-substituierten Ester **79** bekannten chemischen Verschiebungen ( $\delta \approx 1.1$  ppm für die Methylgruppen und  $\delta \approx 3.9$  ppm für die (-OCH<sub>2</sub>-)-Einheiten).

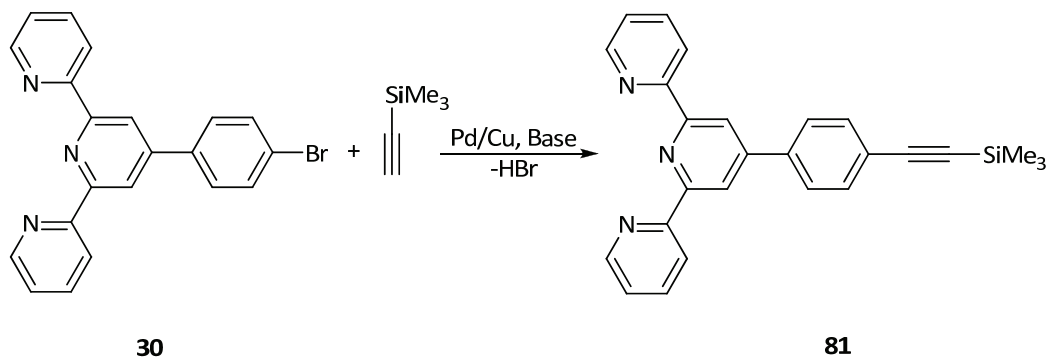
Die beiden auf diese Weise erhaltenen Terpyridinboronsäureester **79** und **80** können nun für SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplungen mit dem Diiod-Schalter **72** eingesetzt werden. SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplungen zwischen unfluorierten Diarylethenen und Terpyridin-Derivaten sind bereits erfolgreich durchgeführt worden (vgl. hierzu auch Abschnitt 2.4.2).<sup>[71, 72]</sup>

Eine weitere Möglichkeit zur Verknüpfung von Arylhalogeniden stellt die SONOSHIRA-HAGIHARA-Kreuzkupplung dar, mit der zwei Aryl(pseudo)halogenide schrittweise über eine Acetylen-Einheit verknüpft werden können (Abbildung 4.38):



**Abbildung 4.38:** Schematische Darstellung einer zweifachen SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kreuzkupplung.

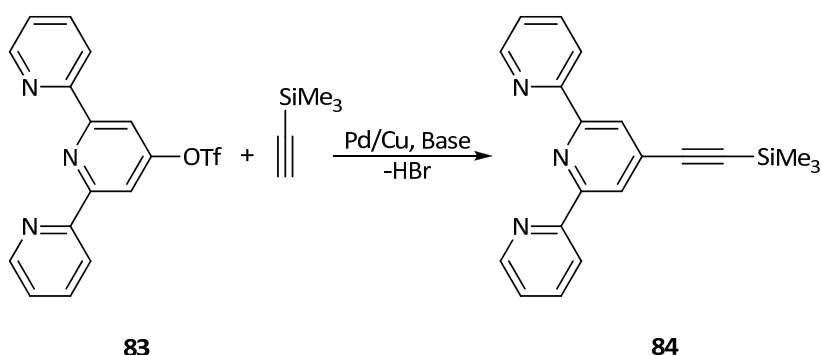
Die Synthese eines Trimethylsilyl-geschützten Ethinylterpyridins (**81**), ausgehend vom 4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**30**), wurde von ZIESEL *et al.*<sup>[97]</sup> sowie unter anderen Reaktionsbedingungen von CONSTABLE *et al.* beschrieben (Abbildung 4.39):<sup>[98]</sup>



**Abbildung 4.39:** Synthese eines geschützten Ethinylterpyridins (**81**).

Die Synthese der gewünschten Verbindung **81**, die ihrerseits nach Abspaltung der Silyl-Funktion wieder für SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kreuzkupplungen am Diiod-Schalter **72** genutzt werden sollte, konnte unter keiner der angegebenen Reaktionsbedingungen reproduziert werden. Lediglich das bromierte Edukt **30** konnte nach Aufarbeitung der Reaktionen zurückgewonnen werden. Gleiches gilt für Reaktionen zwischen dem *meta*-substituierten Analogon **74** mit Trimethylsilylacetylen zum *m*-Ethinylterpyridin **82**.

Ein alternativer Zugang zu einem für Kreuzkupplungen vom SONOGASHIRA-HAGIHARA-Typ geeigneten Ethinyl-Terpyridin wurde ebenfalls von ZIESEL *et al.*<sup>[97]</sup> und CONSTABLE *et al.*<sup>[98]</sup>, aber auch von PENG *et al.* beschrieben (Abbildung 4.40):<sup>[99]</sup>



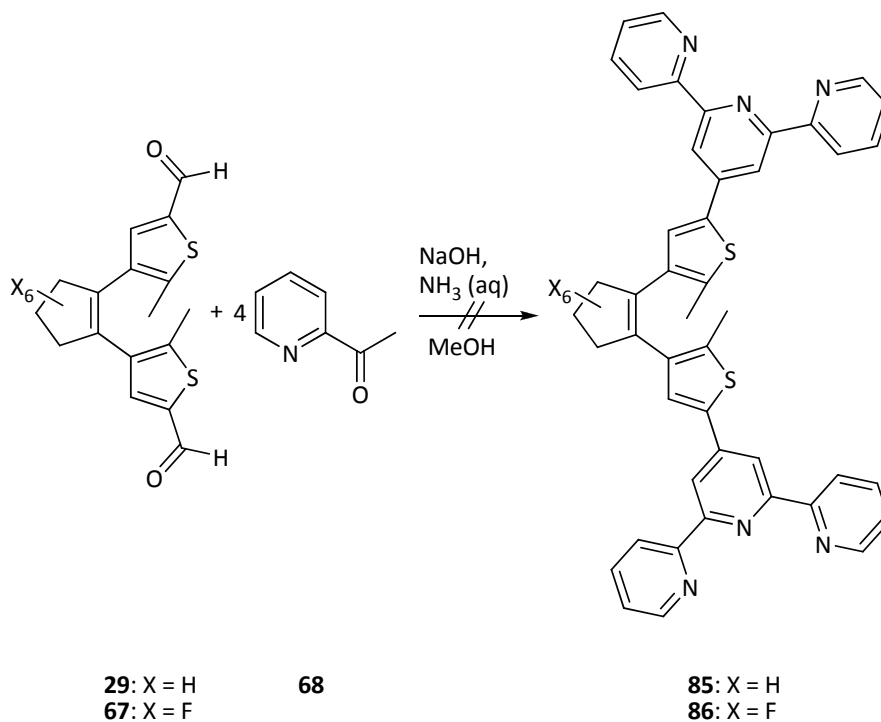
**Abbildung 4.40:** Synthese des 4'-Ethinylterpyridins **84**.

Das Terpyrid-4'-yltrifluormethansulfonat (**83**) wurde im eigenen Arbeitskreis von SCHRÖDER nach einer Vorschrift von PENG *et al.* synthetisiert und für Versuche zur SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kupplung zur Verfügung gestellt.<sup>[100]</sup> Das gewünschte Produkt **84** konnte jedoch unter keiner der in der Literatur angegebenen Reaktionsbedingungen synthetisiert werden.

Mit den Terpyridinboronsäureestern **79** und **80** konnten also zwei Verbindungen synthetisiert werden, die sich direkt für Kreuzkupplungs-Reaktionen mit dem in Abschnitt 4.2.1.1 beschriebenen Diiod-Schalter **72** eignen.

## 4.2.2 Synthese der Zielmoleküle

Die ersten Versuche, Terpyridin-funktionalisierte Diarylethene zu synthetisieren, zielten auf eine direkte Kondensation der in Abschnitt 4.2.1.1 beschriebenen Dialdehyde **32** und **67** mit 2-Acetylpyridin (**68**) ab (Abbildung 4.41) – diese Syntheseroute ist bereits von BARIGELLETTI *et al.* an einfachen Thiophencarbaldehyden durchgeführt worden.<sup>[101]</sup>

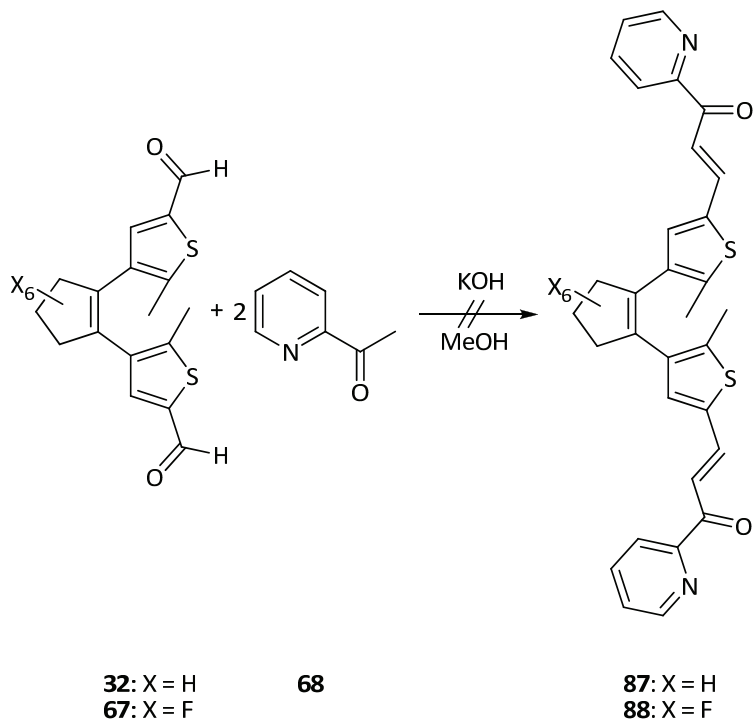


**Abbildung 4.41:** Versuche zur direkten Kondensation von **32** und **67** mit 2-Acetylpyridin (**68**).

Weder mit dem unfluorierten (**32**) noch mit dem fluorierten Dialdehyd-Schalter (**67**) lässt sich die KRÖHNKE-Kondensation zum Terpyridin (**85** bzw. **86**) durchführen. Nach Erhitzen der Reaktionsmischungen über Nacht lässt sich dünnschichtchromatographisch keine photochrome Verbindung beobachten. MALDI-TOF-Messungen liefern keine Anhaltspunkte zur Aufklärung dieser Beobachtung.



Eine Möglichkeit, aus aromatischen Aldehyden in einer zweistufigen Synthesesequenz das entsprechende Terpyridin darzustellen, besteht darin, zunächst eine Aldol-Kondensation mit 2-Acetylpyridin (**68**) durchzuführen (vgl. hierzu auch Abschnitt 2.2.2, Abbildung 2.18), um im Anschluss das erhaltene Chalkon mit dem Pyridiniumsalz des 2-Acetylpyridins (**68**) umzusetzen (Abbildung 4.42):



**Abbildung 4.42:** Versuche zur Synthese der Chalkone **87** und **88**.

Auch hier lässt sich nach mehrstündiger Reaktionszeit in beiden Fällen keine photochrome Verbindung mehr nachweisen. MALDI-TOF-Untersuchungen der Reaktionsmischungen liefern keine Hinweise auf mögliche Zersetzungsprodukte.

Da die direkte Kondensation der Dialdehyd-Schalter **32** und **67** zu den Terpyridinen weder unter KRÖHNKE-Bedingungen noch über die Chalkon-Zwischenstufen erfolgreich durchgeführt werden konnte, erscheint es sinnvoll, bereits kondensierte Terpyridin-Vorstufen mit Diarylethenen zu verknüpfen.

Dazu eignen sich zum Beispiel die in Abschnitt 4.2.1.2 gezeigten Boronsäure-Derivate **79** und **80**. Diese sollten mit dem Diiod-Schalter **72** in katalytischen Kreuzkupplungsreaktionen vom SUZUKI-MIYAUURA-Typ reagieren. Mit einfachen Boronsäure-Derivaten sind SUZUKI-MIYAUURA-Kupplungen an **72** bereits bekannt.<sup>[93]</sup> Die Reaktion von 1,2-Bis(6-iod-2-methylbenzo[*b*]thiophen-3-yl)perfluorocyclopent-1-en (**72**) mit 4'-(*p*-(Neopentylglycolatoboryl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**79**) wurde unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen durchgeführt (Abbildung 4.43):

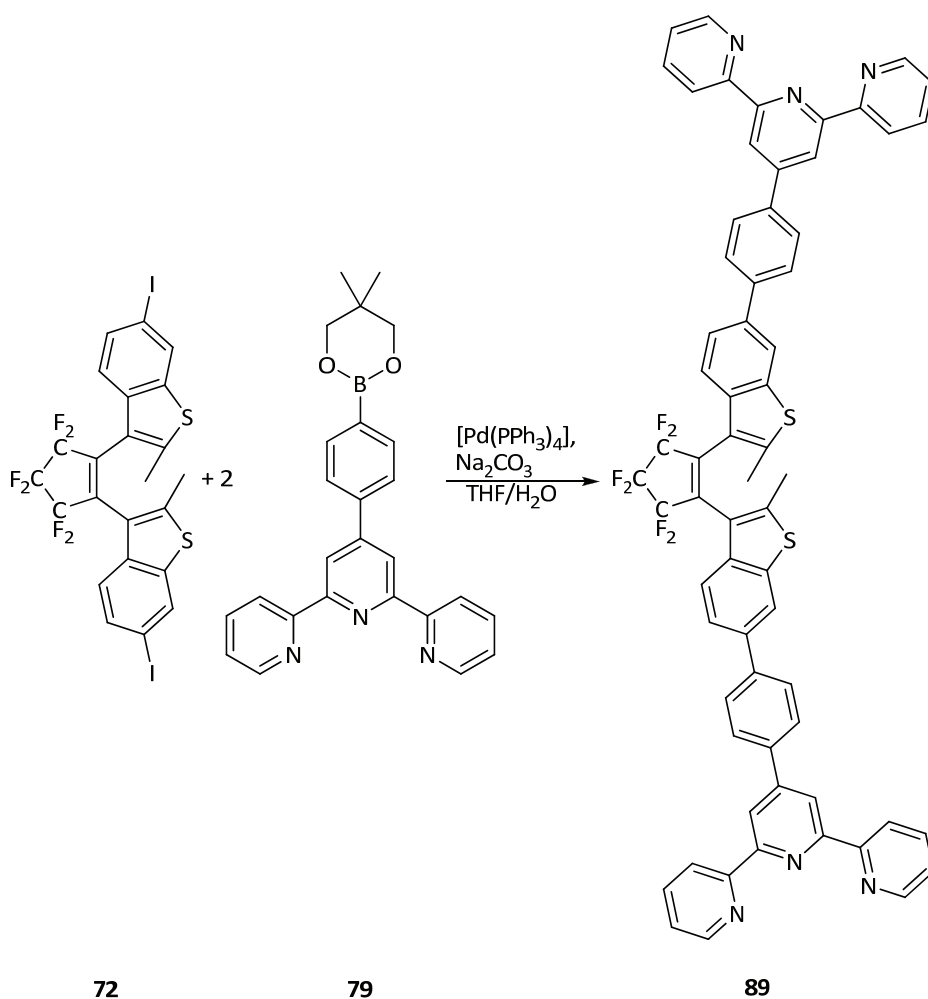
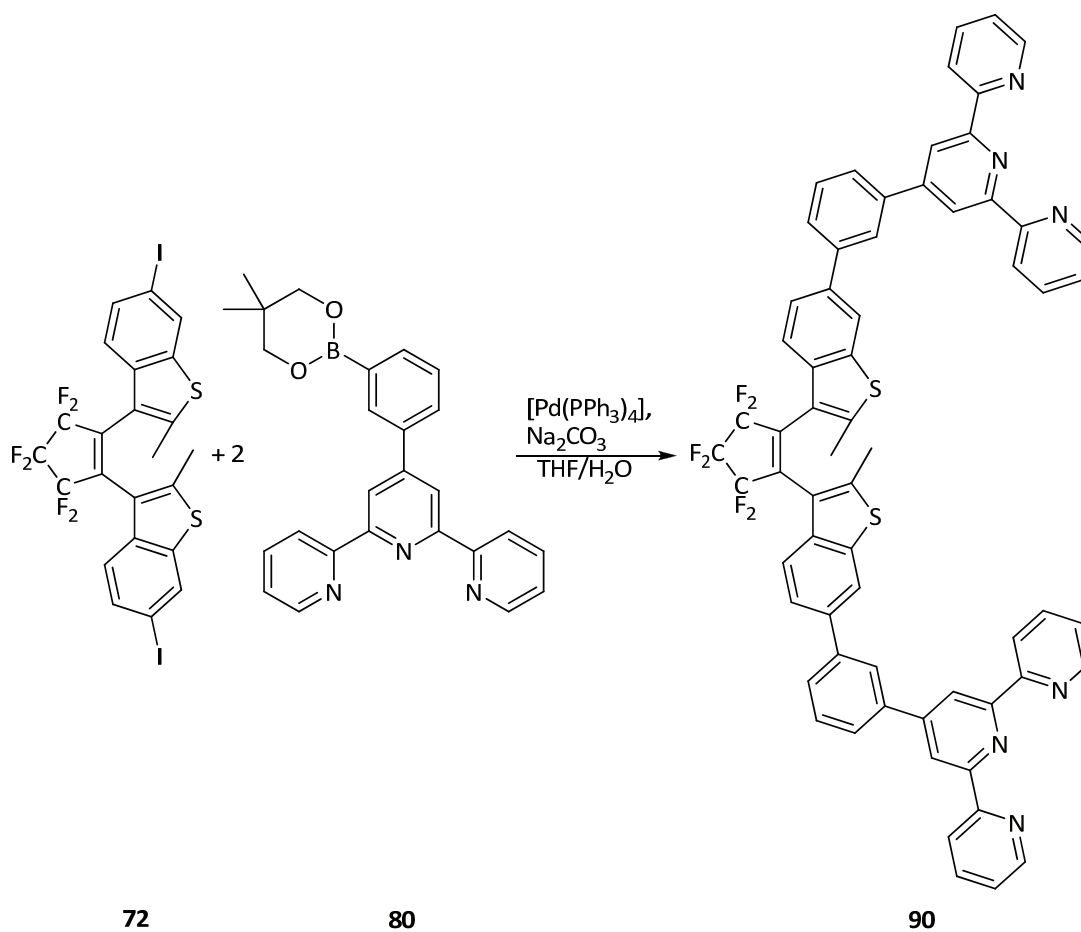


Abbildung 4.43: Synthese eines Terpyridin-funktionalisierten Diarylethens (**89**).

In einer 1:1-Mischung aus THF und 2 M wässriger Natriumcarbonat-Lösung reagiert der Diiod-Schalter **72** mit 2.2 Äquivalenten des Terpyridinyl-boronsäureesters **79** in Anwesenheit von 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zum gewünschten Produkt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an basischem Aluminiumoxid (Laufmittel: THF) lässt sich das Bisterpyridin **89** in 70 % Ausbeute als schwach gelber Feststoff erhalten. 1,2-Bis(2-methyl-6-((*p*-2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)phenyl)benzo[*b*]thiophen-3-yl)perfluorocyclopent-1-en (**89**) wurde durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch (ESI und MALDI-TOF sowie Massenfingerprintbestimmung) charakterisiert.

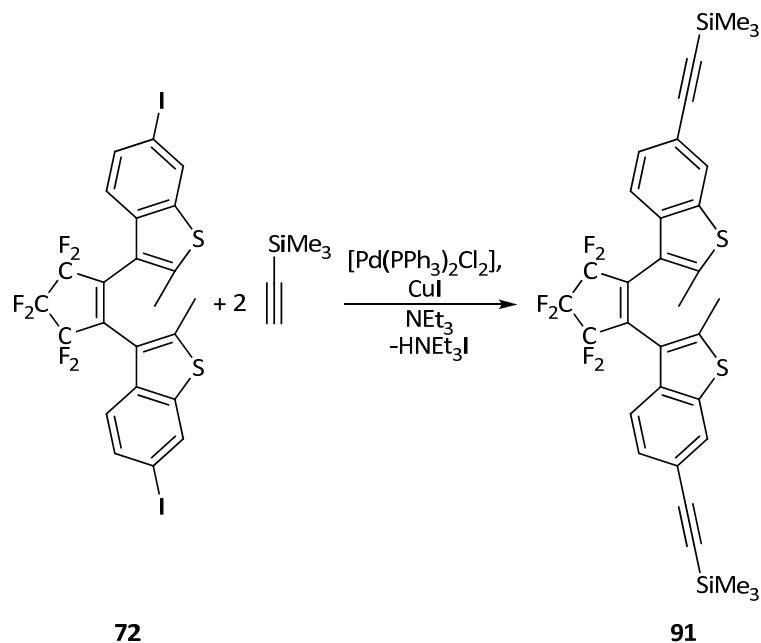
In ähnlicher Weise reagiert der Diiod-Schalter **72** mit dem *meta*-substituierten Terpyridin **80** (Abbildung 4.44):



**Abbildung 4.44:** Synthese des *meta*-substituierten Bisterpyridin-Diarylethens **90**.

Das Kupplungsprodukt **90** lässt sich in MALDI-TOF-Messungen beobachten und auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identifizieren, Versuche zur Reinigung des gewünschten Diarylethens waren jedoch nicht erfolgreich und lieferten das Produkt **90** mit deutlichen Verunreinigungen (NMR) in 58 % Ausbeute.

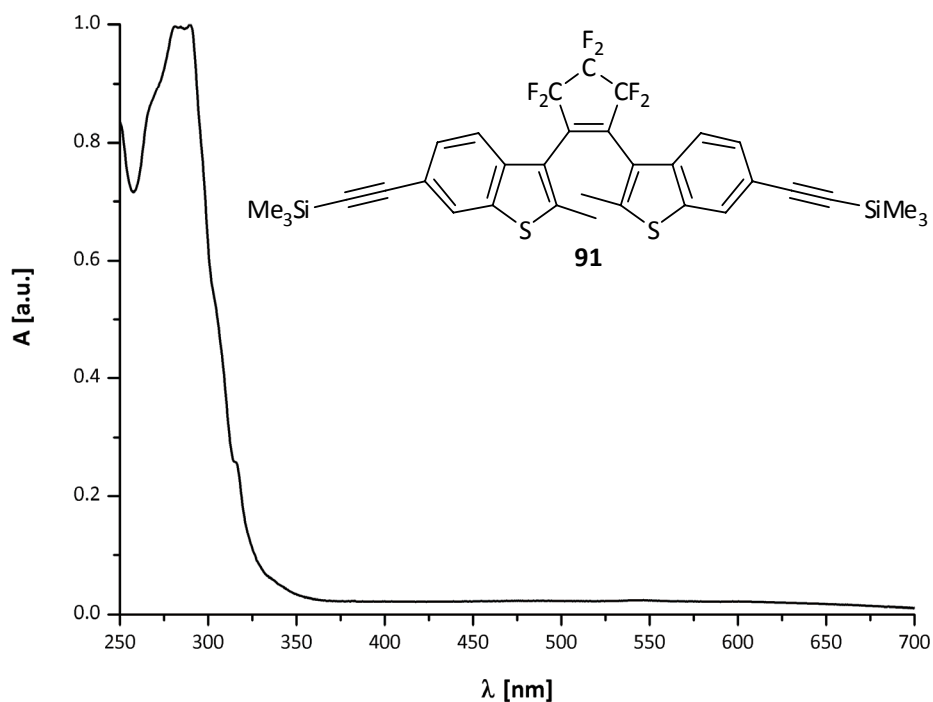
Eine weitere Möglichkeit, Terpyridin-Einheiten mit Diarylethenen zu verknüpfen, ist die SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kreuzkupplung (vgl. hierzu Abschnitt 4.2.1.2). Da die Anbindung von Acetylen-Einheiten an Terpyridin-Systeme nicht erfolgreich war, wurde alternativ versucht, den Diiod-Schalter **72** mit Trimethylsilylacetylen unter SONOGASHIRA-HAGIHARA-Bedingungen zur Reaktion zu bringen (Abbildung 4.45):



**Abbildung 4.45:** Sonogashira-Hagihara-Kupplung am Diiod-Diarylethen **72**.

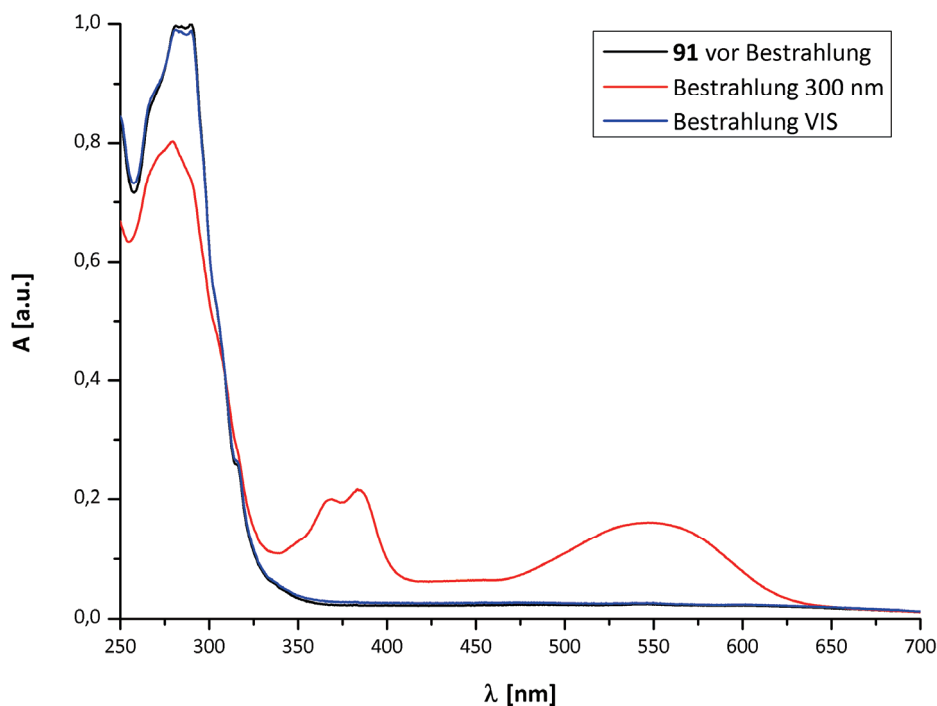
In Triethylamin als Lösungsmittel (und gleichzeitiger organischer Base) reagiert **72** in Gegenwart von 5 mol% Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 30 mol% Kupfer(I)iodid mit Trimethylsilylacetylen zum Kupplungsprodukt **91**. Dieses lässt sich nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan) in 68 % Ausbeute als gelber Feststoff erhalten und wurde durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die Kreuzkupplung zum Bisethinyl-Diarylethen **91** ist die erste SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kupplung am perfluorierten Bisbenzo[*b*]thiophenyl-Schalter **72**. In Abbildung 4.46 ist das UV/VIS-Spektrum der Verbindung **91** gezeigt:



**Abbildung 4.46:** UV/VIS-Absorptionsspektrum des Bisethinyl-Diarylethens **91**.

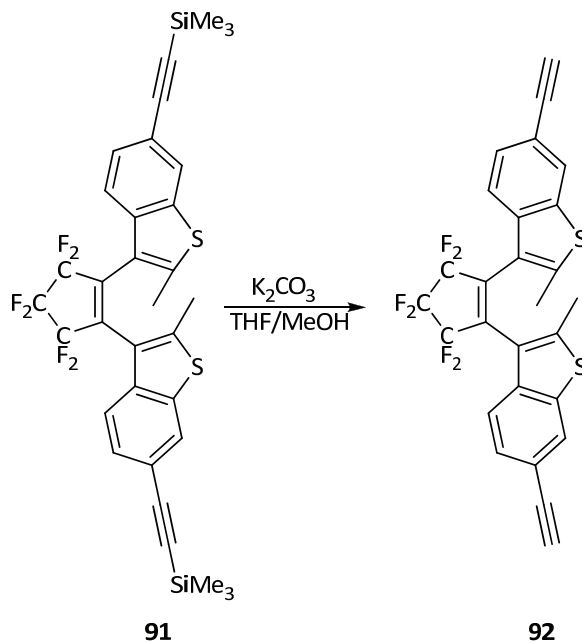
Bestrahlung einer  $10^{-5}$  M Lösung des Diarylethens **91** in Chloroform mit Licht der Wellenlänge 300 nm führt wie erwartet zur Ringschlussreaktion (*rote Kurve*), unter sichtbarem Licht findet die Rückreaktion statt (*blaue Kurve*, Abbildung 4.47):



**Abbildung 4.47:** UV/VIS-Spektren des Diarylethens **91** nach Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen.

Lediglich bei Bestrahlung mit härterem UV-Licht ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) lassen sich Anzeichen für Photodegradation beobachten.

Um Folgereaktionen des Bisethinyl-Diarylethens **91** zu ermöglichen, müssen die Trimethylsilyl-Gruppen abgespalten werden. Diese Abspaltung gelingt in den meisten Fällen unter sehr milden Bedingungen mit Kaliumcarbonat in THF/Methanol (Abbildung 4.48):



**Abbildung 4.48:** Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppen.

Die Abspaltung der Schutzgruppen lässt sich dünnschichtchromatographisch verfolgen, das Produkt **92** lässt sich jedoch nicht isolieren. Beim Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bleibt ein brauner Feststoff zurück, der sich NMR-spektroskopisch nicht identifizieren lässt.

Auf eine vollständige Charakterisierung des Dialkins **92** wurde daher verzichtet und das entschützte Diarylethen im Folgenden ohne weitere Aufreinigung mit dem Terpyridin-4'-yltrifluormethansulfonat **83** umgesetzt (Abbildung 4.49):

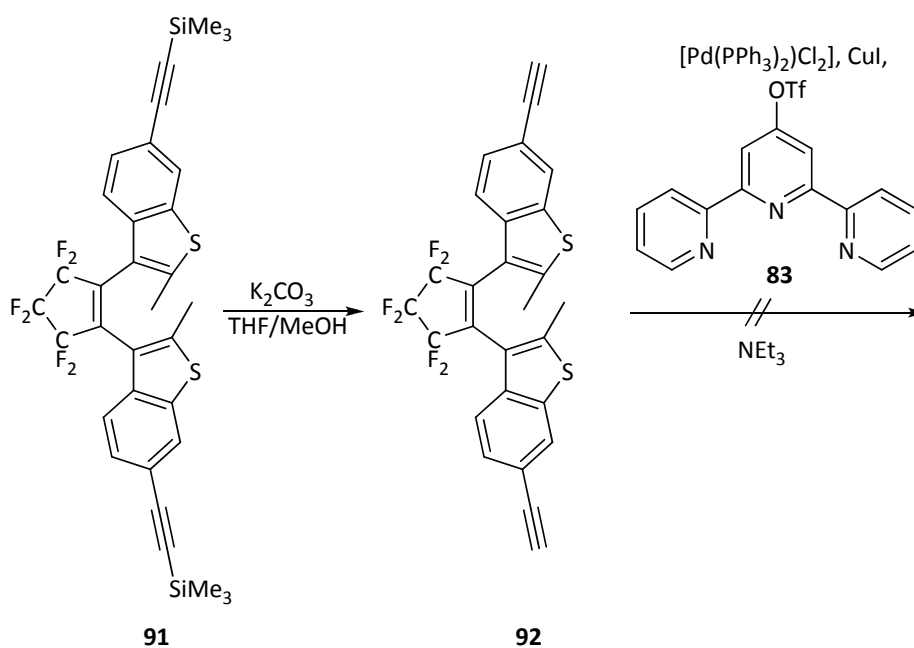


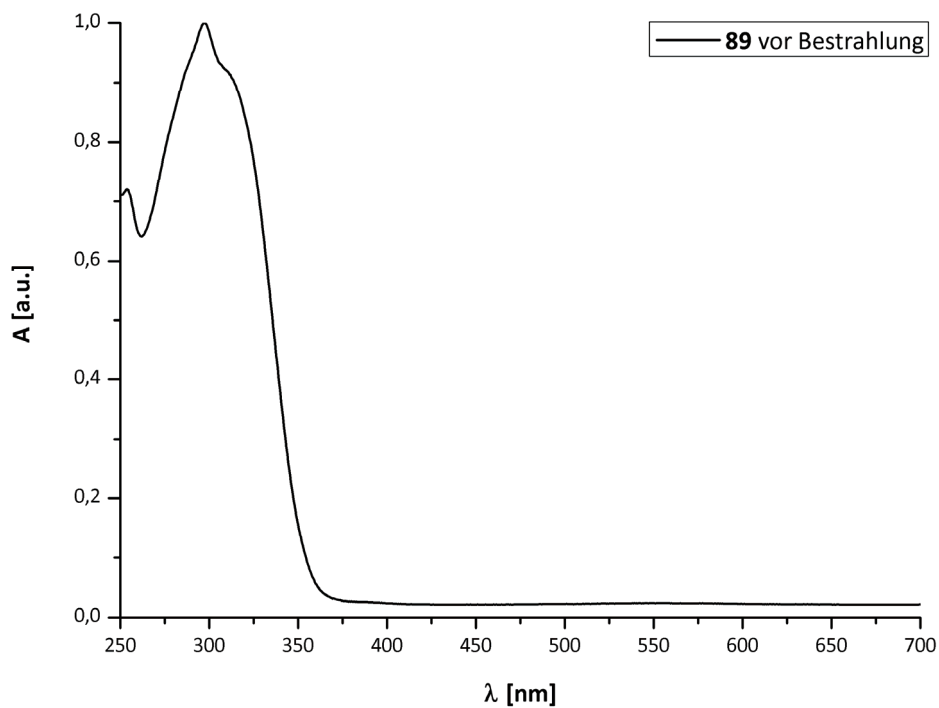
Abbildung 4.49: Versuch zur SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kupplung von **92** mit **83**.

Nach drei Stunden Reaktionszeit lässt sich im Reaktionsgemisch dünn-schichtchromatographisch neben dem Edukt **83** keine weitere Verbindung nachweisen. In MALDI-TOF-Messungen lassen sich weder Edukte noch das gewünschte Produkt beobachten.

Zusammenfassend konnte die Synthese von zwei Terpyridin-funktionalisierten Diarylethenen (**89** und **90**) durch SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplungsreaktionen gelingen, die vollständige Aufreinigung und Charakterisierung konnte jedoch nur vom *para*-Phenylen-verbrückten Bisterpyridin **89** gelingen. Dieses soll in der Folge UV/VIS-spektroskopisch untersucht werden (Abschnitt 4.2.3), um im Anschluss hieran die Synthese und Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen zu untersuchen (Abschnitte 4.2.4 und 4.2.5).

## 4.2.3 UV/VIS-Spektroskopie und Bestrahlung des freien Liganden

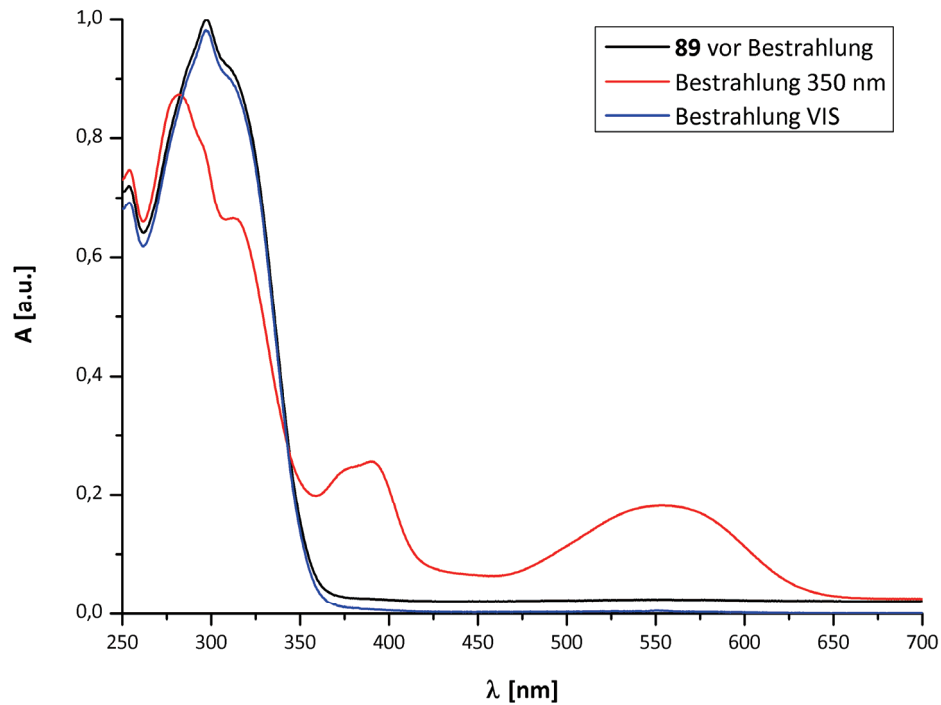
In Abbildung 4.50 ist das UV/VIS-Absorptionsspektrum des 1,2-Bis(2-methyl-6-((*p*-2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)phenyl)benzo[*b*]thiophen-3-yl)perfluorocyclopent-1-ens (**89**),  $10^{-5}$  M in THF, gezeigt:



**Abbildung 4.50:** UV/VIS-Spektrum des Bis(terpyridinyl)diarylethens **89**.

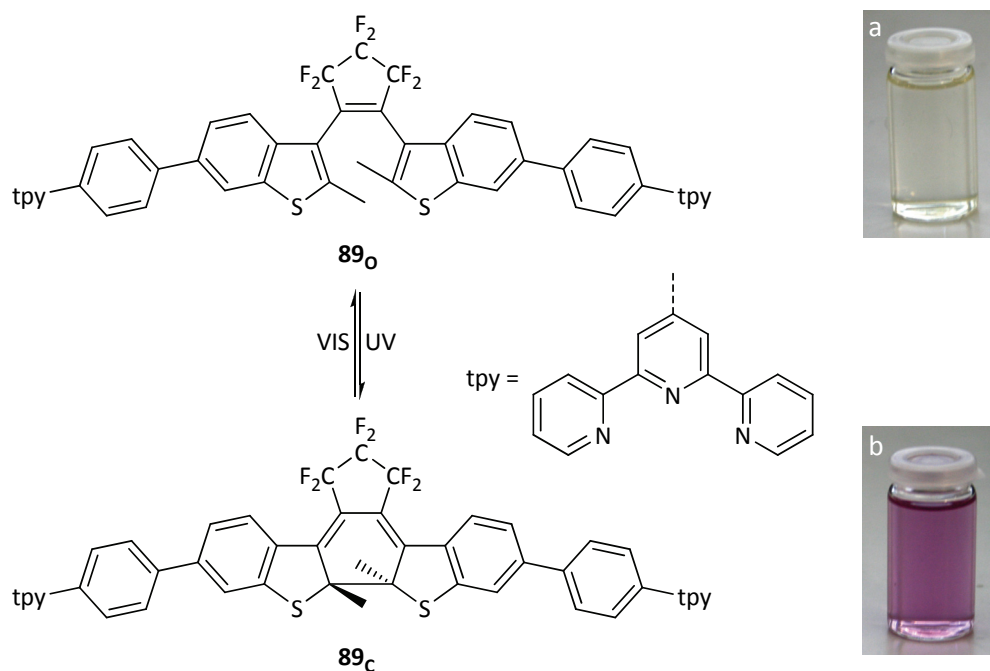


Bestrahlt man die  $10^{-5}$  M Lösung von **89** in THF mit UV-Licht der Wellenlänge 350 nm, so erhält man das in Abbildung 4.51 *rot* dargestellte Absorptionsspektrum, das durch die Ringschlussreaktion des Diarylethens entsteht. Das in *blau* dargestellte Spektrum, das sich nach Bestrahlung der Reaktionslösung mit sichtbarem Licht erhalten lässt, belegt die Reversibilität der Photoreaktion.



**Abbildung 4.51:** UV/VIS-Spektren des Diarylethens **89** nach Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen.

Das Terpyridin-funktionalisierte Diarylethen **89** ist also mindestens in seiner freien Form ein photochromes System, das die in Abbildung 4.52 gezeigte reversible Ringschlussreaktion eingeht – zur Veranschaulichung sind außerdem Fotografien der Reaktionslösung vor (**89<sub>o</sub>**, a) und nach Bestrahlung mit UV-Licht (**89<sub>c</sub>**, b) gezeigt.



**Abbildung 4.52:** Photoreaktion des Diarylethens **89** und Fotografien der Reaktionslösung.

#### 4.2.4 Bestrahlung in Gegenwart von Übergangsmetallionen

Im Folgenden soll nun untersucht werden, ob der Zusatz verschiedener Übergangsmetallionen einen Effekt auf die Photoreaktion des ditopischen Photoschalters **89** hat. Auf Isolierung und Charakterisierung der entstehenden Komplexe wurde dabei weitestgehend verzichtet – die *in situ* gebildeten und untersuchten Komplexe werden im Folgenden als [M@**89**] bezeichnet

Um eine vollständige Umsetzung des photoschaltbaren Liganden **89** zu garantieren, wurde dieser zunächst in Methanol suspendiert – wie die meisten Terpyridine ist auch **89** in Methanol unlöslich und kann nur durch Koordination an Übergangsmetallionen in Lösung gebracht werden. Im Anschluss wurden zwei Äquivalente eines Übergangsmetallsalzes oder -komplexes zugegeben und die Reaktionsmischung mindestens eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

##### a) Eisen(II)

Bei Umsetzung des Liganden **89** mit Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat nimmt die Lösung die für Eisen(II)-Terpyridinkomplexe typische tiefblaue Farbe an. Abbildung 4.53 zeigt das UV/VIS-Absorptionsspektrum der methanolischen Lösung des Komplexes [Fe@**89**]:

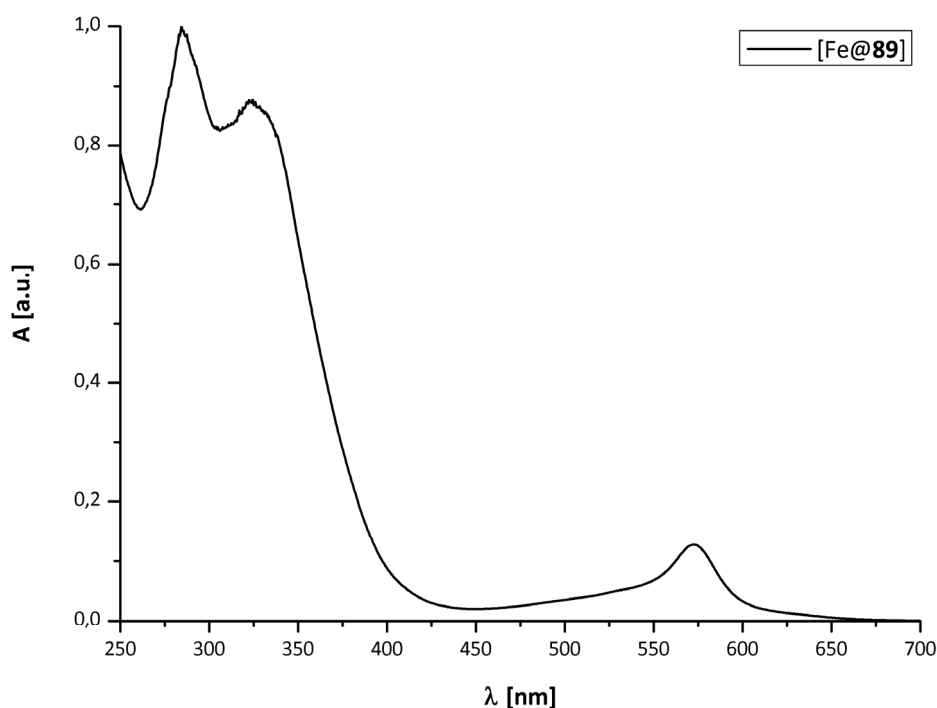
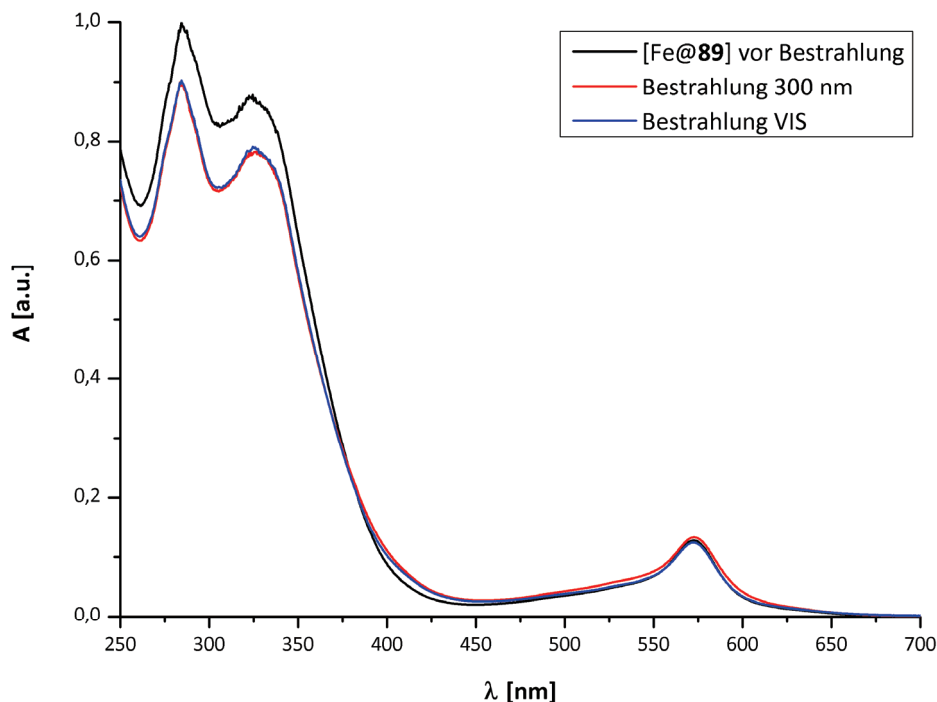


Abbildung 4.53: UV/VIS-Spektrum von [Fe@**89**].

Es ist deutlich die MLCT-Absorptionsbande des Komplexes bei  $\lambda_{\text{max}} = 570$  nm zu erkennen. Ein Absorptionsmaximum der geschlossenen Form des freien Liganden liegt mit  $\lambda \approx 560$  nm im Bereich der MLCT-Bande – diese Eigenschaft sollte zumindest einen Effekt auf die Rückreaktion haben.

In Abbildung 4.54 ist der Verlauf der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 300 nm (*rote* Kurve) und anschließender Bestrahlung mit sichtbarem Licht (*blaue* Kurve) gezeigt:

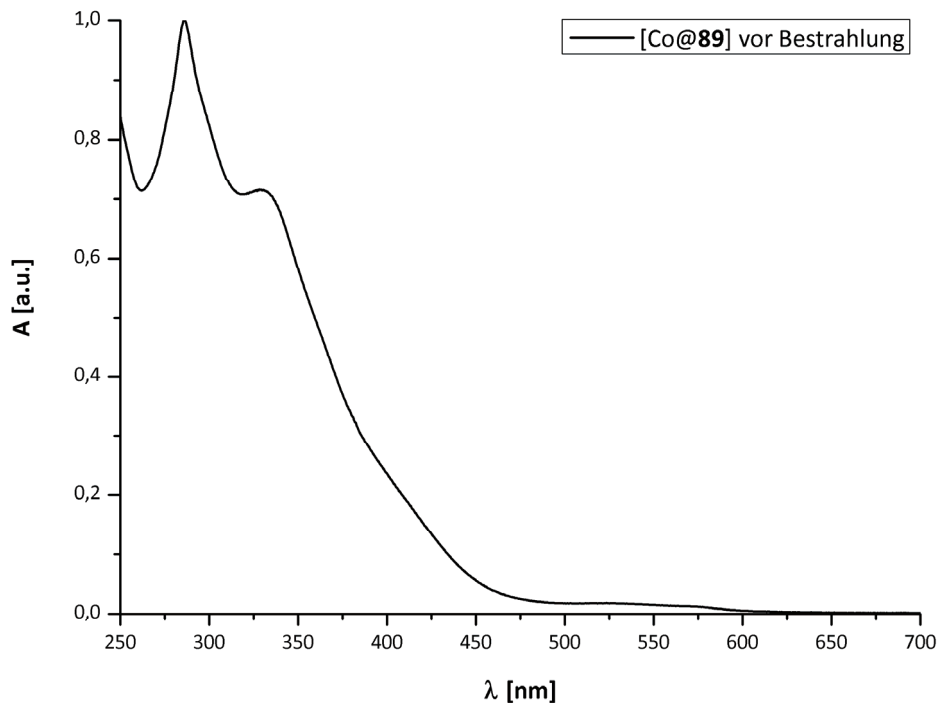


**Abbildung 4.54:** UV/VIS-Spektren von [Fe@89] nach Bestrahlung.

Im UV-Bereich des Spektrums ( $250 \text{ nm} < \lambda < 380 \text{ nm}$ ) lässt sich eine Abnahme der Absorption beobachten, die auch im freien Liganden **89** auftritt (vgl. Abbildung 4.51), im Bereich oberhalb von  $\lambda = 380 \text{ nm}$  zeigen sich jedoch keine signifikanten Änderungen der Absorption. Eine leichte Zunahme der Absorption bei Bestrahlung ist zu beobachten, diese ist jedoch zu gering, um als Anzeichen für eine Photocyclisierung des Liganden gewertet zu werden. Zusätzlich ändert sich das Absorptionsspektrum des Komplexes bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht nicht, was gegen eine Reversibilität einer hypothetisch ablaufenden Photoreaktion spricht. Es scheint, als ließe sich die photochrome Reaktion des Liganden durch Zusatz von Eisen(II)-Ionen inhibieren.

## b) Cobalt(II)

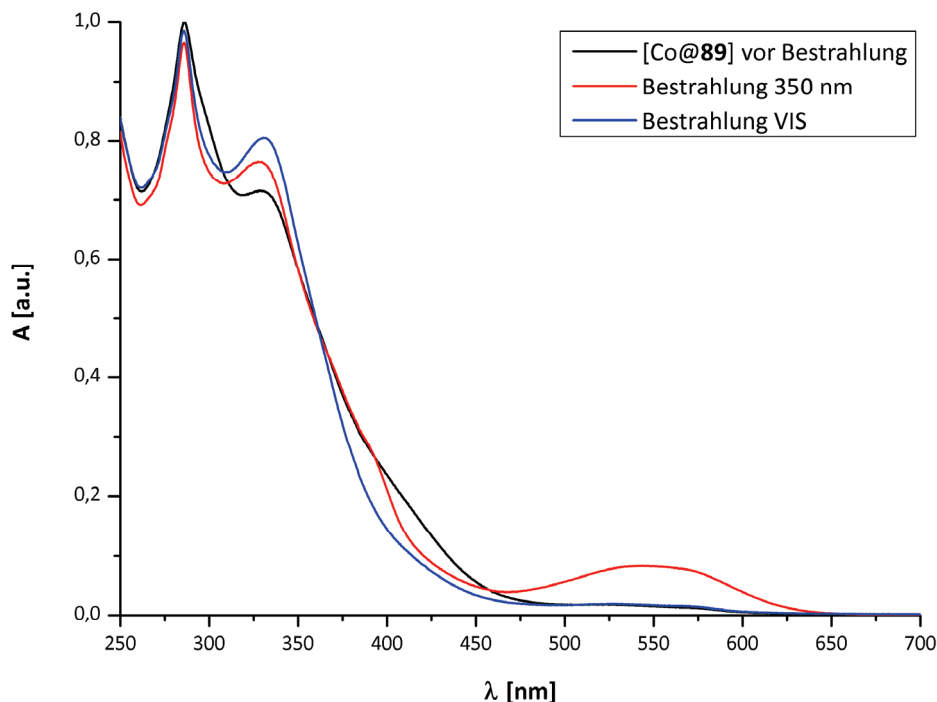
Der Cobalt(II)-Komplex [Co@**89**] wurde durch Umsetzung des Liganden mit wasserfreiem Cobalt(II)chlorid in Methanol erhalten. In Abbildung 4.55 ist das Absorptionsspektrum des erhaltenen Komplexes gezeigt:



**Abbildung 4.55:** UV/VIS-Absorptionsspektrum von [Co@**89**].

Die Absorptionsbanden des offenen Liganden **89** sind – wie in Abschnitt 2.2.3 (Abbildung 2.26) beschrieben und auch schon im Eisenkomplex zu beobachten (vgl. Abbildung 4.53) – bathochrom verschoben, außerdem sind die beiden sehr dicht beieinander liegenden Absorptionsmaxima des freien Liganden (vgl. Abbildung 4.50) etwas auseinander gezogen. Zusätzlich lässt sich im Bereich zwischen  $\lambda = 380$  nm und  $\lambda = 450$  nm eine leichte Schulter erkennen, die aufgrund ihrer Lage möglicherweise einem MC-Übergang (Co(II)  $\rightarrow$  Co(III)) zuzuordnen ist.

Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 350 nm liefert das in Abbildung 4.56 *rot* dargestellte Spektrum, anschließende Bestrahlung mit sichtbarem Licht ergibt das *blau* dargestellte Spektrum:



**Abbildung 4.56:** UV/VIS-Spektren von [Co@89] nach Bestrahlung.

Hier zeigt sich ganz deutlich die Zunahme der Absorption zwischen 500 nm und 600 nm Wellenlänge; diese ist als Indiz für eine ablaufende Photocyclisierung des Liganden zu werten. Dass die Bestrahlung mit sichtbarem Licht zur Abnahme der Absorption in diesem Bereich führt, spricht ebenfalls für die photochrome Reaktion des Liganden. Gleichzeitig kann aber auch eine Abnahme der Absorption im nahen UV-Bereich ( $360 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$ ) sowie eine deutliche Zunahme der Absorption im Bereich zwischen 300 und 360 nm beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung wäre die Photodissoziation des Komplexes, da der freie Ligand **89** ein vergleichbares Verhalten zeigt (vgl. Abbildung 4.51). Offenbar inhibiert der Zusatz von Cobalt(II)-Ionen die Photoreaktion des Liganden zwar nicht, der entstehende Komplex scheint aber unter Bestrahlung zu dissoziieren.

## c) Nickel(II)

Der Nickel(II)-Komplex [Ni@**89**] wurde durch Umsetzung des Liganden **89** mit Nickel(II)-acetylacetonat [Ni(acac)<sub>2</sub>] in Methanol erhalten. Abbildung 4.57 zeigt das UV/VIS-Absorptionsspektrum des Komplexes:

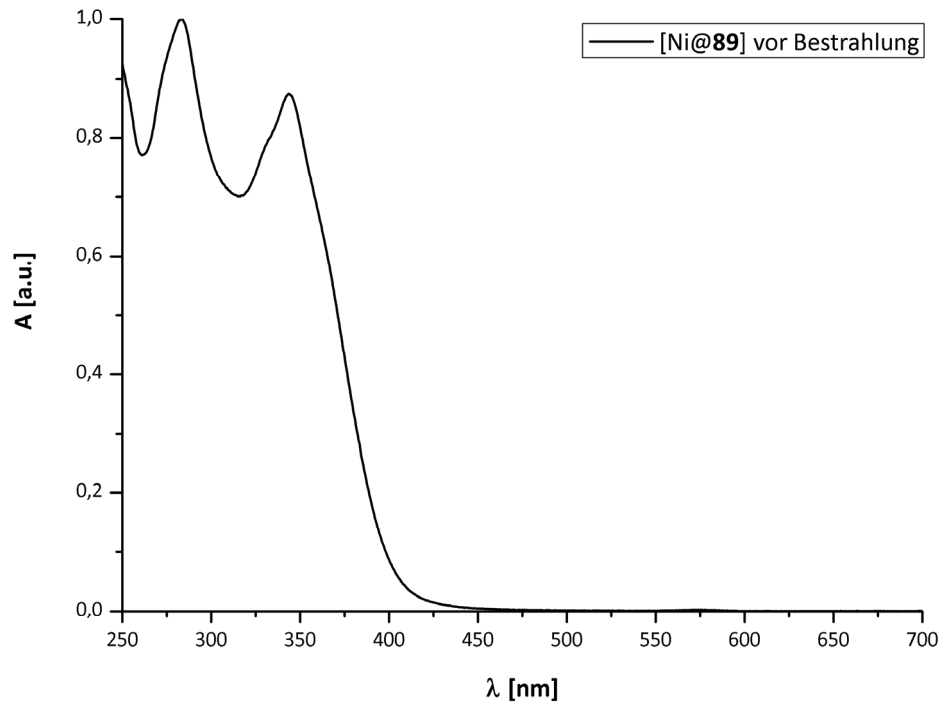
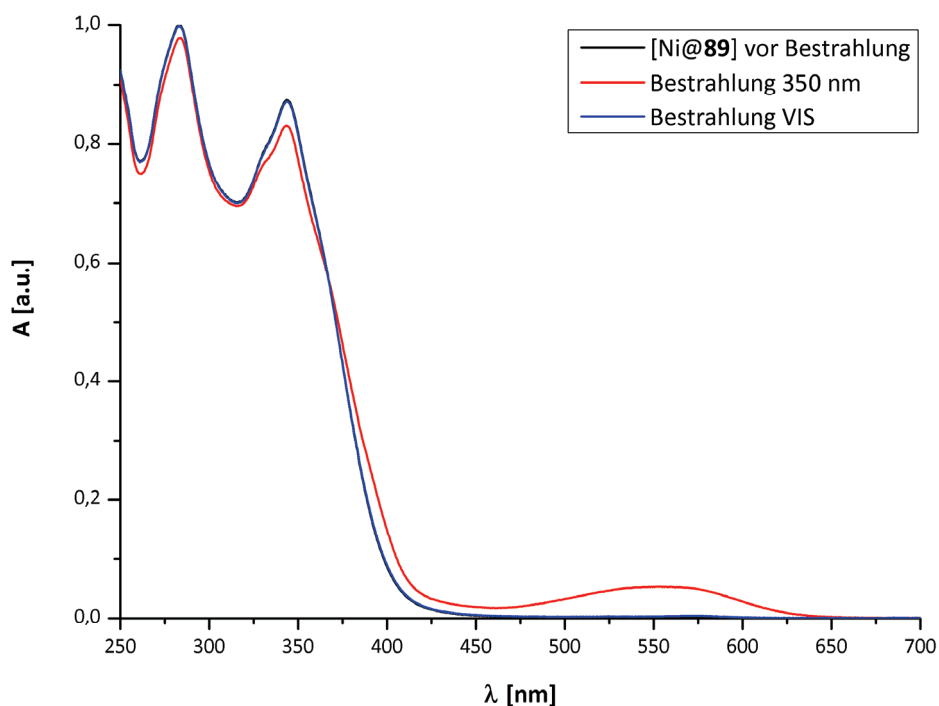


Abbildung 4.57: UV/VIS-Spektrum von [Ni@**89**].

Auch hier lassen sich die bathochrome Verschiebung der UV-Absorptionsbanden des freien Liganden **89** sowie eine Separation der beiden Absorptionsmaxima im UV-Bereich beobachten. Weitere Absorptionsbanden sind nicht zu erkennen.

Die Reaktionslösung wurde anschließend zunächst mit UV-Licht ( $\lambda = 350$  nm, rote Kurve in Abbildung 4.58), dann mit sichtbarem Licht bestrahlt (blaue Kurve):



**Abbildung 4.58:** UV/VIS-Spektren von [Ni@89] nach Bestrahlung.

Ähnlich dem Cobalt-Komplex [Co@89] lässt sich bei Bestrahlung mit UV-Licht eine Zunahme der Absorption im Bereich der geschlossenen Form des freien Liganden beobachten. Im Gegensatz zum Cobalt(II)-Analogon zeigt der Nickel(II)-Komplex [Ni@89] allerdings keine Anzeichen für Photodissoziationsprozesse – bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht wird das Ausgangs-UV/VIS-Spektrum zurückerhalten. Der Zusatz von Ni(II)-Ionen führt also nicht zur Inhibition der photochromen Reaktion von **89**.



## d) Zink(II)

Umsetzung des Liganden **89** mit Zink(II)trifluormethansulfonat in Methanol führt zur Bildung des Zink(II)-Komplexes [Zn@**89**]. Das UV/VIS-Spektrum dieses Komplexes ist in Abbildung 4.59 gezeigt:

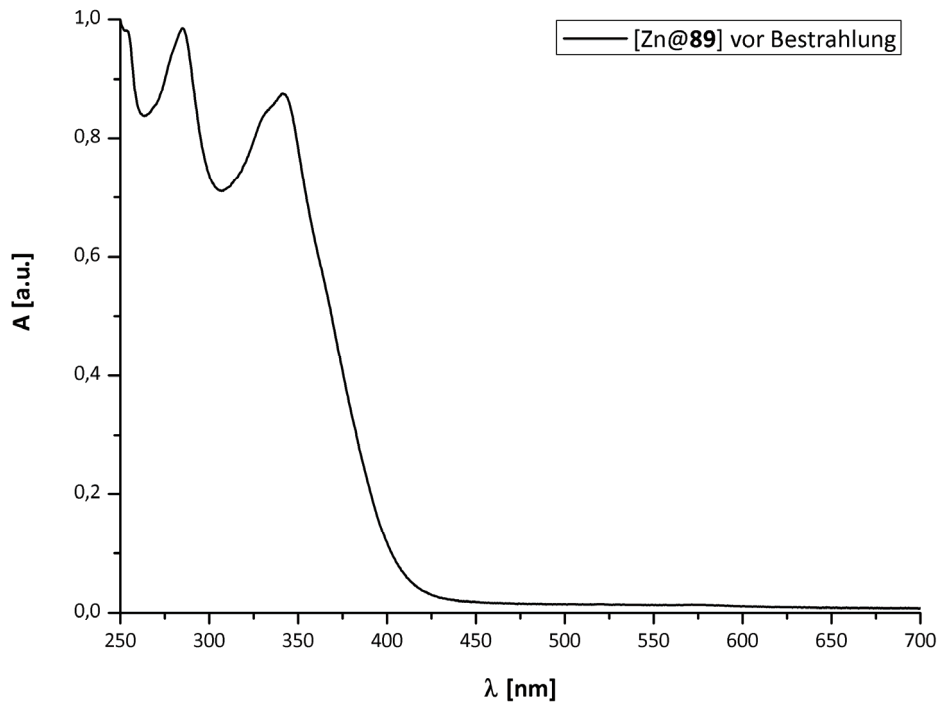
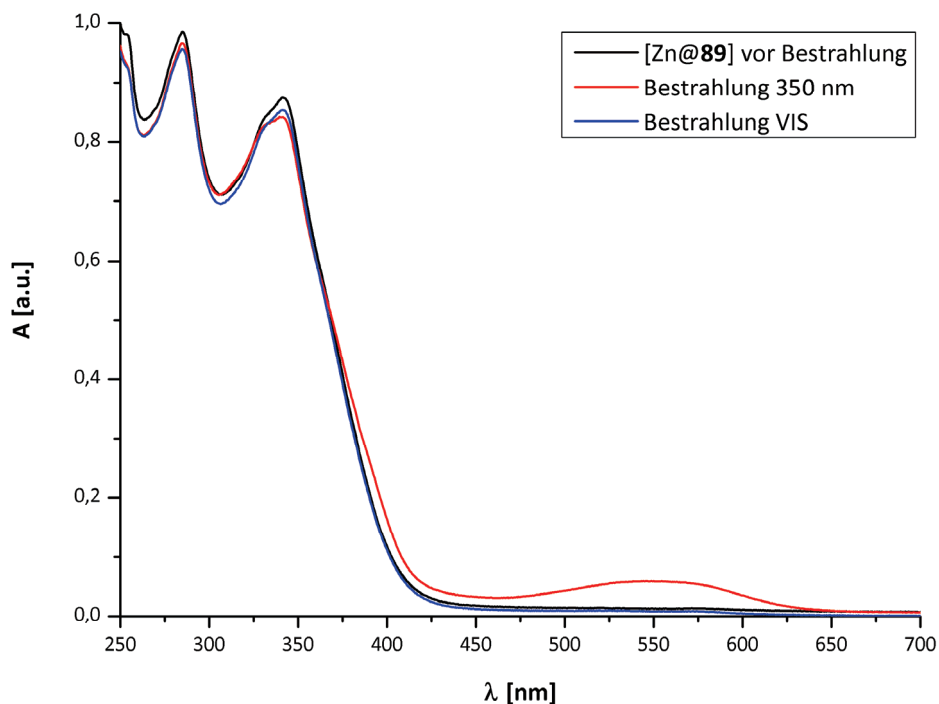


Abbildung 4.59: UV/VIS-Spektrum von [Zn@**89**].

Ähnlich den anderen bisher untersuchten Spektren finden sich auch in [Zn@**89**] die bathochrome Verschiebung sowie eine Separation der Absorptionsbanden des Liganden **89**. Wie für Zink(II) erwartet, zeigt das UV/VIS-Absorptionsspektrum keine weiteren Banden, da MC- oder MLCT-Übergänge in Zink(II)-Komplexen nicht möglich sind.

Bestrahlung der Reaktionslösung mit UV- ( $\lambda = 350$  nm) und sichtbarem Licht liefert die in Abbildung 4.60 dargestellten Spektren:



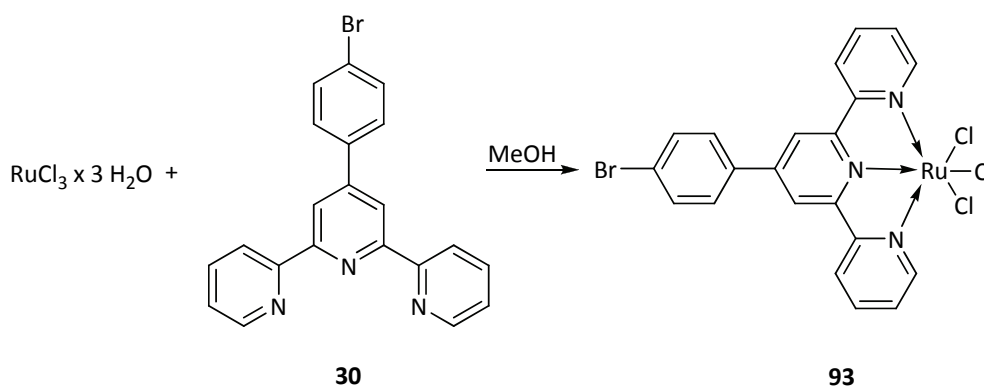
**Abbildung 4.60:** UV/VIS-Spektren von [Zn@89] nach Bestrahlung.

Auch hier zeigen sich deutliche Hinweise darauf, dass die Photoreaktion des Liganden trotz der Anwesenheit der Zink(II)-Ionen abläuft (*rote* Kurve). Das *blau* dargestellte Spektrum wird nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht erhalten und belegt die Reversibilität der Reaktion. Leichte Abweichungen vom Ausgangsspektrum zeigen sich im UV-Bereich zwischen 250 und 350 nm, eine dem Cobalt-Komplex [Co@89] vergleichbare Änderung zeigt sich jedoch nicht.

## e) Ruthenium(II)

Die Darstellung eines Ruthenium(II)-Komplexes erfolgte auf einem anderen Weg als die der bisher untersuchten Übergangsmetall-Komplexe – das liegt im Wesentlichen daran, dass für die Synthese eines Ruthenium(II)-Komplexes eine Ruthenium(III)-Vorstufe verwendet wird und damit eine Reduktion nötig ist; die Syntheseroute hat aber auch den Vorteil, dass sie die Darstellung asymmetrischer Ruthenium(II)bisterpyridin-Komplexe erlaubt.

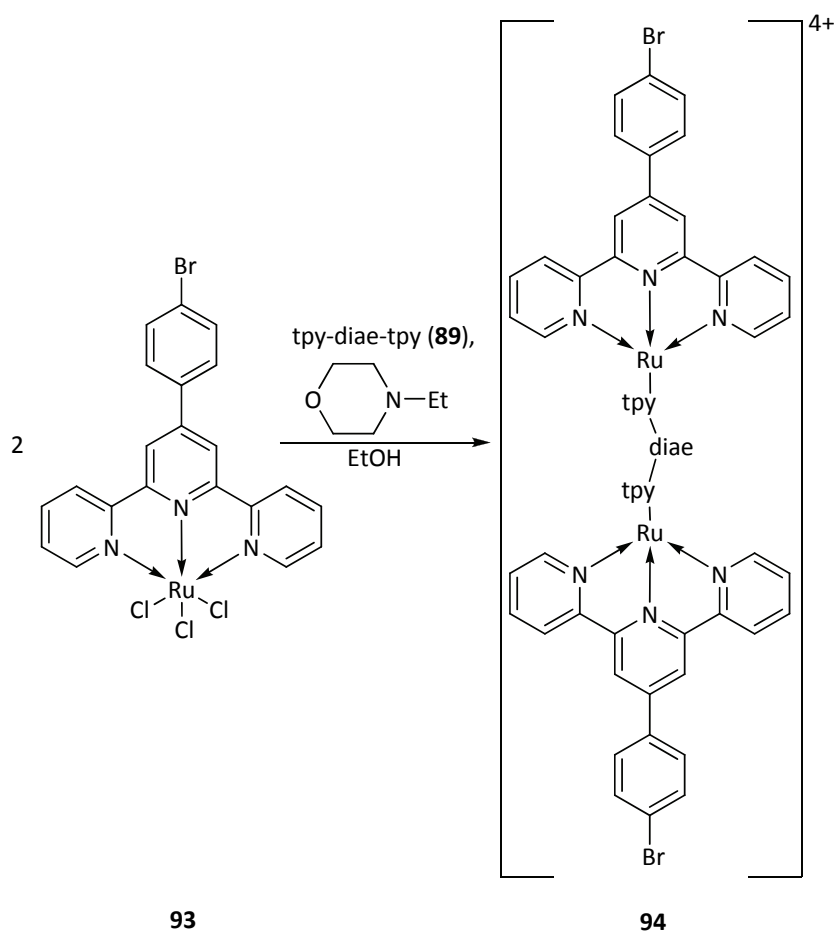
Zur Synthese eines zweikernigen Zielkomplexes wurde zunächst Ruthenium(III)chlorid-Trihydrat mit einem einfachen Terpyridin – dem in Abschnitt 4.2.1.2 gezeigten 4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''terpyridin (**30**) – in Methanol zum Terpyridinruthenium(III)chlorid **93** umgesetzt (Abbildung 4.61):



**Abbildung 4.61:** Darstellung des Ru(III)-Komplex [(**30**) $\text{RuCl}_3$ ] (**93**).

Der dunkelbraune Komplex, der in 55 % Ausbeute erhalten wird, ist in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich und wurde ohne weitere Analytik<sup>[102]</sup> in der Folgereaktion eingesetzt.

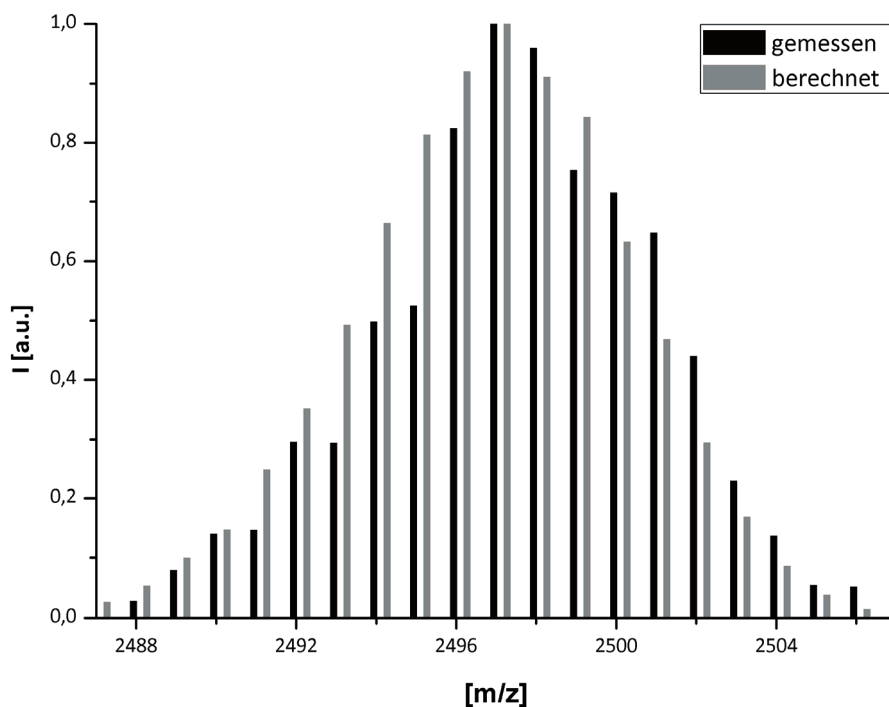
Der Ligand **89** (im Folgenden aus Gründen der Übersichtlichkeit als *tpy-diae-tpy* bezeichnet) und der Ruthenium(III)-Komplex **93** werden in Ethanol in Gegenwart von *N*-Ethylmorpholin zum Rückfluss erhitzt (Abbildung 4.62).



**Abbildung 4.62:** Synthese des binuklearen Komplexes  $[(\mathbf{30})\text{Ru}(\textit{tpy-diae-tpy})\text{Ru}(\mathbf{30})]^{4+}$  (**94**).

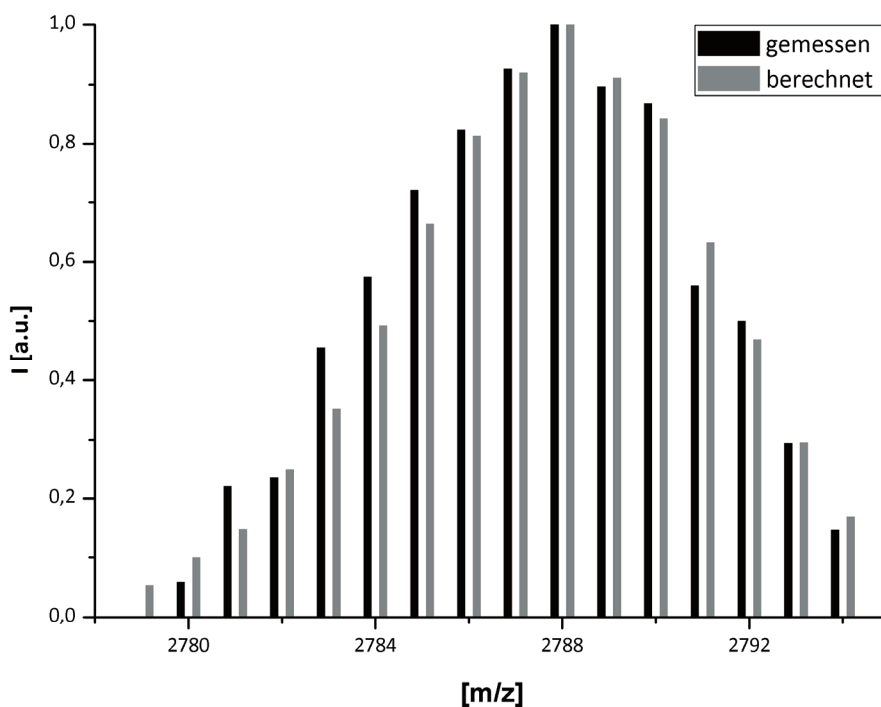
Nach Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat im Überschuss bildet sich ein tiefroter Niederschlag, der nach Zentrifugation säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: Acetonitril/Wasser/gesättigte wässrige Kaliumhexafluorophosphat-Lösung 95:4:1) gereinigt wird und schließlich den gewünschten Komplex  $[(\mathbf{30})\text{Ru}(\textit{tpy-diae-tpy})\text{Ru}(\mathbf{30})]^{4+}$  (**94**) in 40 % Ausbeute als Tetrakis(hexafluorophosphat) in Form eines tiefroten Feststoffes liefert. Der erhaltene Komplex wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch (MALDI-TOF und ESI) charakterisiert.

Abbildung 4.63 zeigt den Vergleich zwischen der erhaltenen und der berechneten Isotopenverteilung des  $[(\mathbf{30})\text{Ru}(\text{tpy-diae-tpy})\text{Ru}(\mathbf{30})](\text{PF}_6)_3$ -Kations im ESI-Massenspektrum.



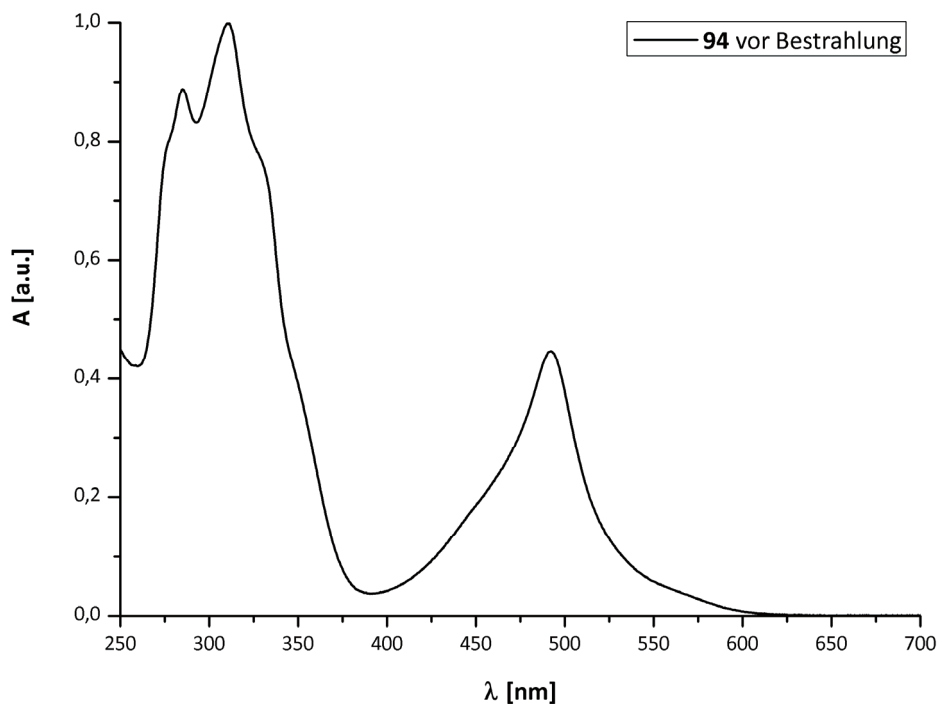
**Abbildung 4.63:** Vergleich der gemessenen und berechneten Isotopenverteilung für  $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$ .

Das simulierte Massenspektrum ist dem gemessenen weitgehend ähnlich und bestätigt damit das Vorliegen des Komplexes  $[(\mathbf{30})\text{Ru}(\text{tpy-diae-tpy})\text{Ru}(\mathbf{30})](\text{PF}_6)_4$  (**94**). Im Negativ-Modus lässt sich im ESI-Massenspektrum das Anion  $[(\mathbf{30})\text{Ru}(\text{tpy-diae-tpy})\text{Ru}(\mathbf{30})](\text{PF}_6)_5^-$  detektieren, dessen Isotopenverteilung ebenfalls simuliert wurde (Abbildung 4.64):



**Abbildung 4.64:** Vergleich der gemessenen und berechneten Isotopenverteilung für  $[\text{M} + \text{PF}_6]^-$ .

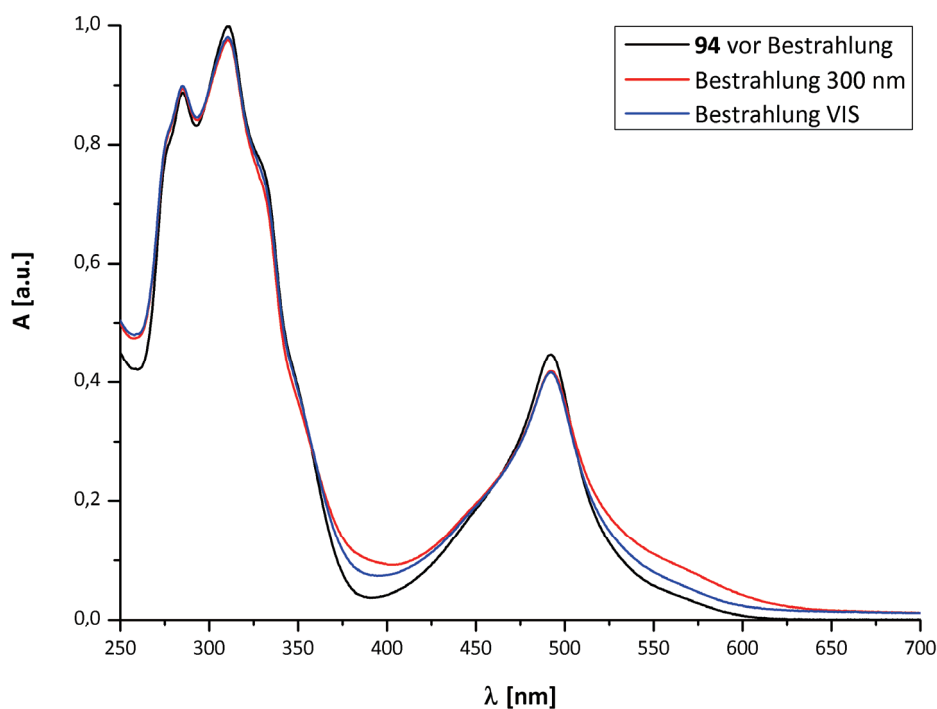
Das UV/VIS-Absorptionsspektrum des binuklearen Ruthenium(II)-Komplexes **94**, gelöst in Acetonitril, ist in Abbildung 4.65 gezeigt:



**Abbildung 4.65:** UV/VIS-Spektrum von **94**.

Ähnlich zum Eisen(II)-Komplex lässt sich auch hier deutlich die MLCT-Bande bei  $\lambda_{\text{max}} \approx 490$  nm erkennen, deren Absorptionsmaximum zwar nicht mit dem Absorptionsmaximum der geschlossenen Form des freien Liganden (**89<sub>c</sub>**) zusammenfällt, die Banden überlappen sich aber zumindest zum Teil (vgl. hierzu auch Abschnitt 4.2.5, Abbildung 4.67b).

Wird die Acetonitril-Lösung des Komplexes **94** mit UV-Licht ( $\lambda = 300$  nm) bestrahlt, ergibt sich das in Abbildung 4.66 rot dargestellte Absorptionsspektrum. Bestrahlung mit sichtbarem Licht liefert das blau dargestellte Spektrum:



**Abbildung 4.66:** UV/VIS-Spektren von **94** nach Bestrahlung.

Eindeutige Aussagen zum Ablauf der Photocyclisierung im zentralen Liganden **89** lassen sich anhand der erhaltenen Spektren nur schwer treffen: Während – vergleichbar zum freien Liganden (Abbildung 4.51) – im Bereich zwischen 360 und 460 nm sowie oberhalb von 500 nm eine Zunahme der Absorption und damit ein Hinweis auf die Photocyclisierung zu beobachten ist, nimmt die Absorption im Bereich der MLCT-Bande deutlich ab. Es erscheint plausibel, dass die Photoreaktion des Liganden den für die MLCT-Bande maßgeblichen Elektronenübergang durch Änderung der Molekülgeometrie beeinflusst (schwächt). Diese kausale Beziehung stände im Gegensatz zu den Beobachtungen, die im Eisen(II)-Komplex gemacht wurden – hier scheint umgekehrt der MLCT-Übergang die Photoreaktion zu inhibieren.

## 4.2.5 Diskussion der Ergebnisse

In Abbildung 4.67 sind die Absorptionsspektren des freien Liganden (**89**, fett schwarz dargestellt) im Vergleich zu den Spektren des Liganden in Gegenwart der zugesetzten Übergangsmetalle gezeigt (a: vor Bestrahlung; b: nach Bestrahlung mit UV-Licht):

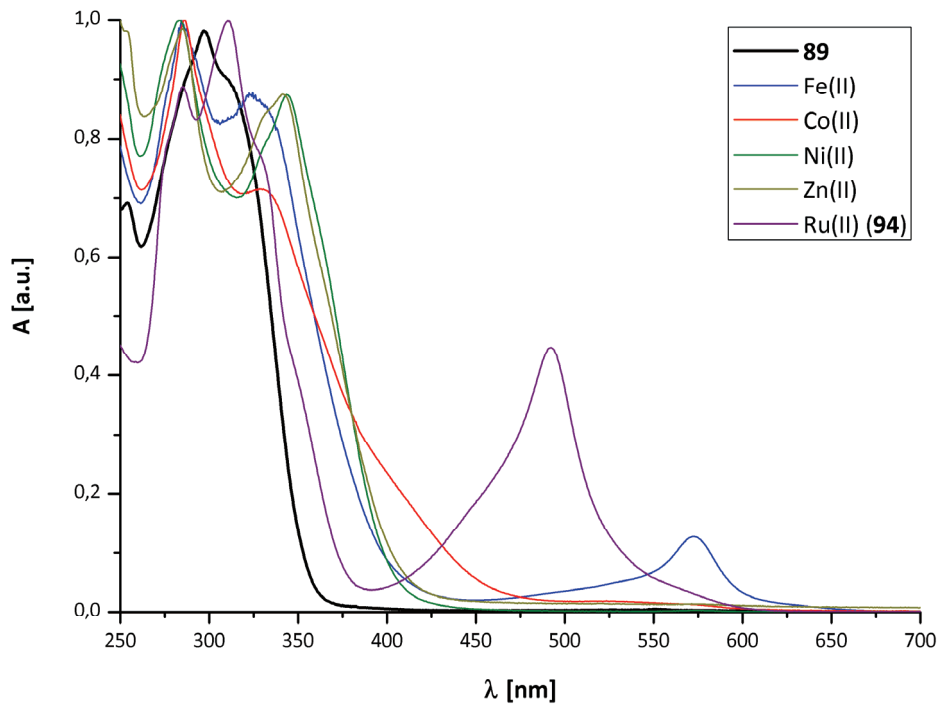


Abbildung 4.67a: Absorptionsspektren des Liganden **89** und seiner Metallkomplexe vor Bestrahlung.

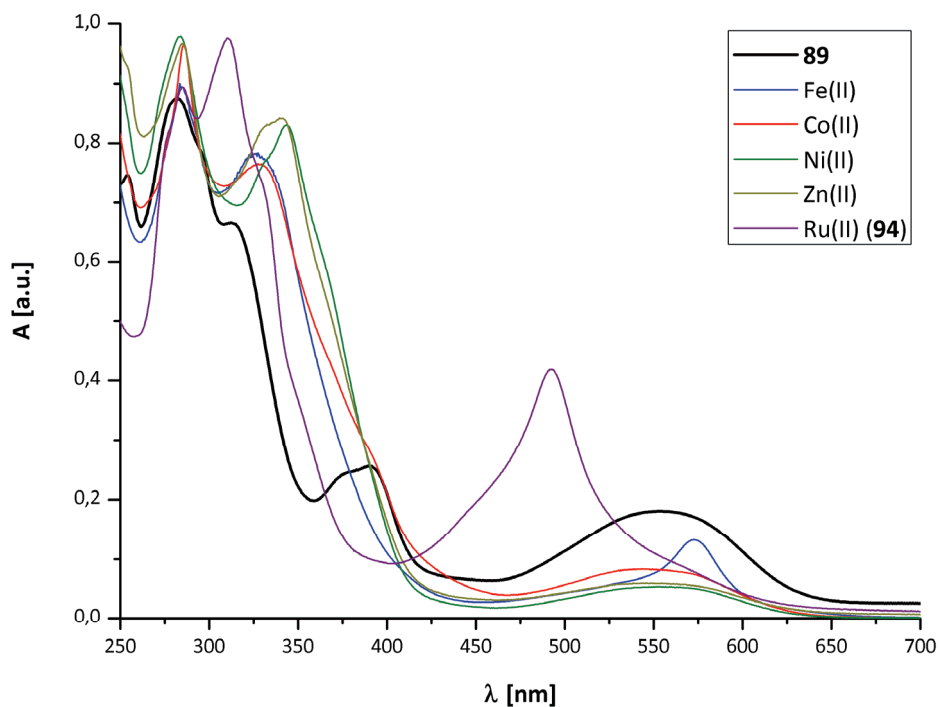


Abbildung 4.67b: Absorptionsspektren des Liganden **89** und seiner Metallkomplexe nach Bestrahlung.



In allen untersuchten Übergangsmetall-Komplexen lässt sich eine bathochrome Verschiebung der UV-Absorptionsbanden des ditopischen Liganden **89** beobachten (Abbildung 4.67a), hiervon zeigt der Ruthenium(II)-Komplex **94** die geringste Verschiebung. Die Koordination des Bisterpyridins **89** an Nickel(II) und Zink(II) hat keine Auswirkung auf die Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums, während der Cobalt(II)-Komplex eine Schulter im nahen UV-Bereich zeigt; die Eisen(II)- und Ruthenium(II)-Komplexe weisen die erwarteten MLCT-Banden bei  $\lambda \approx 560$  nm ([Fe@**89**]) bzw.  $\lambda \approx 490$  nm (**94**) auf.

Die Bestrahlung des Eisen(II)-Komplexes [Fe@**89**] führt laut den erhaltenen Absorptionsspektren nicht zur Ringschlussreaktion des verbrückenden Liganden **89**. Es ist zwar eine Abnahme der Absorption im UV-Bereich zu beobachten (vgl. hierzu Abbildung 4.54), eine dem freien Liganden vergleichbare Absorptionsbande im sichtbaren Bereich entsteht jedoch nicht. Weiterhin ist die Abnahme der UV-Absorption nicht reversibel, was für die Inhibition der Photochromie von **89** in Gegenwart von Eisen(II)-Ionen spricht. Eine plausible Erklärung für diesen Befund liefert die Lage der MLCT-Bande in [Fe@**89**], die sich mit der Absorptionsbande des geschlossenen freien Liganden **89<sub>c</sub>** deckt: Der *metal to ligand charge transfer* vom Zentralmetall auf den Liganden **89** beeinflusst die elektronische Situation am Liganden stark genug, um die Photoreaktion der Bis(benzo[*b*]thiophenyl)perfluorocyclopenten-Einheit zu verhindern.

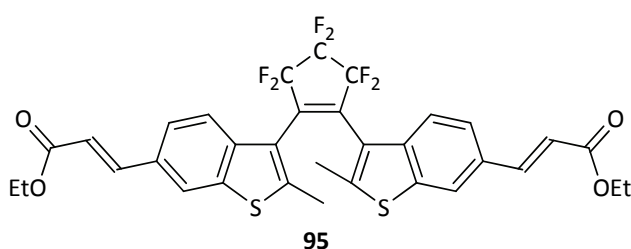
Eine andere Situation lässt sich im Ruthenium(II)-Komplex **94** beobachten: Hier bleibt bei Bestrahlung mit UV-Licht die Absorption des Komplexes im UV-Bereich annähernd konstant, während die Absorption im sichtbaren Bereich fast ausschließlich zunimmt: Lediglich die MLCT-Bande des binuklearen Komplexes verliert an Intensität. In den Arbeiten von ABRUÑA *et al.* wird die Intensität der MLCT-Bande in Korrelation mit der Kommunikation beider Ruthenium-Zentren gesetzt.<sup>[71]</sup> Im Hinblick auf die am Komplex **94** gemachten Beobachtungen erscheint die Annahme plausibel, dass die Photoreaktion des verbrückenden Liganden **89** die Kommunikation zwischen den Ruthenium(II)-Kernen einschränkt.

In den anderen untersuchten Übergangsmetallkomplexen (Cobalt(II), Nickel(II) und Zink(II)) konnten keine deutlichen Einflüsse der Zentralmetalle auf die Photoreaktion des Diarylethens **89** beobachtet werden, in den Cobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexen ließ sich jedoch eine deutliche Verlangsamung der Ringschlussreaktion feststellen. Die nötigen Bestrahlungszeiten erhöhten sich signifikant von 30 Sekunden (für den freien Liganden) auf mehrere Minuten. Diese Beobachtung legt nahe, dass bei Lichteinwirkung auch andere, vermutlich metallbedingte Prozesse ablaufen, die die Quantenausbeute der photochromen Reaktion zwar deutlich verringern, diese aber nicht grundsätzlich blockieren. Lediglich bei Anwesenheit von Zink(II)-Ionen ließ sich kein Einfluss auf Geschwindigkeit und Art der Photochromie beobachten.

### 4.3 Induzierte Anisotropie immobilisierter Diarylethene

#### 4.3.1 Synthese und Charakterisierung eines geeigneten Diarylethens

Die photoinduzierte Anisotropie photochromer Verbindungen in PMMA-Filmen setzt eine Orientierung der photochromen Bestandteile während der Polymerisation voraus (vgl. Abschnitt 2.3.3) – andernfalls würde die Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht eine statistisch gemittelte Absorption und damit optische *Isotropie* liefern. Für diese Orientierung erscheint es daher sinnvoll, vornehmlich solche photochrome Verbindungen zu verwenden, deren räumliche Ausmaße sich in allen drei Raumrichtungen deutlich unterscheiden – annähernd kugelförmige Verbindungen könnten keine Orientierung zeigen, da sie in sterischer Hinsicht isotrop sind. Mit Verbindung **95** ist in Abbildung 4.68 ein potentiell nutzbares Diarylethen gezeigt, dessen Benzo[*b*]thiophenyl-Einheiten durch Acrylsäure-Reste verlängert sind:



**Abbildung 4.68:** Ein potentielles Diarylethen für die Polarisationsholographie (**95**).

Neben einer im Vergleich zu nicht-funktionalisierten Diarylethenen (vgl. Abschnitt 4.2.1) deutlich verlängerten Achse entlang der Benzo[*b*]thiophen-Einheiten trägt Verbindung **95** zusätzlich reaktive Doppelbindungen, die möglicherweise eine kovalente Einbindung in PMMA-Filme erlauben. Im Vergleich zum Monomer Methylmethacrylat ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-CO}_2\text{Me}$ ) ist die reaktivere der endständigen Positionen – *trans* zur Carboxylat-Funktion – jedoch blockiert, daher sollte Verbindung **95** eine geringere Reaktivität zeigen.

Ein möglicher synthetischer Zugang zu der beschriebenen Verbindung **95** ist eine Palladium-katalysierte HECK-Reaktion des Diiod-Schalters **72** mit Ethylacrylat (Abbildung 4.69):

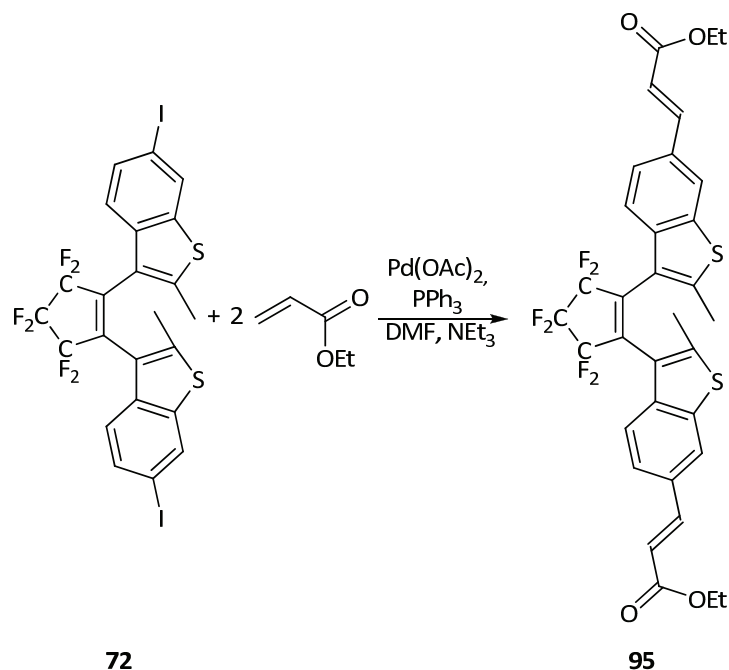


Abbildung 4.69: Synthese von **95** durch HECK-Reaktion von **72** mit Ethylacrylat.

Die Kreuzkupplung von **72** mit Ethylacrylat wurde in DMF als Lösungsmittel, in Gegenwart von Palladium(II)acetat/Triphenylphosphin als Katalysator und Triethylamin als Base, durchgeführt. Die Wahl der Reaktionsbedingungen orientierte sich hierbei an den Arbeiten von ZENG und KING, die am 9,10-Dibromanthracen HECK-Reaktionen mit bis zu 95 % Ausbeute durchführen konnten.<sup>[102]</sup>

Nach 70 Stunden Reaktionszeit bei 120 °C konnte dünn-schichtchromatographisch kein diiodiertes Edukt (**72**) mehr nachgewiesen werden. Wässrige Aufarbeitung und anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Ethylacetat 8:2) liefern das gewünschte Produkt (2*E*,2'*E*)-Diethyl-3,3'-(3,3'-(perfluorocyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(2-methylbenzo[*b*]thiophen-6,3-diyl))-bisacrylat (**95**) in moderater Ausbeute von 44 % in Form eines schwach gelben Feststoffes. Die in Abbildung 4.69 gezeigte Umsetzung stellt damit die erste erfolgreiche HECK-Reaktion an 3,3'-(Perfluorocyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(6-iod-2-methylbenzo[*b*]thiophen) (**72**) dar.

Die Charakterisierung des Produktes **95** erfolgte durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch ESI-Massenspektrometrie. Außerdem wurde die Identität von Verbindung durch IR-Spektroskopie bestätigt.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **95** zeigen sich unerwartete Signalmuster (Abbildung 4.70, die Zuordnungen sind *kursiv* dargestellt):

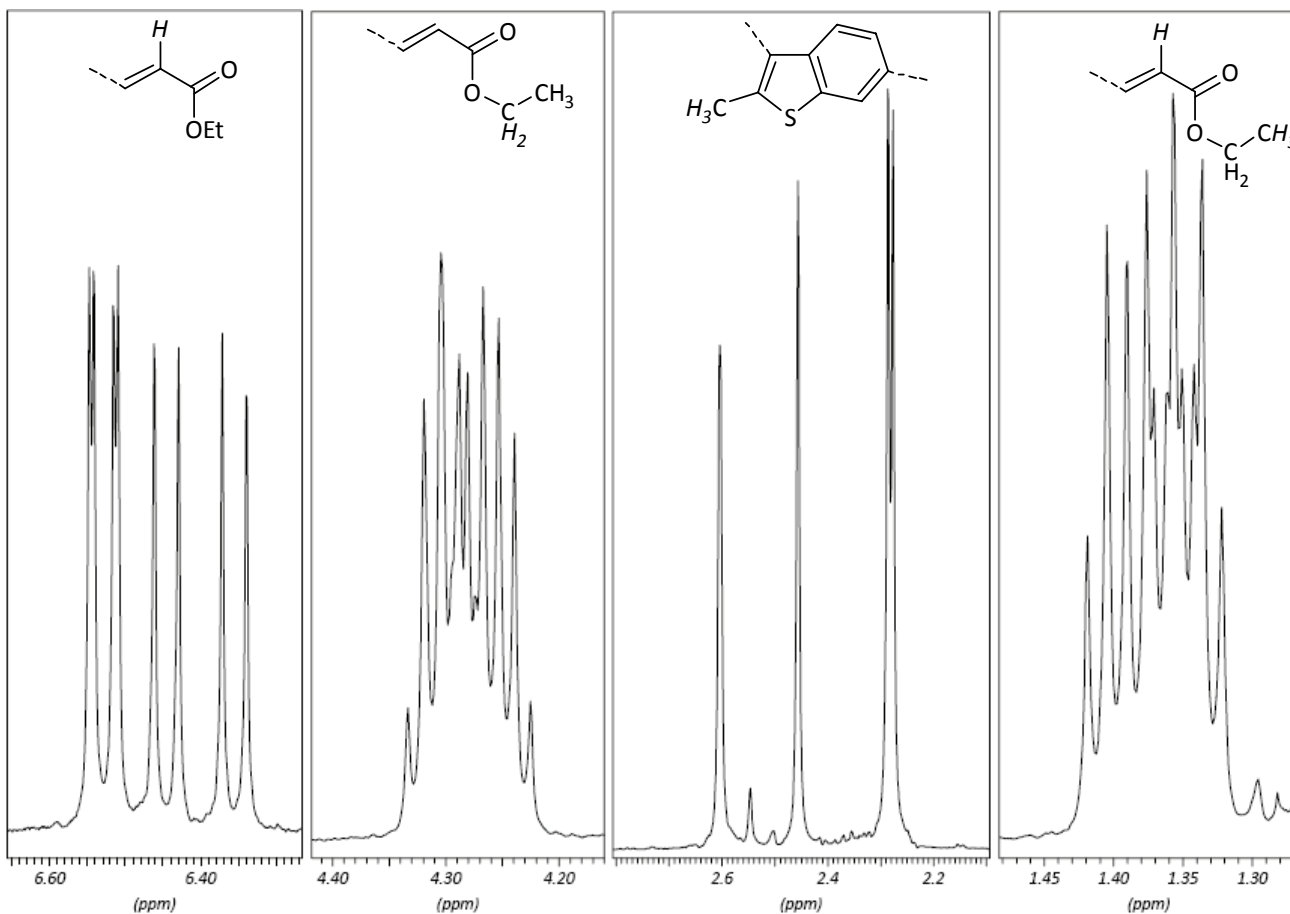
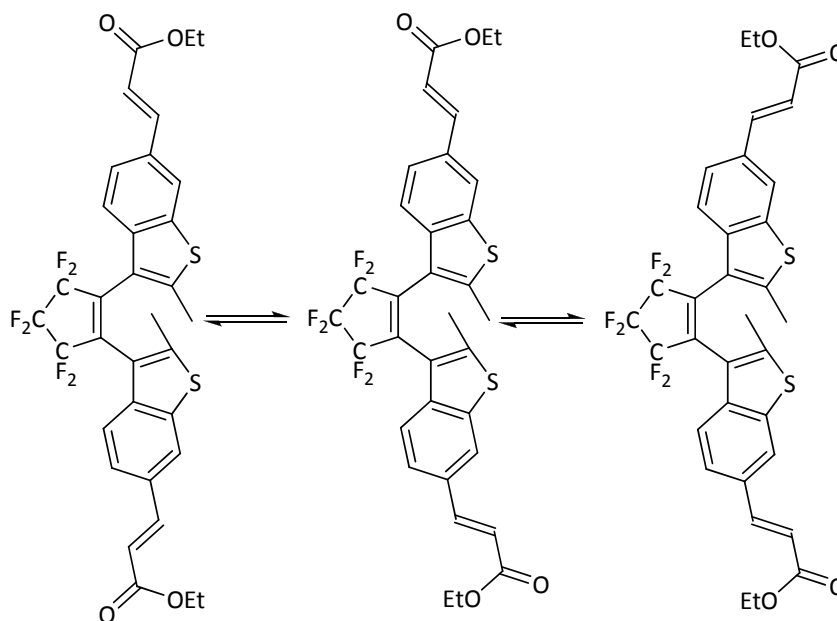


Abbildung 4.70: Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **95**.

Statt der erwarteten *zwei* Signale für die Methylgruppen am Benzo[*b*]hiophen, die dem parallelen (**95<sub>p</sub>**) und dem antiparallelen Isomer (**95<sub>ap</sub>**) zuzuordnen sind, finden sich *vier* Signale für die Methylprotonen. Diese Beobachtung bestätigt sich auch in den Signalen eines olefinischen Protons: Hier zeigen sich vier Dubletts, die sämtlich eine Kopplungskonstante von je  $^3J = 16$  Hz zum *trans*-ständigen Proton zeigen. Auch die Signale der Ethyl-Protonen am Acrylsäurerest belegen das Vorhandensein von mehr als zwei Isomeren. Die Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen schließen die Bildung des *cis,cis*-Isomers aus – in diesem Fall würden zwei der Dubletts eine signifikant kleinere Kopplungskonstante (etwa 11 Hz) aufweisen. Im Fall einer nicht-selektiven HECK-Reaktion wären weiterhin *sechs* Isomere im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtbar (*cis,cis*, *cis,trans* und *trans,trans*, jeweils parallel und antiparallel).

Die am  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gemachten Beobachtungen werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt: Das Carboxylat-Kohlenstoffatom, die Kohlenstoffe der Ethylgruppen sowie die Methyl-Kohlenstoffe am Benzo[*b*]thiophen liefern jeweils vier Signale.

Eine weitere mögliche Erklärung der NMR-Befunde könnte eine gehinderte Rotation der Acrylsäure-Einheiten um die Einfachbindung zum Benzo[*b*]thiophen durch Konjugation der angrenzenden  $\pi$ -Systeme sein (Abbildung 4.71):



**Abbildung 4.71:** Mögliche gehinderte Rotation der Acrylsäure-Einheiten in **95**.

Auch in diesem Fall wären in der NMR-Spektroskopie sechs Isomere zu erwarten – aus welchem Grund nur zwei der drei gezeigten Rotationsisomere favorisiert sein sollten, ist nicht ersichtlich. Weiterhin würde eine gehinderte Rotation zu einer Verbreiterung der NMR-Signale führen. Allgemein lässt sich feststellen, dass die Ursache für die zwei zusätzlichen Isomere das *gesamte* Molekül betreffen muss und nicht jeweils die Benzo[*b*]thiophenyl-Einheiten betreffen darf – jegliche auf diese Einheiten beschränkte Isomerie führt zu insgesamt *sechs* Isomeren. Die Identität der beobachteten zusätzlichen Verbindungen konnte bisher also nicht geklärt werden.

Im IR-Spektrum von Verbindung **95** finden sich die für Acrylsäure-Derivate charakteristischen Banden: Bei  $\tilde{\nu} = 1701.7\text{cm}^{-1}$  findet sich die C=O-Schwingung (Ethylacrylat:  $\tilde{\nu} = 1728\text{cm}^{-1}$  [104]), die C=C-Schwingung ist bei  $\tilde{\nu} = 1643.3\text{cm}^{-1}$  zu beobachten (Ethylacrylat:  $\tilde{\nu} = 1638\text{cm}^{-1}$  [104]).

## 4.3.2 UV/VIS-Spektroskopie und Bestrahlungsexperimente

In Abbildung 4.72 ist das UV/VIS-Absorptionsspektrum des Bisacrylsäureesters **95** ( $7 \cdot 10^{-5}$  M in Dichlormethan) dargestellt:

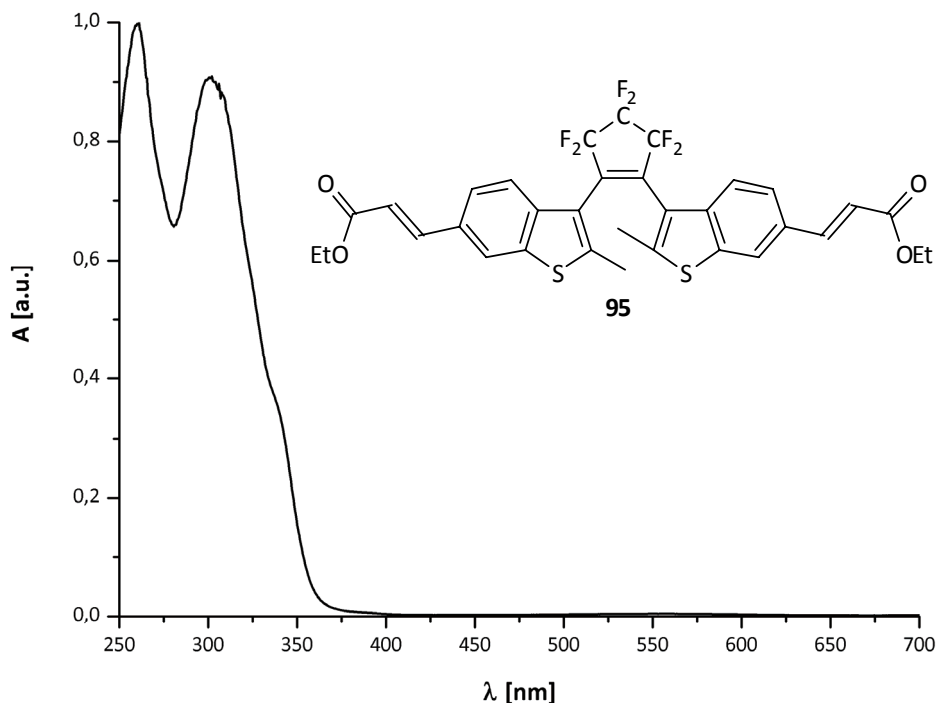
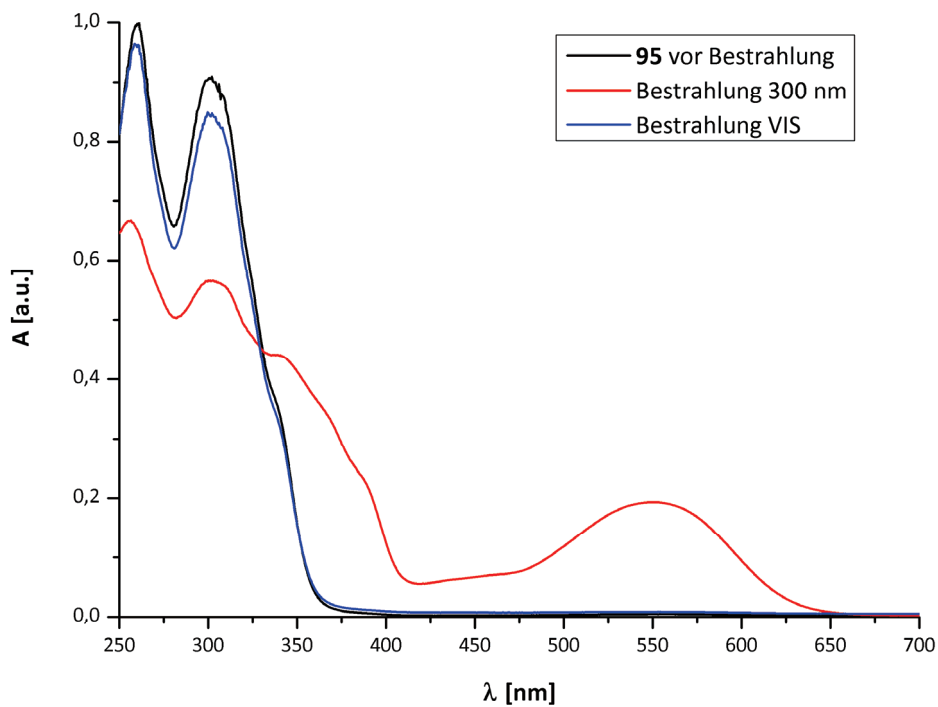


Abbildung 4.72: UV/VIS-Absorptionsspektrum von **95**.

Im Gegensatz zum Bis(ethinyl)diarylethen **91** (vgl. Abschnitt 4.2.2, Abbildung 4.46) zeigt Verbindung **95** auch bei  $\lambda > 325$  nm deutliche Absorption, was auf eine Vergrößerung des konjugierten  $\pi$ -Systems der Benzo[*b*]thiophen-Einheiten hinweist. Das Bisterpyridin **89** besitzt eine zu **95** vergleichbare Absorption im nahen UV-Bereich ( $\lambda \approx 350$  nm). Weiterhin lässt sich eine deutliche Separation der beiden UV-Absorptionsbanden beobachten, die weder in **91** noch im freien Liganden **89** auftritt.

Bestrahlung des Diarylethens **95** mit UV-Licht der Wellenlänge 300 nm liefert das in Abbildung 4.73 *rot* dargestellte Absorptionsspektrum; unter Einfluss von sichtbarem Licht findet die Rückreaktion statt, wie durch das *blau* dargestellte Spektrum belegt wird:



**Abbildung 4.73:** UV/VIS-Spektren von **95** vor und nach Bestrahlung.

Die Abnahme der Absorption im UV-Bereich ( $\lambda < 330$  nm) geht mit der Zunahme der VIS-Absorption einher, das Diarylethen **95** ist also eine für polarisationsholographische Untersuchungen prinzipiell geeignete photochrome Verbindung. Auffällig ist jedoch die Beobachtung, dass die UV-Absorption nach der Rückreaktion nicht das ursprüngliche Niveau (*schwarz* dargestelltes Spektrum) erreicht. Dies ist als Hinweis auf Photodegradation zu werten, die vermutlich durch die Doppelbindungen begünstigt wird.

## 4.3.3 Untersuchungen zur photoinduzierten Anisotropie in PMMA

Im Arbeitskreis von STUMPE am *Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung* in Potsdam wurden weitere Untersuchungen mit dem Diarylethen **95** durchgeführt.<sup>[105]</sup> Die Immobilisation des Diarylethens in PMMA-Filmen war erfolgreich und durch Bestrahlung konnte im geschlossenen Isomer **95<sub>c</sub>** Anisotropie erzeugt werden (Abbildung 4.74, Absorption nach 100 Minuten Bestrahlung mit  $\lambda = 324$  nm):

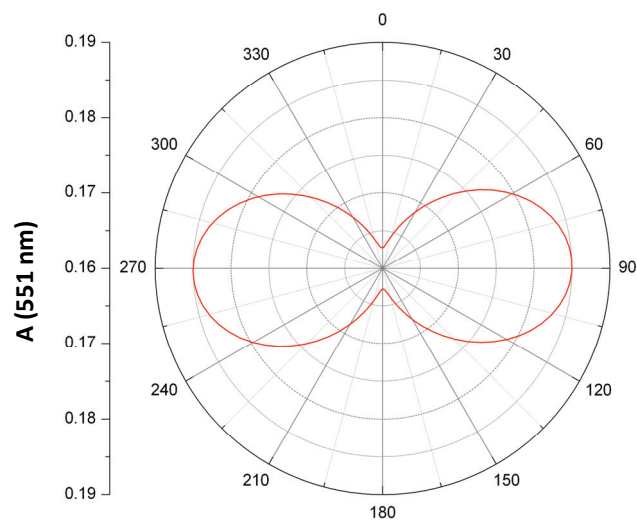


Abbildung 4.74: Winkelabhängige Darstellung der Absorption von **95<sub>c</sub>** (in PMMA) bei  $\lambda = 551$  nm.

Es zeigt sich deutlich die Abhängigkeit der Absorption vom Feldvektor-Winkel des linear polarisierten Lichts. Damit sollten sich mit **95** dotierte PMMA-Filme zur Polarisationsholographie eignen.<sup>[105]</sup> Weiterhin wurde das Diarylethen **95** in Lösung auf Photodegradation untersucht. Abbildung 4.75 zeigt den zeitlichen Verlauf von vier Schaltzyklen ( $\lambda = 324$  nm bzw.  $\lambda = 532$  nm) einer Dichlormethan-Lösung von **95**.<sup>[105]</sup>

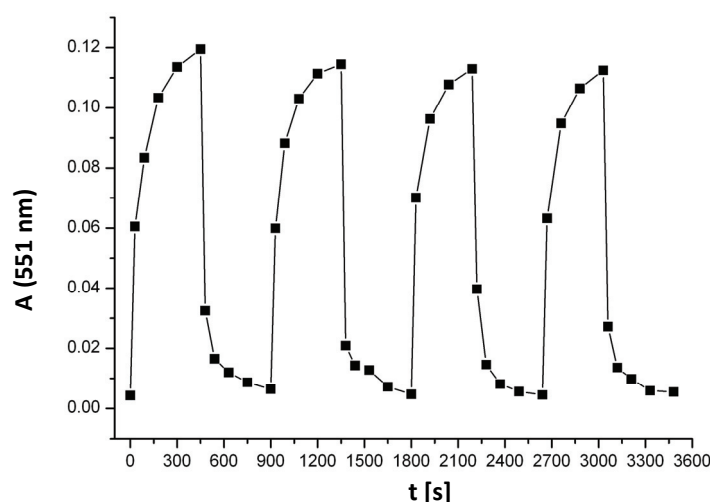


Abbildung 4.75: Vier Schaltzyklen von **95**, zeitlicher Verlauf der Absorption bei  $\lambda = 551$  nm.

Im zeitlichen Verlauf zeigt sich eine Abnahme der Absorptionsintensität des geschlossenen Isomers **95<sub>c</sub>**. Dies bestätigt die in Abschnitt 4.3.2 geschilderte Vermutung zum Einfluss der Doppelbindungen auf die Stabilität des Diarylethens.



*Der Blick des Forschers fand nicht selten mehr als er zu finden hoffte.*

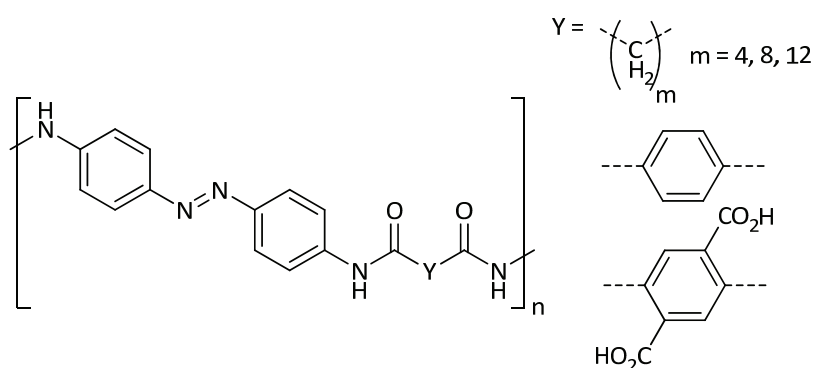
GOTTHOLD EPHRAIM LESSING (1729-1781)

### EXKURS: DIARYLETHEN-DOTIERTE POLYAMID-FASERN

Im Zuge der Untersuchungen zu photochrom dotierten PMMA-Filmen (vgl. Abschnitt 4.3) – Polymethylmethacrylat spielt als *Acrylglas* oder *Plexiglas*<sup>TM</sup> eine wichtige Rolle in Industrie und alltäglichem Leben – stellte sich auch die Frage, inwieweit Diarylethen-Systeme in andere polymere Systeme eingebunden werden können. Dabei sollte neben der Photochromie dotierter Polymere auch der Einfluss auf andere physikalische Eigenschaften im Vordergrund stehen – die bloße *Anbindung* photochromer Einheiten an Polymer-Seitenketten sollte einer *direkten Einbindung* von Diarylethen-Derivaten in das Polymer-Rückgrat weichen.

Eine besonders häufig verwendete Klasse von Polymeren sind die *Polyamide*, in denen die Wiederholungseinheiten durch Carbonsäureamid-Bindungen (R-C(=O)-NH-R') verbunden sind – ähnlich den natürlichen Proteinen, in denen die Aminosäuren über dasselbe Strukturmotiv verknüpft sind. Zwei der bekanntesten Polyamide sind *Nylon* (auch bekannt als PA 66 oder unter der systematischen Bezeichnung *Polyhexamethylenadipinsäureamid*) und *Kevlar*<sup>TM</sup>, welches ein wichtiger Vertreter der so genannten *Aramide* (kurz für *aromatische Polyamide*) ist. Polyamide zählen zu den thermoplastischen Kunststoffen und finden breite technische Anwendung als Material für Textilien und unzerbrechliche Haushaltsgegenstände sowie im Fahrzeugbau.

Erste erfolgreiche Versuche, photochrome Einheiten in Polyamid-Fasern einzubinden, wurden bereits 1981 von IRIE *et al.* vorgestellt: So gelang es, verschiedene Azobenzol-Derivate in das Rückgrat eines Aramids einzubauen (Abbildung i).<sup>[106]</sup>



**Abbildung i:** Einbindung von Azobenzol-Derivaten in Aramide.

Ein Aspekt, der die Anwendung dieser Azobenzol-dotierten Polyamide empfindlich einschränkt, ist die *T-Typ* Photochromie des Azobenzols (vgl. auch Abschnitt 2.1.1); auch wenn die mit der lichtinduzierten *cis-trans*-Isomerisierung einhergehenden Änderungen physikalischer Eigenschaften wie Dipolmoment und räumlicher Ausdehnung von Azobenzol-Derivaten deutlicher ausgeprägt sind als in anderen photochromen Verbindungen, ist die thermisch stattfindende Rückreaktion ein Nachteil, da sie eine *gezielte* Reversibilität weitestgehend ausschließt.

Die Einbindung von photochromen Verbindungen vom *P-Typ* erscheint daher für gezielte (ausschließlich lichtinduzierte) Reaktionen im Polymer-Rückgrat sinnvoll. Diarylethene (vgl. hierzu Abschnitt 2.1.4) besitzen neben ihrer *P-Typ* Photochromie auch weitere wünschenswerte Eigenschaften, die sie zu potentiellen Kandidaten für photochrome Polymer-Bestandteile macht: Einerseits eignen sich Diarylethene durch ihre hohe Ermüdungsresistenz (besonders Perfluorocyclopenten-basierte Verbindungen) für eine dauerhafte Verwendung dotierter Polymere, andererseits sind die meisten Diarylethene sehr leicht zweifach funktionalisierbar, was sie für eine Einbindung in Polymerketten besonders interessant macht.

Im Hinblick auf Polyamide wie *Nylon* sind zwei unterschiedliche Funktionalitäten am Diarylethen von besonderem Interesse – Amino- ( $-NH_2$ ) und Carboxylgruppen ( $-CO_2H$ ). Eine einfache Möglichkeit, synthetisch von Arylhalogeniden zu Carbonsäure-Derivaten zu gelangen, bieten der Halogen-Metall-Austausch durch Organolithiumverbindungen und anschließende Reaktion mit geeigneten Carbonsäureestern wie Chlorameisensäuremethylester. Diese Reaktion wurde unter anderem von SCHÄFER an Resorc[4]arenen und Cavitanen durchgeführt.<sup>[14]</sup>

Die Lithiierung von 3,3'-(Perfluorocyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-chlor-2-methylthiophen) (**64**) ist bekannt und führt bei Umsetzung der zweifach lithiierten Spezies mit DMF in hohen Ausbeuten zum Dialdehyd **67** (vgl. hierzu Abschnitt 4.2.1). Eine Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester sollte daher zum Bis(carbonsäuremethylester) **96** führen (Abbildung ii):

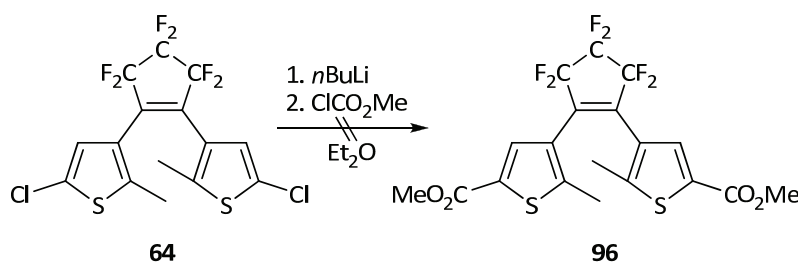


Abbildung ii: Versuch zur Synthese den Bis(carbonsäuremethylesters) **96**.

Nach der Zugabe des Chlorameisensäuremethylesters färbte sich die Reaktionsmischung innerhalb von wenigen Sekunden schwarz. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen der Mischung konnten im Anschluss keine photochrome Verbindung nachweisen. Auch nach wässriger Aufarbeitung des Gemisches ließ sich weder das Edukt **64** noch das gewünschte Produkt **96** isolieren.

Als Alternative zum perfluorierten Schalter wurde daraufhin auch der nichtfluorierte Dichlor-Schalter **29** als Edukt für die beschriebene Reaktionsführung gewählt; die zweifache Lithiierung von **29** gelingt nahezu quantitativ, Umsetzung der lithiierten Spezies mit DMF führt zum Dialdehyd **32**.<sup>[86]</sup> Durch Verwendung von Chlorameisensäuremethylester als Reagenz konnte der zweifache Carbonsäuremethylester **97** synthetisiert werden (Abbildung iii):

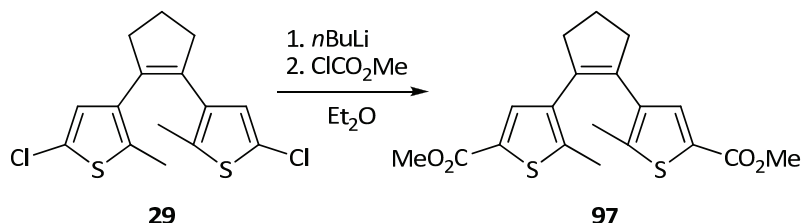


Abbildung iii: Synthese des Bis(carbonsäuremethylesters) **97**.

Das gewünschte Produkt wurde nach Filtration über Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/Ethylacetat 9:1) als gelbes Öl erhalten, das direkt für die Folgereaktion eingesetzt wurde: Unter klassischen Verseifungsbedingungen – Wasser und der dem Ester zugrunde liegende Alkohol als Lösungsmittelgemisch, mit einem Überschuss Kaliumhydroxid – wurden die Ester-Funktionalitäten hydrolysiert (Abbildung iv):

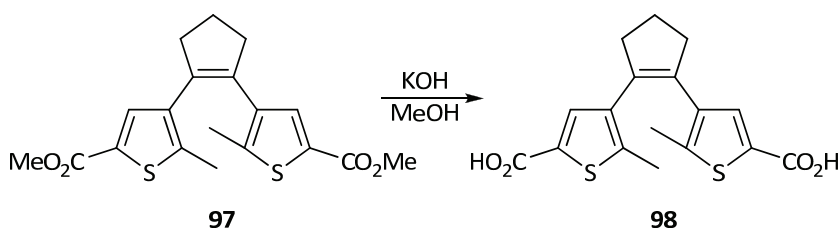


Abbildung iv: Verseifung des Diesters **97** zur Disäure **98**.

Nach saurer Aufarbeitung konnte die gewünschte Säure **98** in hoher Ausbeute von 86 % (berechnet auf 1,2-Bis(5-chlor-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-en (**29**)) erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie. Um eine für Co-Kondensationen ausreichend reaktive Verbindung zu erhalten, müssen die Carboxyl-Gruppen zunächst aktiviert werden. Die einfachste Methode ist die Umsetzung zum analogen Bis(säurechlorid) **99** (Abbildung v):

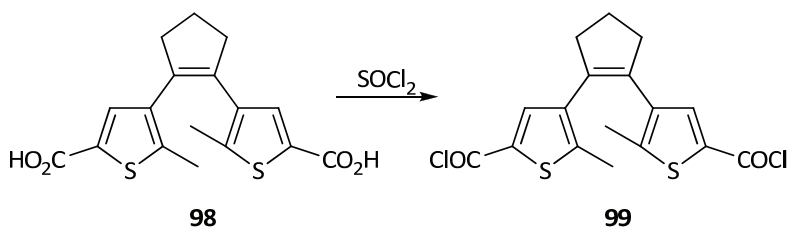
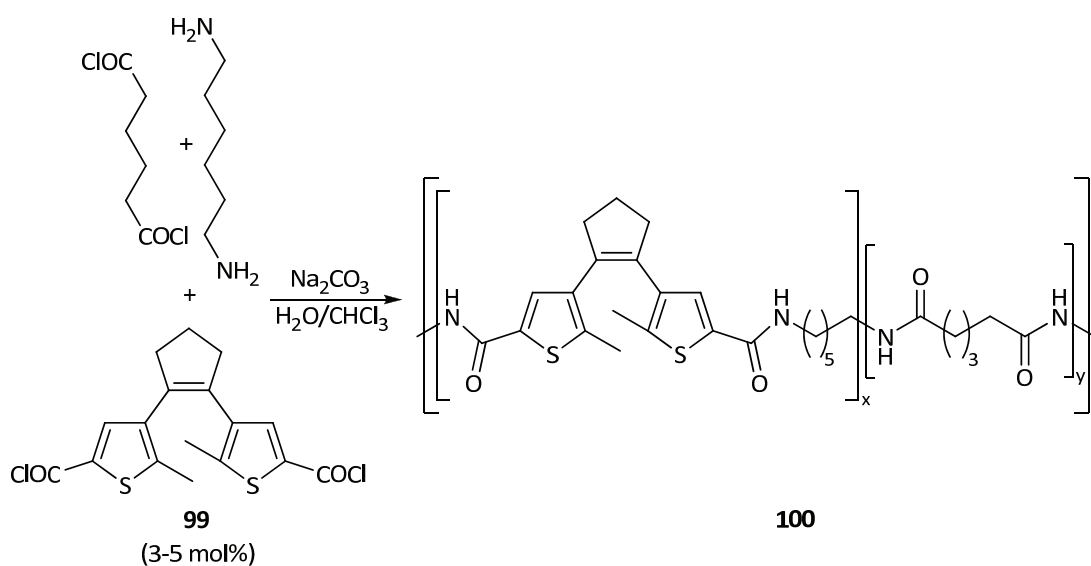


Abbildung v: Synthese des Säurechlorids **99**.

Nach gründlicher Destillation des überschüssigen Thionylchlorids konnte das Säurechlorid **99** quantitativ als braunes Öl erhalten werden, das direkt nach der Reaktion in Chloroform aufgenommen und unter Argon als Schutzgas gelagert wurde.

Eine einfache, gleichsam eindrucksvolle Methode zur Herstellung von Nylon-Fasern ist die Synthese aus Hexamethyldiamin und Adipinsäuredichlorid an der Phasengrenze Wasser/Chloroform in Gegenwart von Natriumcarbonat als Base. Hierbei bildet sich an der Phasengrenze das Polyamid, welches mittels einer Pinzette als Faser aus dem Reaktionsgemisch gezogen werden kann. Diese Art der Herstellung von Kunstfasern ist sowohl im Hinblick auf die verwendeten Edukte als auch in Bezug auf die Durchführung derart unkompliziert, dass sie zum Teil in der Sekundarstufe II als Schülerversuch angewendet wird (wenn auch mit Kohlenwasserstoffen als Ersatz für das carcinogene Chloroform).<sup>[107]</sup>

Für eine Co-Kondensation des photochromen Säurechlorids **99** wurde der Chloroform-Lösung des Adipinsäurechlorids ein Teil (3-5 mol%) der unter Inertgas gelagerten Chloroform-Lösung des photochromen Bausteins **99** beigemischt, bevor die resultierende organische Phase mit der wässrigen Lösung von Hexamethyldiamin und Natriumcarbonat überschichtet wurde (Abbildung vi):



**Abbildung vi:** Synthese von photochrom dotierten Polyamid (**100**).

Analog zum klassischen Versuch wurde das sich an der Grenzfläche bildende Polyamid (**100**) mit einer Pinzette zu Fasern herausgezogen. Die erhaltenen leicht gelblichen Fasern wurden zur Entfernung überschüssigen Monomers gründlich mit Aceton gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.



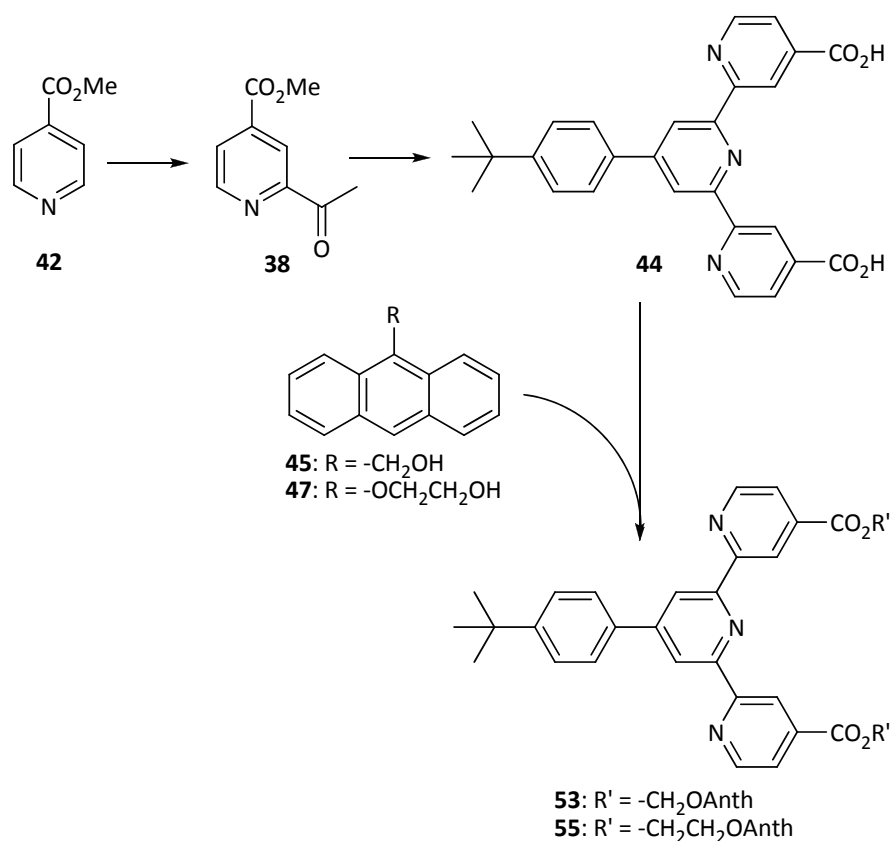
*I was like a boy playing on the sea-shore, and diverting myself now and then finding a smoother pebble or a prettier shell than ordinary, whilst the great ocean of truth lay all undiscovered before me.*

SIR ISAAC NEWTON (1643-1727)

## 5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

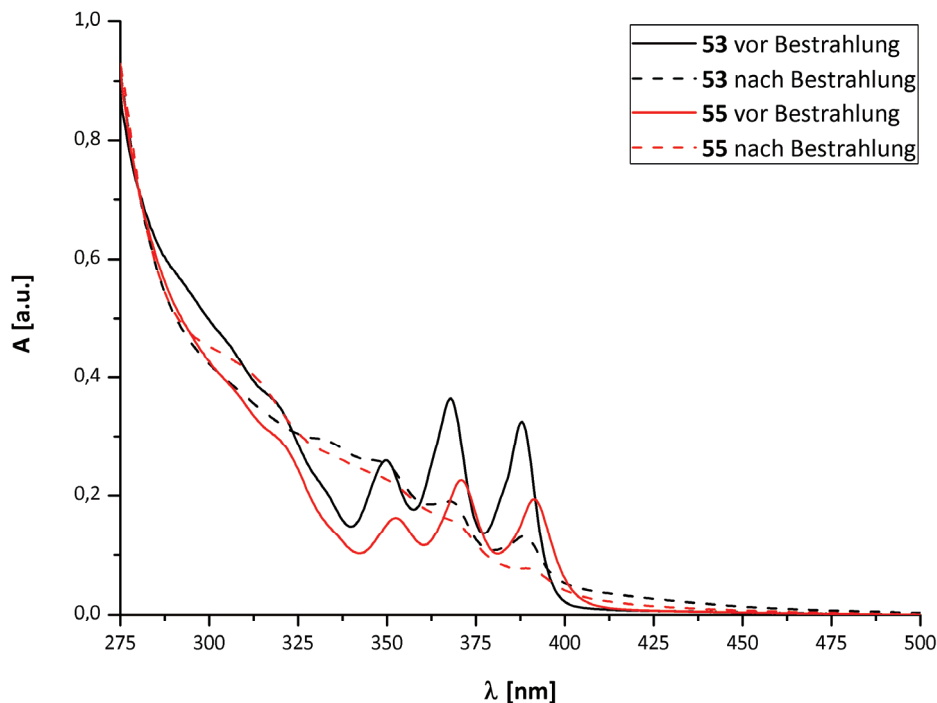
Aus Sicht des synthetisch tätigen Chemikers konnten in der vorliegenden Arbeit einige Erfolge erzielt werden: So ist es gelungen, das 2,2':6',2''-Terpyridin-Gerüst und damit einen wichtigen potentiellen Baustein supramolekularer Architekturen um zwei unterschiedliche photochrome Einheiten zu erweitern; weiterhin konnte eine erste Diarylethen-Modellverbindung für polarisationsholographische Materialien synthetisiert werden. Im Hinblick auf mögliche Anwendungen der erhaltenen Verbindungen müssen jedoch zum Teil Abstriche gemacht werden.

In Abbildung 5.1 ist schematisch die Syntheseroute zu zwei Anthracen-funktionalisierten Terpyridinen (**53** und **55**) gezeigt:



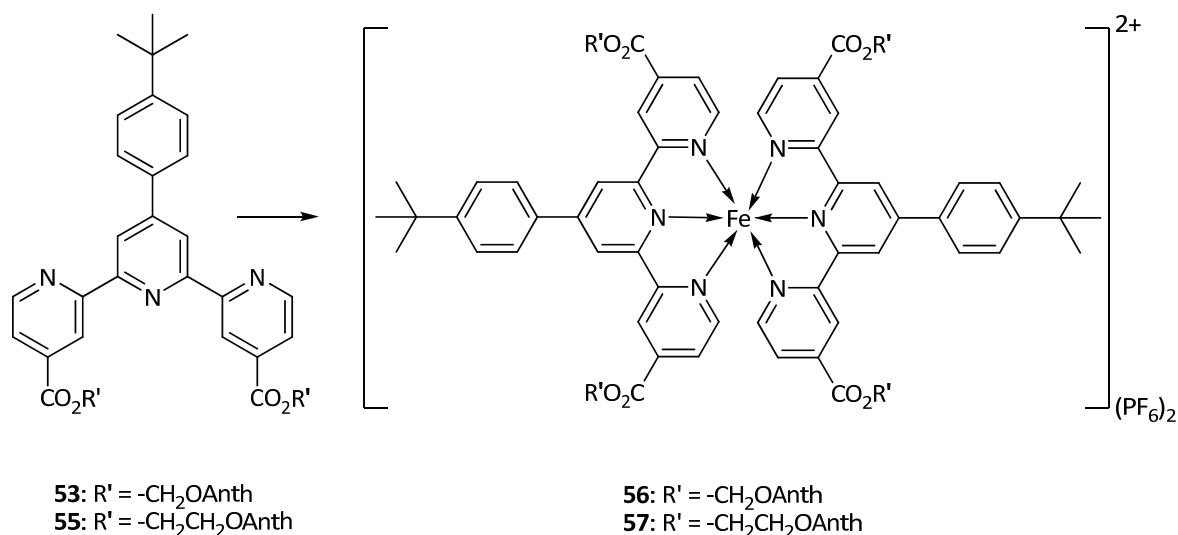
**Abbildung 5.1:** Synthese der Anthracen-funktionalisierten Terpyridine **53** und **55**.

Untersuchungen zur Photochromie der Zielmoleküle **53** und **55** – also zur [4+4]-Cycloaddition der Anthracen-Einheiten – lieferten nicht die erhofften Ergebnisse. Die Absorptionsbanden der Anthracen-Einheiten im nahen UV-Bereich verschwinden zwar bei Bestrahlung mit UV-Licht, die Rückreaktion des Photoproduktes kann jedoch nicht beobachtet werden (Abbildung 5.2). Die Identifikation der nach UV-Bestrahlung erhaltenen Produkte gelang bisher nicht.



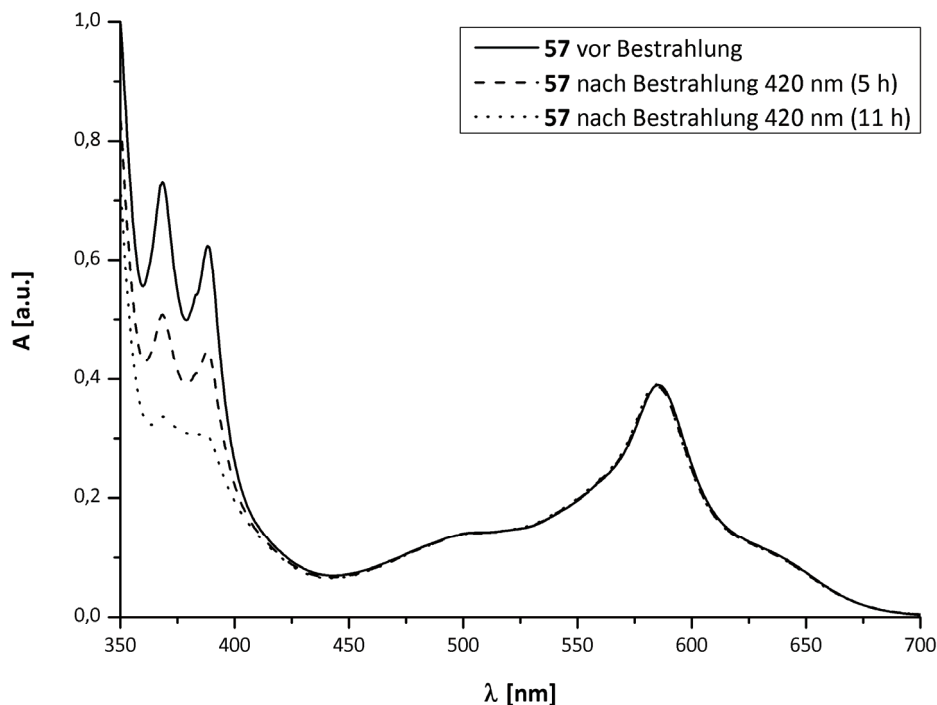
**Abbildung 5.2:** UV/VIS-Spektren von **53** (schwarz) und **55** (rot) vor und nach UV-Bestrahlung.

Ausgehend von den Anthracen-funktionalisierten Terpyridinen (**53** und **55**) wurden die Eisen(II)-Bisterpyridinkomplexe **56** und **57** synthetisiert (Abbildung 5.3):



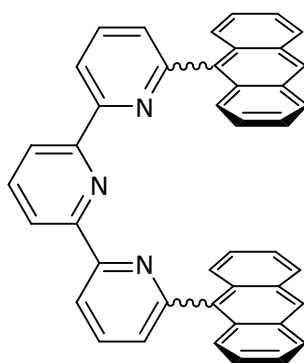
**Abbildung 5.3:** Synthese der Eisen(II)-Komplexe **56** und **57**.

Untersuchungen zur Photochromie am Komplex **57** bestätigen die Erkenntnisse, die an den freien Liganden **53** und **55** gewonnen wurden: Während die Absorptionsbanden der Anthracen-Einheiten auch hier irreversibel zurückgehen, bleibt die für Eisen(II)-Terpyridin-Komplexe charakteristische MLCT-Bande in Lage und Intensität unverändert (Abbildung 5.4):



**Abbildung 5.4:** UV/VIS-Spektren von **57** vor und nach UV-Bestrahlung.

Angesichts der gewonnenen Erkenntnisse zur Photochemie der Anthracen-funktionalisierten Terpyridin-Systeme erscheinen weitere Untersuchungen an symmetrisch in 4- und 4''-Position substituierten Terpyridinen wenig sinnvoll. Eine denkbare Alternative hierzu sind 6,6''-difunktionalisierte Terpyridin-Derivate (Abbildung 5.5):

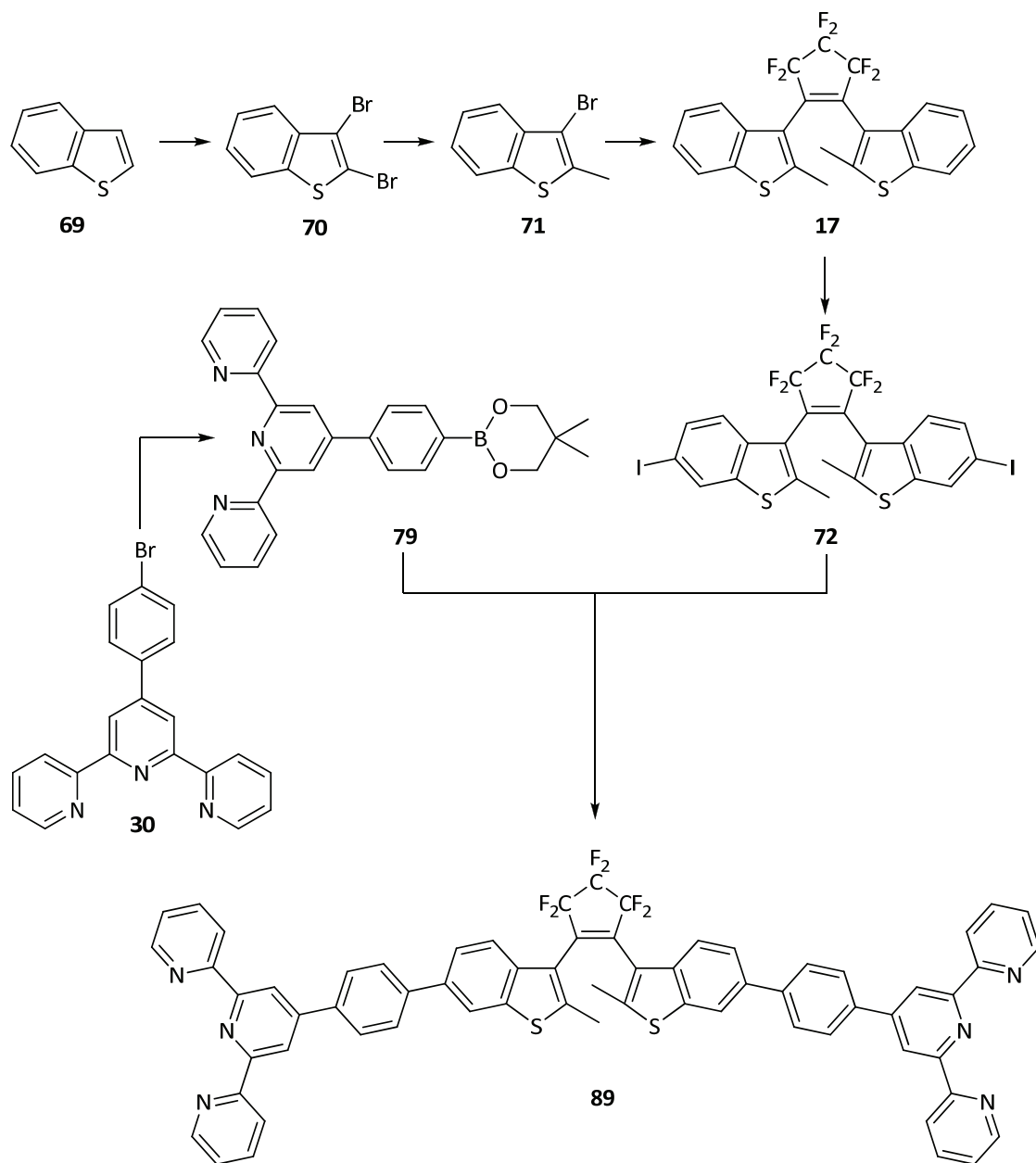


**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung eines 6,6''-Bis(anthracenyl)terpyridins.

Geeignete Vorstufen für die Synthese von Terpyridinen mit dem beschriebenen Substitutionsmuster finden sich in der Literatur: Neben 6,6''-Dicarbonsäure-Derivaten sind auch die analogen Benzylalkohole und Carbaldehyde beschrieben.<sup>[108]</sup>



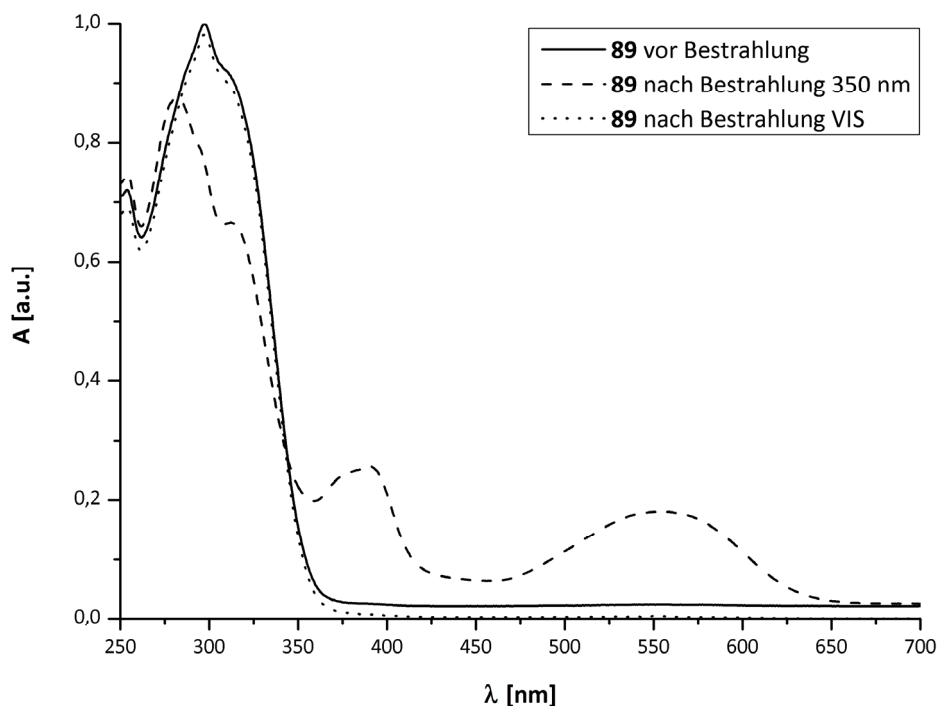
Neben Anthracen als photochromer Einheit gelang im Rahmen der vorliegenden Forschungsarbeit auch die Verknüpfung eines Diarylethens mit zwei Terpyridin-Bausteinen (**89**, Abbildung 5.6):



**Abbildung 5.6:** Synthese des Diarylethen-verbrückten Bisterpyridins **89**.

Analog zum gezeigten *para*-Phenylen-Spacer in Verbindung **89** konnten die Terpyridin-Einheiten auch über *meta*-Phenylen-Einheiten angebunden werden (Verbindung **90**), die Isolierung und vollständige Charakterisierung des Produktes **90** gelang jedoch bisher nicht.

Untersuchungen zur Photochromie der Zielverbindung **89** waren erfolgreich: Die offene Form **89<sub>o</sub>** des ditopischen Liganden reagiert unter UV-Bestrahlung in erwarteter Weise und vollständig reversibel zum geschlossenen Isomer **89<sub>c</sub>** (Abbildung 5.7).



**Abbildung 5.7:** UV/VIS-Spektren von **89** vor und nach Bestrahlung.

Die Rückreaktion verläuft dabei ausschließlich unter Lichteinfluss. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Photochromie der verbrückenden Diarylethen-Einheit ganz erheblich durch die Anwesenheit von Übergangsmetall-Ionen beeinflusst werden kann: Während die photochrome Reaktion in Gegenwart von Eisen(II)-Ionen vollständig inhibiert wird, beeinflussen Cobalt(II)- und Nickel(II)-Ionen die Photoreaktion nur in ihrer Geschwindigkeit. Zink(II)-Ionen üben keinen erkennbaren Einfluss auf die Photochromie von **89** aus.

Etwas komplizierter stellt sich die Situation im Fall des binuklearen Ruthenium-Komplexes  $[(\mathbf{30})\text{Ru}(\text{tpy-diae-tpy}(\mathbf{89}))\text{Ru}(\mathbf{30})](\text{PF}_6)_4$  (**94**) dar (Abbildung 5.8):

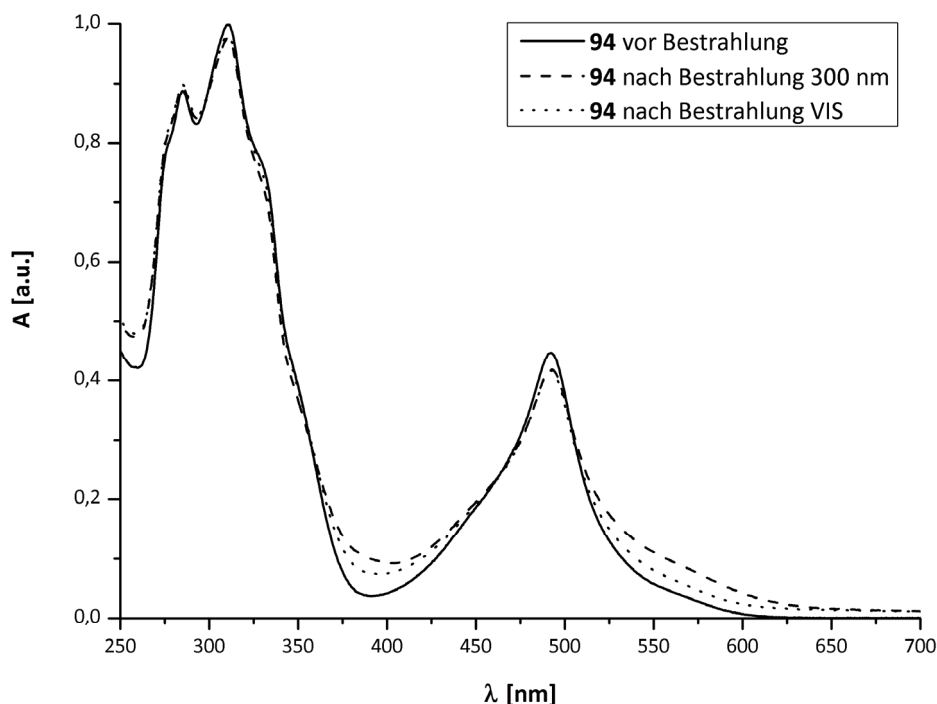
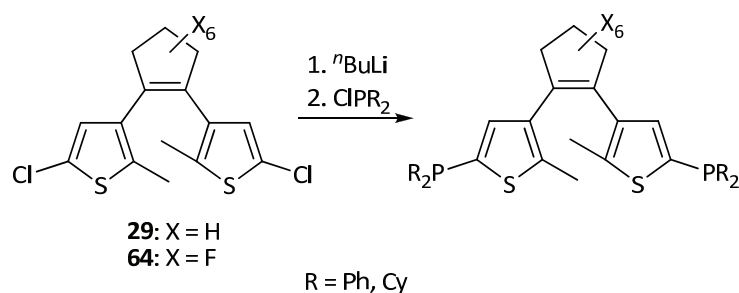


Abbildung 5.8: UV/VIS-Spektren von **94** vor und nach Bestrahlung.

Hier nimmt die Absorption im sichtbaren Bereich während der Bestrahlung mit UV-Licht zu, was als Anzeichen für die Photoreaktion des Liganden zu werten ist. Im Bereich des MLCT-Übergangs nimmt die Absorption jedoch ab; dieses deutet auf einen Einfluss des verbrückenden Diarylethens auf die Kommunikation zwischen den beiden Ruthenium(II)-Zentren hin. Die Synthese von asymmetrischen binuklearen Komplexen (z. B.  $[\text{L}_n\text{Ru}(\text{II})(\text{tpy-diae-tpy}(\mathbf{89}))\text{Os}(\text{II})\text{L}_n]$ ) sollte in zukünftigen Arbeiten weitere Erkenntnisse zu Art und Ausmaß des Einflusses der photochromen Reaktion auf die Wechselwirkungen der Übergangsmetallzentren liefern.

Da es sich bei dem Diarylethen **89** um einen ditopischen Liganden handelt, erscheint der Aufbau höherer metallverbrückter Aggregate durchaus möglich. Zum Beispiel könnte der Zusatz von einem Äquivalent eines geeigneten Übergangsmetall-Ions zur Ausbildung von Ketten oder Ringen führen – dagegen ist der Aufbau definierter oligomerer Kapseln wie ausgehend von dem Terpyridyl-Cavitanden (Abschnitt 2.2.4, Abbildung 2.27) eher unwahrscheinlich, da Diarylethene kein vergleichbar starres Grundgerüst darstellen. In jedem Fall sollten sich Untersuchungen zur Beziehung zwischen dem verwendeten Photoisomer des ditopischen Liganden und der Art der möglichen Aggregation anschließen und damit der Einfluss von UV-Licht auf die Selbstorganisation metallverbrückter Oligomere studiert werden.

Die erfolgreichen Untersuchungen zur Photochromie des Diarylethen-verbrückten Bisterpyridins **89** und zum Einfluss koordinierter Übergangsmetalle setzen einen Impuls, auch die Verknüpfung anderer Ligandensysteme mit geeigneten photochromen Bausteinen zu untersuchen. Neben *N*-heterocyclischen Liganden wie 2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin und Porphyrin-Derivaten sind auch Phosphin-Liganden von besonderem Interesse: Ihre Fähigkeit, weiche Übergangsmetalle wie Palladium oder Platin zu koordinieren, macht Phosphor-basierte Liganden nach wie vor zu wichtigen Komponenten für die Forschung auf dem Gebiet der Kreuzkupplungsreaktionen; photoinduzierte Änderungen der Ligandengeometrie oder ihrer elektronischen Situation wären also höchst interessant. Erste Versuche zur Synthese eines Diarylethen-verbrückten Bisphosphins wurden parallel zu den Untersuchungen der photochromen Terpyridine durchgeführt (Abbildung 5.9):



**Abbildung 5.9:** Synthese Diarylethen-verbrückter Bisphosphin-Liganden.

Die Umsetzungen der zweifach lithiierten Diarylethene mit Diphenyl- oder Dicyclohexylphosphinchlorid lieferten dünnschichtchromatographischen Untersuchungen zufolge neue photochrome Verbindungen, die Isolierung der gewünschten Phosphin-Liganden gelang jedoch bisher nicht.

Der dritte Teilaspekt der vorliegenden Forschungsarbeit, auf dem Erfolge erzielt werden konnten, ist die Synthese eines für polarisationsholographische Medien geeigneten Diarylethens (**95**) durch doppelte HECK-Reaktion am Diiod-Schalter **72** (Abbildung 5.10):

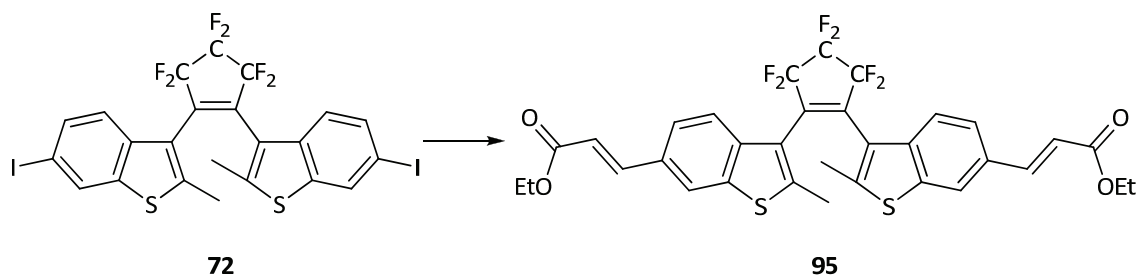


Abbildung 5.10: Synthese des Bisacrylsäure-Derivates **95**.

Das Zielmolekül **95** zeigt die erwartete Photochromie (Abbildung 5.11):

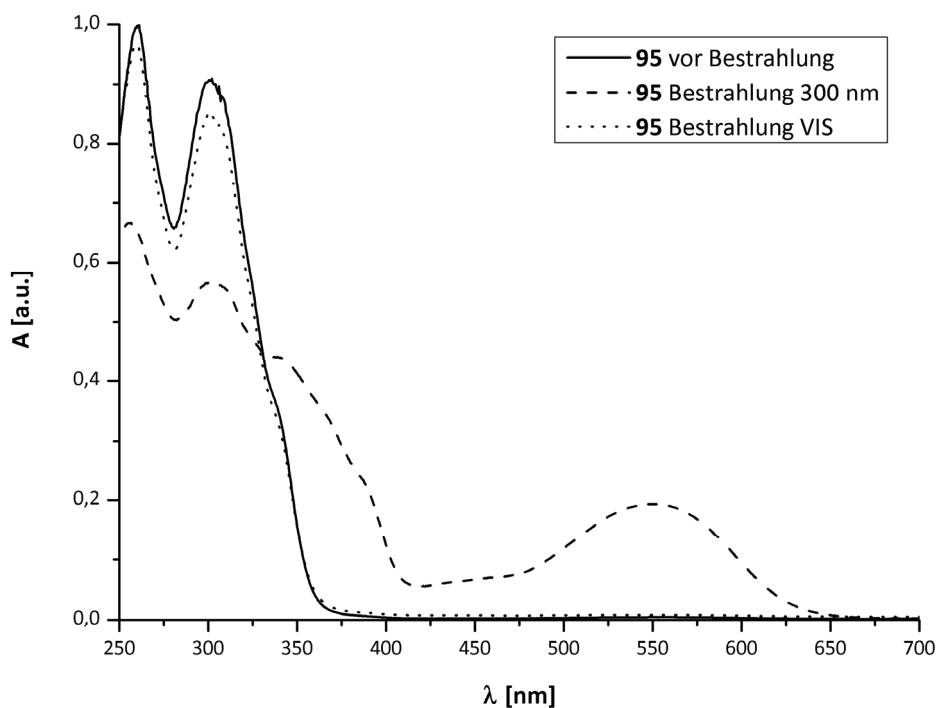
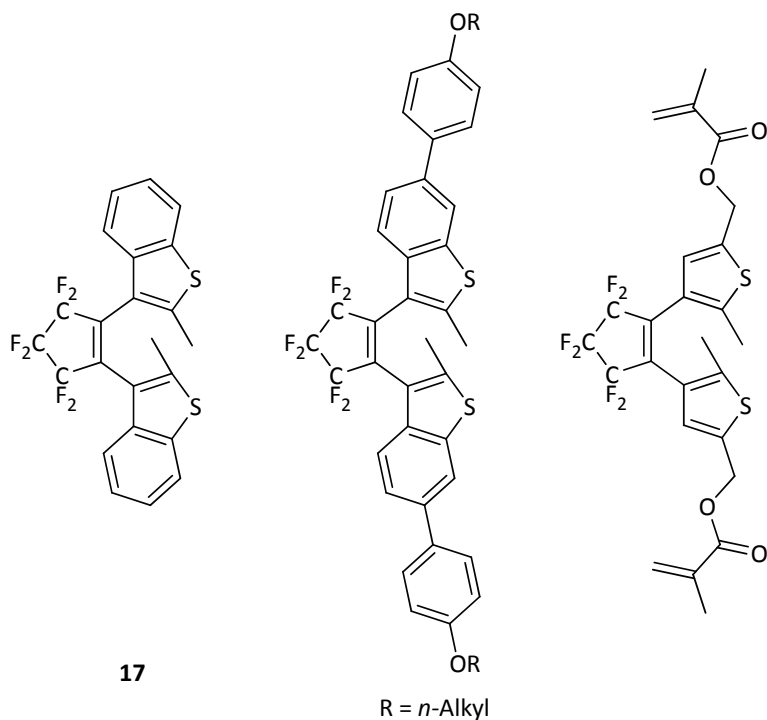


Abbildung 5.11: UV/VIS-Spektren von **95** vor und nach Bestrahlung.

Nachfolgende Untersuchungen im Arbeitskreis von STUMPE konnten zeigen, dass sich durch Einwirkung linear polarisierten Lichts auf mit **95** dotierte PMMA-Matrices im geschlossenen Isomer **95<sub>c</sub>** Anisotropie erzeugen lässt; es wurde jedoch bei der mehrfachen Wiederholung der photochromen Reaktion auch deutlich, dass es bei längerer UV-Bestrahlung von **95** zu Zersetzungsreaktionen kommt. Die eingeführten Doppelbindungen setzen offenbar die Ermüdungsresistenz des Diarylethens herab.

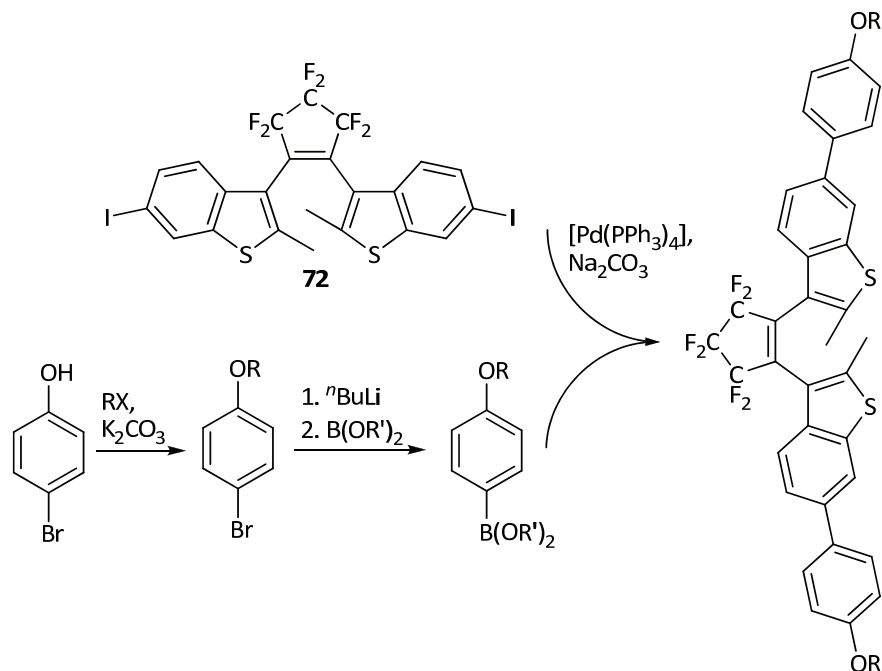
Für weitergehende Studien an photochromen polarisationsholographischen Medien auf Diarylethen-Basis sind im Wesentlichen drei Verbindungen vorgesehen (Abbildung 5.12):



**Abbildung 5.12:** Drei Diarylethene für weitere Untersuchungen in PMMA-Matrices.

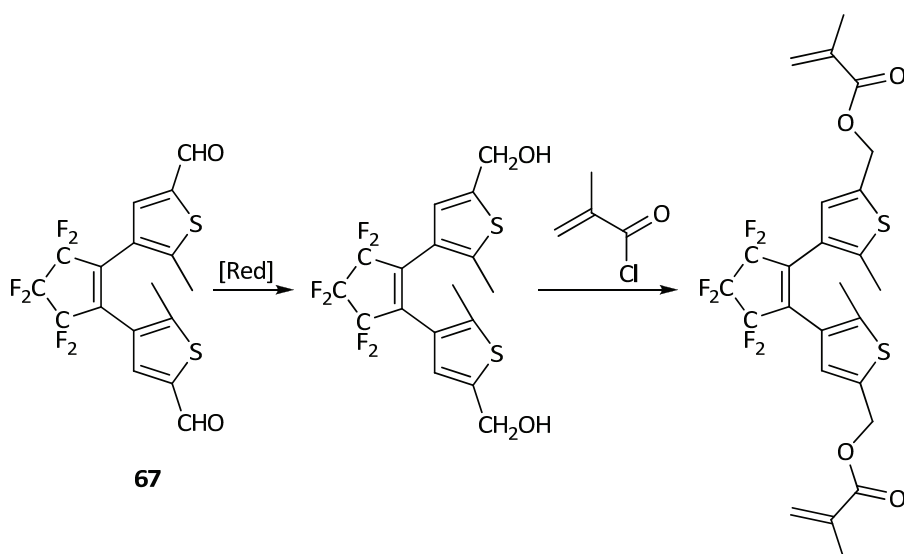
Zunächst soll der nichtfunktionalisierte Benzo[*b*]thiophen-Schalter **17** auf lichtinduzierte Anisotropie untersucht werden – die räumliche Ausdehnung entlang der Benzo[*b*]thiophen-Einheiten ist geringer als im Diarylethen **95**, daher sollten Orientierung und die daraus resultierenden Effekte schwächer ausgeprägt sein.

Im Anschluss soll ein im Vergleich zu **95** deutlich weniger reaktives Bis(*p*-(*n*-alkoxy)phenyl)diarylethen synthetisiert werden, welches durch die *n*-Alkylketten an den Benzo[*b*]thiophen-Einheiten eine größere Ausdehnung entlang dieser Molekülachse aufweist. Die Synthese des Bis(*p*-(*n*-heptyl)oxyphenyl)diarylethens wurde bereits von LEMIEUX *et al.* vorgestellt<sup>[109]</sup>, eine alternative Route ist jedoch denkbar (Abbildung 5.13):



**Abbildung 5.13:** Alternative Syntheseroute für Bis(*p*-(*n*-alkoxy)phenyl)diarylethene.

Schließlich soll in zukünftigen Arbeiten die kovalente Einbindung eines Diarylethens in PMMA-Matrices gelingen. Dazu erscheint die Synthese eines Diarylethendihydroxyderivates sinnvoll, das mit Methacrylsäurechlorid zu einem copolymerisierbaren Methacrylsäureester reagieren sollte (Abbildung 5.14):



**Abbildung 5.14:** Synthese eines Diarylethenbis(methacrylsäureesters).

*I love fools' experiments. I am always making them.*

CHARLES DARWIN (1809-1882)

## 6 EXPERIMENTELLER TEIL

### 6.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

#### ***Dünnschichtchromatographie (DC)***

Dünnschichtchromatogramme wurden mit DC-Folien der Firma *Merck*, Kieselgel 60 auf Aluminiumfolie (F254), und DC-Folien der Firma *Macherey-Nagel*, Polygram Alox N/UV-Folien mit Aluminiumoxid auf Polyester, durchgeführt. Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht (254 nm/366 nm, Desaga MinUVis).

#### ***Säulenchromatographie***

Die Säulenchromatographien wurden mit Kieselgel MN 60 (Korngröße 0.040-0.063 mm) sowie mit basischem Aluminiumoxid Brockmann-Aktivität 1 der Firma *Macherey-Nagel* durchgeführt.

#### ***IR-Spektroskopie***

IR-Spektren wurden mit einem *Nicolet 380* FT-IR-Gerät mit *Smart Orbit*-ATR-Ausstattung (Diamant) der Firma *ThermoScientific* aufgenommen. Sofern nicht anders angegeben wurden für die Aufnahme der IR-Spektren die Reinsubstanzen verwendet.

#### ***UV/VIS-Spektroskopie***

UV/VIS-Spektren wurden mit dem UV/VIS-Spektrometer *Lambda 40* der Firma *Perkin-Elmer* aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden bei Bestrahlung von Anthracen-Derivaten entgast, indem Argon mehrere Minuten über Metallkapillaren in die Reaktionslösung eingeleitet wurde. Die bei Untersuchungen von Diarylethen-Systemen verwendeten Lösungsmittel wurden nicht entgast.



### **Photochemische Reaktionen**

Bestrahlungen wurden in mit unterschiedlichen Bestrahlungsröhren ausgestatteten Modellen des *RPR-100 Rayonet Photochemical Chamber Reactor*, *Southern New England Ultraviolet Company*, durchgeführt. Verwendet wurden *RPR-2540Å*-, *RPR-3000Å*-, *RPR-3500Å*- und *RPR-4200Å*-Lampen mit Emissionsmaxima bei  $\lambda = 254$  nm,  $\lambda = 300$  nm,  $\lambda = 350$  nm oder  $\lambda = 420$  nm (je  $\pm 20$  nm Halbwertsbreite). Für Bestrahlungen mit längerwelligem Licht wurde eine Schreibtischlampe mit roter Glühbirne (Wärmelampe) verwendet.

### **Massenspektrometrie**

MALDI-TOF: Massenspektren wurden mit dem *Voyager DE* der Firma *PE Biosystems* mit 1.2 m Flugrohr aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte mittels eines LSI Stickstofflasers ( $\lambda = 337$  nm, Pulsbreite 3 ns, Pulsrate 3 Hz). Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV. Es wurden positive Ionen detektiert, als Matrix wurde 2,5-Dihydroxybenzoesäure verwendet. Die Spektren wurden mit der *Voyager Instrument Control Software* aufgenommen, es wurde über mehrere Spektren mit jeweils 50 Laserpulsen akkumuliert.

ESI-MS: ESI-Massenspektren wurden mit dem *Esquire 3000* der Firma *Bruker Daltonik* mit Ionenfalle und ESI-Quelle aufgenommen. Die Proben werden direkt mit einer automatisierten Spritze eingeführt. Als Zerstäuber- und Trockengas diente Stickstoff, der mit dem Stickstoffgenerator *NGM 11* der Firma *Bruker* generiert wurde. Zur Kühlung der Ionenfalle wurde Helium verwendet. Die Massenspektren wurde mit der *esquireNT 4.0 esquireControl Software* der Firma *Bruker Daltonik* aufgenommen und mit der *Data Analysis Software 2.0* bearbeitet.

EI-MS: EI-Massenspektren wurden mit dem *Autospec X* Magnetsektor Massenspektrometer mit EBE Geometrie der Firma *Vacuum Generators* mit einer Standard EI-Quelle aufgenommen. Die Proben wurden per Schubstange und Aluminiumtiegel eingeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 8 kV. Die Spektren wurden mit der *OPUS* Software aufgenommen und prozessiert, es wurde über mehrere Einzelspektren akkumuliert.

MFB: Die Massenfeinbestimmungen wurden mit dem Fourier Transform-Ionen Cyclotron Resonanz (FT-ICR) Massenspektrometer *APEX III* der Firma *Bruker Daltonik* mit ESI/MALDI-Ionenquelle, das mit einem supraleitenden Magneten (7.0 T Feldstärke) der Firma *Bruker Analytik* ausgestattet ist, aufgenommen. Stickstoff diente als Zerstäuber- und Trockengas und wurde mit dem Stickstoffgenerator *NGM 11* der Firma *Bruker* erzeugt. Zur Kühlung der Ionenfalle wurde Argon verwendet. Für sämtliche Feinbestimmungen wurde die ESI-Ionenquelle verwendet.

Die ermittelte und berechnete Ionenmasse sind tatsächliche Ionenmassen, d. h. die Masse des fehlenden Elektrons wurde berücksichtigt.

### ***NMR-Spektroskopie***

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit den Multiresonanzspektrometern *DRX 500* (Resonanzfrequenz: 500 MHz) und *Avance 600* (Resonanzfrequenz: 600 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Alle Messungen wurden bei 300 K durchgeführt. Als Referenz dienten die Restwasserstoffsignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel:

CDCl<sub>3</sub> ( $\delta = 7.24$  ppm), CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\delta = 5.32$  ppm), Aceton-d<sub>6</sub> ( $\delta = 2.04$  ppm), DMSO-d<sub>6</sub> ( $\delta = 2.49$  ppm), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\delta = 7.15$  ppm), THF-d<sub>8</sub> ( $\delta = 3.58$  ppm).

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit den Multiresonanzspektrometern *DRX 500* (Resonanzfrequenz: 125 MHz) und *Avance 600* (Resonanzfrequenz: 150 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Alle Messungen wurden bei 300 K durchgeführt. Als Referenz dienten die <sup>13</sup>C-NMR-Signale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel:

CDCl<sub>3</sub> ( $\delta = 77.0$  ppm), CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\delta = 53.8$  ppm), Aceton-d<sub>6</sub> ( $\delta = 29.8$  ppm, 206.7 ppm), DMSO-d<sub>6</sub> ( $\delta = 39.5$  ppm), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\delta = 128.0$  ppm), THF-d<sub>8</sub> ( $\delta = 25.3$  ppm).

<sup>19</sup>F-NMR-Spektren wurden mit dem Multiresonanzspektrometer *DRX 500* (Resonanzfrequenz: 470 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Alle Messungen wurden bei 300 K durchgeführt. Als externe Referenz wurde das Signal von Hexafluorbenzol ( $\delta = -162.9$  ppm) verwendet.

2D-NMR-Spektren wurden mit dem Multiresonanzspektrometer *DRX 500* der Firma *Bruker* aufgenommen. Im Wesentlichen wurden zur Strukturaufklärung etablierte Methoden wie <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-COSY, <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-TOCSY, <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-NOESY, HMQC, HMBC und DEPT-135 verwendet. Alle Messungen wurden bei 300 K durchgeführt, die Referenzierung erfolgte wie bei den 1D-NMR-Spektren.

Die erhaltenen Spektren wurden mit den Programmen *1D-Win-NMR* und *XWin-NMR 3.1* sowie *XWin-Plot* der Firma *Bruker* prozessiert und ausgewertet. Zur Auflösung von Multiplett-Strukturen wurden ggf. die erhaltenen FIDs nach einem *Zero-Filling* (auf 512 K) mit einer *Lorentz-Gauß*-Funktion multipliziert und danach der *Fourier Transformation* unterzogen.

### ***Lösungsmittel***

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach folgenden Verfahren getrocknet oder absolutiert. Alle weiteren Lösungsmittel wurden in p. a.-Qualität bezogen und ohne weitere Trocknung eingesetzt.

<u>Aceton:</u>	Trocknung und Lagerung über Molekularsieb 3 Å.
<u>Cyclohexan:</u>	Destillation über Kaliumhydroxid.
<u>Dichlormethan:</u>	Destillation über Calciumchlorid, Lagerung über Molekularsieb 4 Å.
<u>Diethylether:</u>	Destillation und Lagerung über Kaliumhydroxid, Absolutierung durch Destillation über Lithiumaluminiumhydrid.
<u>N,N-Dimethylformamid (DMF):</u>	Trocknung und Lagerung über Molekularsieb 4 Å.
<u>Dimethylsulfoxid (DMSO):</u>	Trocknung und Lagerung über Molekularsieb 4 Å.
<u>Ethylacetat:</u>	Destillation, Filtration über basisches Aluminiumoxid.
<u>n-Pentan:</u>	Destillation über Kaliumhydroxid.
<u>Tetrahydrofuran (THF):</u>	Destillation und Lagerung über Kaliumhydroxid, Absolutierung durch Destillation über Kalium.
<u>Triethylamin:</u>	Trocknung und Lagerung über Molekularsieb 4 Å.

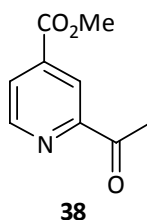
### ***Reaktionen unter Inert-Atmosphäre***

Reaktionen, die unter wasser- und/oder sauerstofffreien Bedingungen durchgeführt werden mussten, wurden mit Hilfe einer modifizierten SCHLENK-Apparatur durchgeführt: Hochvakuum und Inert-Atmosphäre wurden dabei über dieselben Glasräume auf die Reaktionsgefäße angelegt. Das verwendete Argon wurde über Phosphorpentoxid getrocknet. Reaktionsmischungen wurden, sofern nicht anders angegeben, nach Standard *freeze-pump-thaw*-Technik entgast: Der Reaktionsansatz wird zunächst in einer geschlossenen Apparatur auf 77 K abgekühlt, anschließend wird Hochvakuum auf die gesamte Apparatur angelegt und die Apparatur im geschlossenen Zustand wieder aufgetaut.

## 6.2 Anthracen-funktionalisierte Terpyridine

### 6.2.1 Synthese der Terpyridin-Vorstufen

#### 6.2.1.1 Synthese von 2-Acetylisonicotinsäuremethylester (**38**)<sup>[80]</sup>

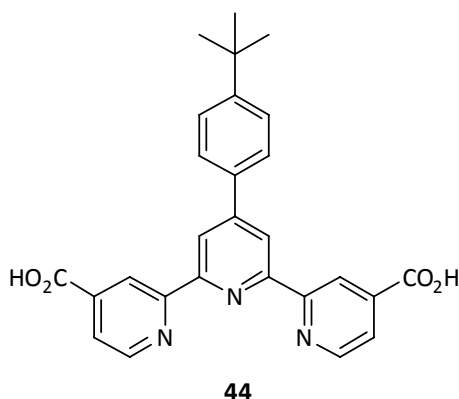


Eine Lösung von 20.6 g (0.15 mol) frisch destilliertem Methylisonicotinat (**42**) in 350 mL Acetonitril wird mit 11.4 mL (0.35 mol) Trifluoressigsäure, 42 mL (0.36 mol) 75%iger wässr. *tert*-Butylhydroperoxid-Lösung und 101 mL (0.75 mol) Paraldehyd versetzt. 650 mg (3 mmol) Eisen(II)bromid werden zugegeben und das Reaktionsgemisch 4 h zum Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wird ein Großteil des Acetonitrils abdestilliert und der Reaktionsmischung bis zur basischen Reaktion mit ges. wässr. Natriumcarbonat-Lösung versetzt. Es wird drei Mal mit je 100 mL Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein braunes Öl, das im Ölpumpenvakuum destilliert wird und schließlich 16.9 g (95 mmol, 63 %) 2-Acetylisonicotinsäuremethylester (**38**) liefert, Sdp. (0.03 mbar) = 85-90 °C.

**Summenformel:** C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>.

**Molmasse:** 179.19 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 2.66 (s, 3 H, -COCH<sub>3</sub>), 3.90 (s, 3 H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.93 (dd, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.25 Hz, 1 H, Ar-H<sup>4</sup>), 8.43 (d, 1 H, Ar-H<sup>3</sup>), 8.75 (d, 1 H, Ar-H<sup>5</sup>).

6.2.1.2 Synthese von 4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4,4''-dicarbonsäure (**44**)

10.0 g (56 mmol) 2-Acetylisonicotinsäuremethylester (**38**) und 4.5 g (28 mmol) *p*-*tert*-Butylbenzaldehyd (**43**) werden in 600 mL Methanol gelöst. Anschließend werden 3.4 g (84 mmol) Natriumhydroxid und 150 mL (2.2 mol) 25%ige wässr. Ammoniak-Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Die entstandene Suspension wird auf RT abgekühlt, der Feststoff abgesaugt und in der Hitze in Wasser gelöst. Die Lösung wird abgekühlt und bis zur vollständigen Fällung der Carbonsäure mit 37%iger Salzsäure versetzt. Nach Filtration erhält man 3.0 g (6.7 mmol, 24 %) 4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4,4''-dicarbonsäure (**44**) als farblosen Feststoff.

**Summenformel:** C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Molmasse:** 453.49 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ in ppm):** 1.32 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), 4.00 (br s, 2 H, CO<sub>2</sub>H), 7.56 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H, Ar<sub>Ph</sub>-H<sup>3,5</sup>), 7.83 (d, 2 H, Ar<sub>Ph</sub>-H<sup>2,6</sup>), 7.94 (dd, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.25 Hz, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>5,5''</sup>), 8.72 (s, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>3',5'</sup>), 8.93 (d, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>6,6''</sup>), 8.97 (s, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>3,3''</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ in ppm):** 31.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 118.7 (tpy<sup>3,5</sup>), 120.0 (tpy<sup>3,3''</sup>), 123.7 (tpy<sup>5,5''</sup>), 126.3 (Ph<sup>3,5</sup>), 126.7 (Ph<sup>2,6</sup>), 134.1 (tpy<sup>4'</sup>), 140.0 (tpy<sup>4,4''</sup>), 149.7 (Ph<sup>1</sup>), 150.3 (tpy<sup>6,6''</sup>), 152.5 (Ph<sup>4</sup>), 154.8 (tpy<sup>2,2''</sup>), 155.6 (tpy<sup>2',6'</sup>), 166.0 (CO<sub>2</sub>H).

**MS (EI, 70 eV, m/z, %):** 350 (38, [M-2CO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 365 (34, [M-2CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 394 (100, [M-CO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 409 (65, [M-CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 438 (78, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 453 (37, [M]<sup>+</sup>).

**MFB:**

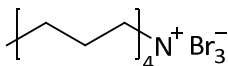
*Ermittelte Ionenmasse [m/z]:* 454.17579.

*Berechnete Ionenmasse [m/z]:* 454.17613.

*Mögliche Summenformel:* [C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

*Abweichung [mmu]:* 0.34.

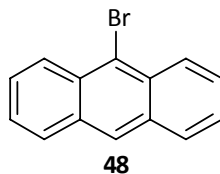
*Abweichung [ppm]:* 0.75.

6.2.2 *Synthese der Anthracen-Vorstufen*6.2.2.1 Synthese von Tetra-*n*-butylammoniumtribromid<sup>[110]</sup>

Bei 0 °C werden 25 g 30%ige wässr. Wasserstoffperoxid-Lösung (7.5 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 221 mmol) portionsweise mit 2.5 g (14 mmol) Vanadium(V)oxid versetzt. Zu der entstehenden rotbraunen Lösung wird eine Lösung von 17.7 g (55 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid in 35 mL Wasser gegeben und das Reaktionsgemisch 30 min bei RT gerührt. Der gebildete Feststoff wird abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 6.8 g (42 mmol, 77 %) Tetra-*n*-butylammoniumtribromid als orangefarbenen Feststoff. Dieser kann ohne weitere Analytik zur Bromierung eingesetzt werden.

**Summenformel:** C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>3</sub>N.

**Molmasse:** 482.18 g/mol.

6.2.2.2 Synthese von 9-Bromanthracen (**48**)<sup>[110]</sup>

1.0 g (5.6 mmol) Anthracen werden in 120 mL Eisessig suspendiert und mit einer Lösung von 2.72 g (5.6 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumtribromid in 120 mL Eisessig versetzt. Die Reaktionsmischung wird 20 h unter Argonatmosphäre bei RT gerührt, anschließend wird das Rohprodukt abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Der Feststoff wird in Diethylether aufgenommen und mehrfach mit ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält 1.32 g (5.2 mmol, 92 %) 9-Bromanthracen (**48**) in Form eines gelben Feststoffes.

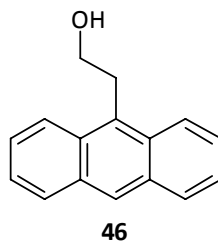
**Summenformel:** C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>Br.

**Molmasse:** 257.13 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 7.48 (m, 2 H, Ar-H<sup>3,6</sup>), 7.58 (m, 2 H, Ar-H<sup>2,7</sup>), 7.97 (m, 2 H, Ar-H<sup>4,5</sup>), 8.14 (s, 1 H, Ar-H<sup>10</sup>), 8.50 (m, 2 H, Ar-H<sup>1,8</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ in ppm):** 122.7, 125.7, 127.4, 127.5, 127.9, 128.8, 131.0, 132.5.



6.2.2.3 Synthese von 2-(Anthracen-9-yl)ethanol (**46**)<sup>[82]</sup>

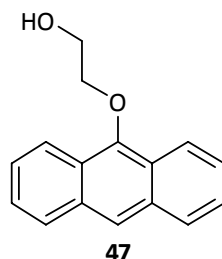
1.50 g (5.8 mmol) 9-Bromanthracen (**48**) werden unter Argonatmosphäre in 50 mL abs. Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden 4.5 mL (7.2 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zugetropft und die Reaktionsmischung 30 min bei 0 °C gerührt. 1.5 g (34 mmol) Ethylenoxid (bei -196 °C einkondensiert) werden bei -78 °C einkondensiert, in 10 mL abs. Diethylether gelöst und zu dem Reaktionsansatz gegeben. Es wird eine weitere Stunde gerührt, dann werden zunächst 40 mL Wasser, nachfolgend 30 mL Diethylether zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrfach mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch eine Flashchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan) aufgereinigt. Man erhält 1.01 g (4.5 mmol, 77 %) 2-(Anthracen-9-yl)ethanol (**46**) als gelben Feststoff.

**Summenformel:** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O.

**Molmasse:** 222.28 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 1.44 (t, <sup>3</sup>J = 3.8 Hz, 1 H, OH), 3.92 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>), 4.08 (dt, 2 H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), 7.43-7.54 (m, 4 H, Ar-H<sup>2,3,6,7</sup>), 8.00 (m, 2 H, Ar-H<sup>4,5</sup>), 8.31 (m, 2 H, Ar-H<sup>1,8</sup>), 8.37 (s, 1 H, Ar-H<sup>10</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 31.0, 63.4, 124.3, 124.9, 125.8, 126.4, 129.2, 130.1, 130.3, 131.5.

6.2.2.4 Synthese von 2-(Anthracen-9-yloxy)ethanol (**47**)<sup>[83]</sup>

Eine Lösung von 1.94 g (10 mmol) Anthron (**49**) und 5.6 mL (100 mmol) Ethylenglykol in 40 mL Benzol wird mit 0.5 mL konz. Schwefelsäure versetzt und 48 h am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Reaktionsmischung auf 100 mL gesättigte wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase drei Mal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zwei Mal mit je 100 mL ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Laufmittel: Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) gereinigt. Man erhält 1.63 g (6.8 mmol, 68 %) 2-(Anthracen-9-yloxy)ethanol (**47**) als gelben Feststoff.

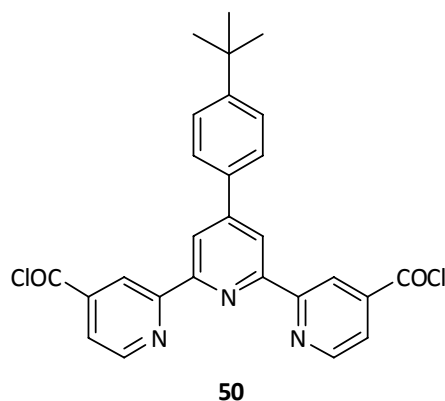
**Summenformel:** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>.

**Molmasse:** 238.28 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 2.59 (br, 1 H, OH), 4.16 (t, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.31 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 7.43-7.49 (m, 4 H, Ar-H<sup>2,3,6,7</sup>), 7.98 (m, 2 H, Ar-H<sup>4,5</sup>), 8.22 (s, 1 H, Ar-H<sup>10</sup>), 8.31 (m, 2 H, Ar-H<sup>1,8</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 62.5, 76.5, 122.0, 122.5, 124.5, 125.4, 125.5, 128.5, 132.3, 150.4.

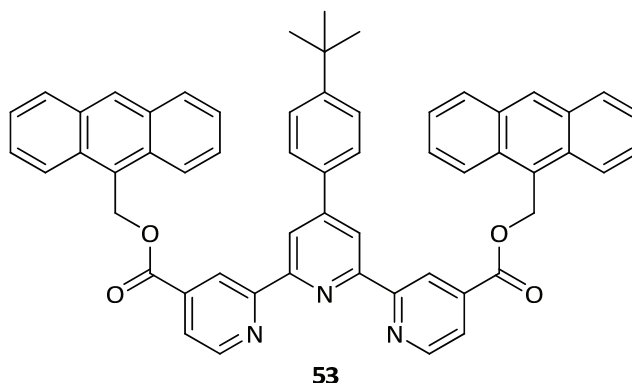
## 6.2.3 Synthese der Zielmoleküle

6.2.3.1 Synthese von 4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4,4''-dicarbonyldichlorid (**50**)

400 mg (882  $\mu\text{mol}$ ) 4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4,4''-dicarbonyldichlorid (**44**) werden vorgelegt und vorsichtig mit 5 mL (69 mmol) Thionylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird zunächst 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend weitere 2 h zum Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wird der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und der Rückflusskühler gegen eine Destillationsbrücke ausgetauscht. Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert und der braune Rückstand mehrfach mit 2 mL THF versetzt und erhitzt, um restliches Thionylchlorid zu entfernen. Es bleibt ein braunes Öl zurück, das direkt für Folgereaktionen eingesetzt wird.

**Summenformel:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$ .

**Molmasse:** 490.38 g/mol.

6.2.3.2 Synthese von 4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''terpyridin-4,4''-bis-(anthracen-9-ylmethyl)-carboxylat (**53**)

Zu einer Lösung von 450 mg (1.0 mmol) 4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4,4''-dicarbonsäure (**44**), 833 mg (4.0 mmol) Anthracen-9-ylmethanol (**45**) und 760 mg (3.0 mmol) 2-Chlor-*N*-methylpyridiniumiodid (**51**) in 20 mL Dichlormethan wird bei RT eine Lösung von 0.45 mL (3.2 mmol) Triethylamin in 10 mL Dichlormethan getropft. Der Reaktionsansatz wird 24 h bei RT gerührt und anschließend auf 50 mL 1 M Salzsäure gegeben. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase noch einmal mit 50 mL 1 M Salzsäure gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende orangefarbene Feststoff wird durch eine Säulenchromatographie (basisches Aluminiumoxid, Laufmittel: Chloroform) gereinigt, man erhält 419 mg (502  $\mu$ mol, 50 %) 4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4,4''-bis(2-anthracen-9-ylmethyl)carboxylat (**53**) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**Summenformel:** C<sub>57</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Molmasse:** 833.97 g/mol.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, THF- $d_8$ ,  $\delta$  in ppm):** 1.36 (s, 9 H,  $^t\text{Bu}$ ), 6.57 (s, 4 H,  $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Anth}$ ), 7.46 (m, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{Anth}}\text{-H}^{3,6}$ ), 7.55 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2 H,  $\text{Ar}_{\text{Ph}}\text{-H}^{3,5}$ ), 7.59 (m, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{Anth}}\text{-H}^{2,7}$ ), 7.77 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 2 H,  $\text{Ar}_{\text{tpy}}\text{-H}^{5,5'}$ ), 7.80 (d, 2 H,  $\text{Ar}_{\text{Ph}}\text{-H}^{2,6}$ ), 8.06 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{Anth}}\text{-H}^{4,5}$ ), 8.60 (s, 2 H,  $\text{Ar}_{\text{Anth}}\text{-H}^{10}$ ), 8.62 (d, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{Anth}}\text{-H}^{1,8}$ ), 8.74 (d,  $^3J = 4.5$  Hz, 2 H,  $\text{Ar}_{\text{tpy}}\text{-H}^{6,6'}$ ), 8.81 (s, 2 H,  $\text{Ar}_{\text{tpy}}\text{-H}^{3',5'}$ ), 9.29 (s, 2 H,  $\text{Ar}_{\text{tpy}}\text{-H}^{3,3'}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz, THF- $d_8$ ,  $\delta$  in ppm):** 30.9 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.7 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 60.2 ( $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Anth}$ ), 119.2 ( $\text{tpy}^{3',5'}$ ), 120.5 ( $\text{tpy}^{3,3'}$ ), 123.1 ( $\text{tpy}^{5,5'}$ ), 124.5 ( $\text{Anth}^{1,8}$ ), 125.3 ( $\text{Anth}^{10}$ ), 126.2 ( $\text{Anth}^{\text{ortho zu } 1,8}$ ), 126.6 ( $\text{Anth}^9$ ), 126.9 ( $\text{Anth}$ ), 127.0 ( $\text{Anth}$ ), 129.2 ( $\text{Ph}^{3,5}$ ), 129.6 ( $\text{Ph}^{2,6}$ ), 131.7 ( $\text{Anth}^{\text{meta zu } 1,8}$ ), 132.0 ( $\text{Anth}^{4,5}$ ), 135.7 ( $\text{tpy}^{4'}$ ), 139.1 ( $\text{tpy}^{2,2'}$ ), 150.3 ( $\text{tpy}^{6,6'}$ ), 150.5 ( $\text{Ph}^1$ ), 152.6 ( $\text{Ph}^4$ ), 155.9 ( $\text{tpy}^{4,4'}$ ), 157.5 ( $\text{tpy}^{2',6'}$ ), 165.2 ( $-\text{CO}_2\text{CHAr}$ ).

**MS (MALDI,  $m/z$ ):** 834  $[\text{M}]^+$ , 856  $[\text{M-H+Na}]^+$ , 872  $[\text{M-H+K}]^+$ .

**MS (ESI, positiver Modus,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  3:1,  $m/z$ ):** 834  $[\text{M}]^+$ .

**MFB:**

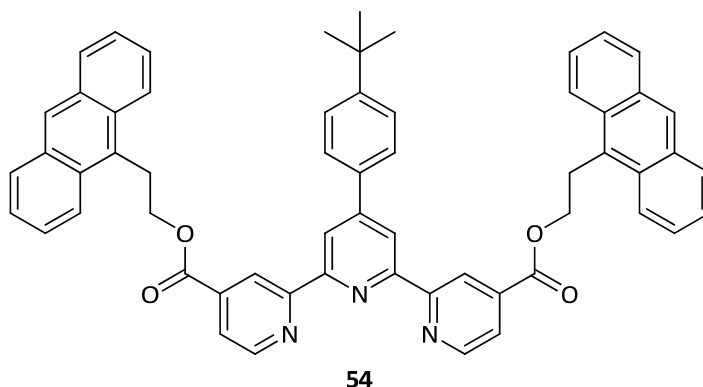
*Ermittelte Ionenmasse  $[m/z]$ :* 834.33389.

*Berechnete Ionenmasse  $[m/z]$ :* 834.33263.

*Mögliche Summenformel:*  $[\text{C}_{57}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{O}_4]^+$ .

*Abweichung  $[mmu]$ :* 1.25.

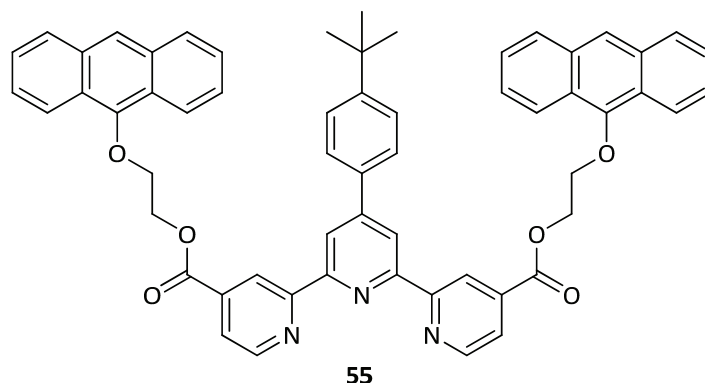
*Abweichung  $[ppm]$ :* 1.50.

6.2.3.3 Versuch zur Synthese von 4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''terpyridin-4,4''-bis((2-anthracen-9-yl)ethyl)-carboxylat (**54**)

Zu einer Lösung von 200 mg (441  $\mu\text{mol}$ ) 4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4,4''-dicarbonsäure (**44**), 400 mg (1.8 mmol) 2-(Anthracen-9-yl)ethanol (**46**) und 337 mg (1.3 mmol) 2-Chlor-*N*-methylpyridiniumiodid (**51**) in 20 mL Dichlormethan wird bei RT eine Lösung von 0.2 mL (1.4 mmol) Triethylamin in 10 mL Dichlormethan getropft. Der Reaktionsansatz wird 20 h bei RT gerührt und anschließend auf 50 mL 1 M Salzsäure gegeben. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase noch einmal mit 50 mL 1 M Salzsäure gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch eine Säulenchromatographie (basisches Aluminiumoxid, Laufmittel: Chloroform) gereinigt, das gewünschte Produkt lässt sich jedoch nicht isolieren.

**Summenformel:**  $\text{C}_{59}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_4$ .

**Molmasse:** 862.02 g/mol.

6.2.3.4 Synthese von 4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4,4''-bis((2-anthracen-9-yloxy)ethyl)-carboxylat (**55**)

Zu einer Lösung von 350 mg (772  $\mu$ mol) 4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4,4''-dicarbonsäure (**44**), 736 mg (3.1 mmol) 2-(Anthracen-9-yloxy)ethanol (**47**) und 590 mg (2.3 mmol) 2-Chlor-*N*-methylpyridiniumiodid (**51**) in 20 mL Dichlormethan wird bei RT eine Lösung von 0.35 mL (2.5 mmol) Triethylamin in 10 mL Dichlormethan getropft. Der Reaktionsansatz wird 20 h bei RT gerührt und anschließend auf 50 mL 1 M Salzsäure gegeben. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase noch einmal mit 50 mL 1 M Salzsäure gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Der orangefarbene Feststoff wird durch eine Säulenchromatographie (basisches Aluminiumoxid, Laufmittel: Chloroform) aufgereinigt, man erhält 517 mg (579  $\mu$ mol, 75 %) 4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-4,4''-bis((2-anthracen-9-yloxy)-ethyl)carboxylat (**55**) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**Summenformel:** C<sub>59</sub>H<sub>47</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>.

**Molmasse:** 894.02 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, δ in ppm):** 1.42 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), 4.43 (m, 4 H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 4.48 (m, 4 H, -CH<sub>2</sub>-OAr<sub>Anth</sub>), 7.23 (m, 4 H, Ar<sub>Anth</sub>-H<sup>3,6</sup>), 7.30 (m, 4 H, Ar<sub>Anth</sub>-H<sup>2,7</sup>), 7.64 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2 H, Ar<sub>Ph</sub>-H<sup>3,5</sup>), 7.82 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 4 H, Ar<sub>Anth</sub>-H<sup>4,5</sup>), 7.88 (dd, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>5,5''</sup>), 7.93 (d, 2 H, Ar<sub>Ph</sub>-H<sup>2,6</sup>), 8.10 (s, 2 H, Ar<sub>Anth</sub>-H<sup>10</sup>), 8.37 (d, 4 H, Ar<sub>Anth</sub>-H<sup>1,8</sup>), 8.92 (d, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>6,6''</sup>), 8.96 (s, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>3',5'</sup>), 9.15 (s, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>3,3''</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>, δ in ppm):** 31.6 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.4 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 65.9 (-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 73.9 (-CH<sub>2</sub>-O-Ar<sub>A</sub>), 119.7 (tpy<sup>3',5'</sup>), 121.5 (tpy<sup>3,3''</sup>), 123.0 (Anth<sup>1,8</sup>), 123.2 (Anth<sup>10</sup>), 123.7 (tpy<sup>5,5''</sup>), 125.6 (Anth<sup>ortho zu 1,8</sup>), 126.1 (Anth<sup>2,3,6,7</sup>), 127.0 (Ph<sup>2,6</sup>), 127.7 (Ph<sup>3,5</sup>), 129.1 (Anth<sup>4,5</sup>), 133.4 (Anth<sup>meta zu 1,8</sup>), 136.4 (tpy<sup>4'</sup>), 139.2 (tpy<sup>2,2''</sup>), 150.8 (tpy<sup>6,6''</sup>), 151.3 (Ph<sup>1</sup>), 151.6 (Anth<sup>9</sup>), 153.3 (Ph<sup>4</sup>), 156.3 (tpy<sup>4,4''</sup>), 157.9 (tpy<sup>2',6'</sup>), 165.1 (-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-).

**MALDI-TOF (m/z):** 894 [M]<sup>+</sup>, 916 [M-H+Na]<sup>+</sup>, 932 [M-H+K]<sup>+</sup>.

**ESI-MS (positiver Modus, CHCl<sub>3</sub>/MeOH 3:1, m/z):** 894 [M]<sup>+</sup>.

**MFB:**

*Ermittelte Ionenmasse [m/z]:* 894.35203.

*Berechnete Ionenmasse [m/z]:* 894.35376.

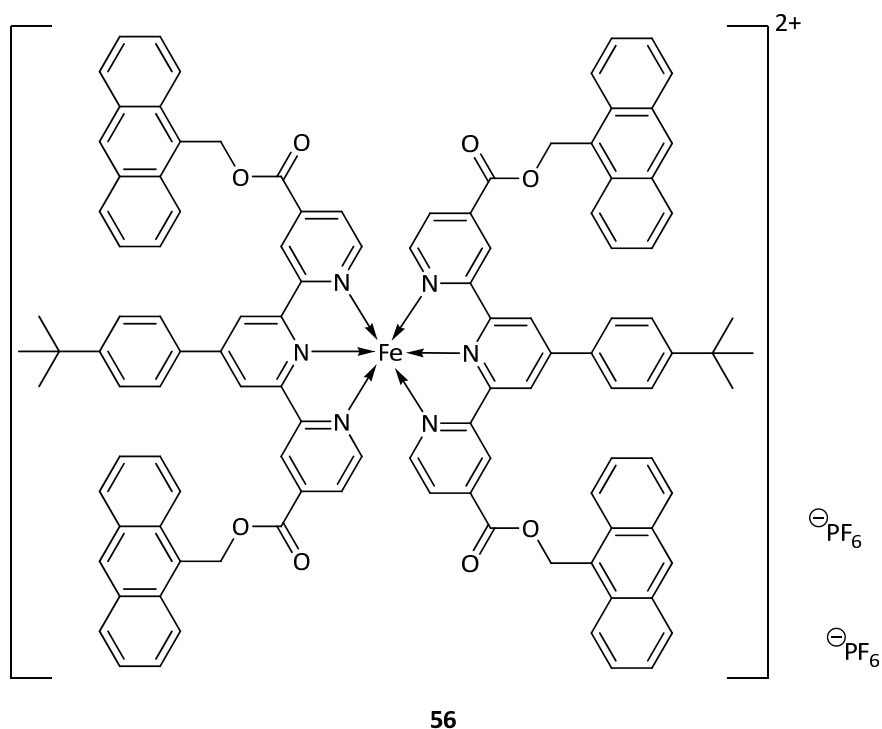
*Mögliche Summenformel:* [C<sub>59</sub>H<sub>48</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

*Abweichung [mmu]:* 1.73.

*Abweichung [ppm]:* 1.93.



6.2.3.5 Synthese von Bis-(4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''terpyridin-4,4''-bis(anthracen-9-ylmethyl)-carboxylat)-eisen(II)-hexafluorophosphat (**56**)



150 mg (180  $\mu\text{mol}$ ) 4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''terpyridin-4,4''-bis(anthracen-9-ylmethyl)-carboxylat (**53**) werden in 20 mL Methanol suspendiert und anschließend mit einer Lösung von 18 mg (90  $\mu\text{mol}$ ) Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat in 10 mL Methanol versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich nach einigen Minuten blau, wird zur Vervollständigung der Reaktion allerdings noch 6 h bei RT gerührt. Anschließend werden 200 mg (1.23 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat hinzugefügt und weitere 30 min gerührt. Es entsteht ein tiefblauer Niederschlag, der durch Zentrifugation abgetrennt und säulenchromatographisch (Kieselgel, Laufmittel: Acetonitril/Wasser/ges. wässr.  $\text{KPF}_6$ -Lösung 95:4:1) gereinigt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man Bis-(4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''terpyridin-4,4''-bis(anthracen-9-ylmethyl)-carboxylat)-eisen(II)-hexafluorophosphat (**56**) (153 mg, 76  $\mu\text{mol}$ , 84 %).

**Summenformel:**  $\text{C}_{114}\text{H}_{86}\text{F}_{12}\text{FeN}_6\text{O}_8\text{P}_2$ .

**Molmasse:** 2013.71 g/mol.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  in ppm):** 1.44 (s, 18 H,  $^t\text{Bu}$ ), 6.35 (s, 8 H,  $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Anth}$ ), 7.07 (m, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{Ph}}\text{-}^{3,5}$ ), 7.24 (m, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{tpy}}\text{-H}^{6,6''}$ ), 7.49-7.54 (m, 16 H,  $\text{Ar}_{\text{Anth}}\text{-H}^{2,3,6,7}$ ), 7.74 (m, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{Ph}}\text{-H}^{2,6}$ ), 8.08 (m, 12 H,  $\text{Ar}_{\text{Anth}}\text{-H}^{1,8}/\text{Ar}_{\text{tpy}}\text{-H}^{5,5''}$ ), 8.35 (m, 8 H,  $\text{Ar}_{\text{Anth}}\text{-H}^{4,5}$ ), 8.62 (s, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{tpy}}\text{-H}^{3,3''}$ ), 8.84 (s, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{Anth}}\text{-H}^{10}$ ), 9.10 (s, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{tpy}}\text{-H}^{3',5'}$ ).

**ESI-MS (positiver Modus, MeCN, m/z):** 191.1  $[\text{AnthCH}_2]^+$ , 861.7  $[\text{M}-2 \text{PF}_6]^{2+}$ , 1341.4  $[\text{M}-2 \text{PF}_6-2 \text{AnthCH}]^+$ , 1532.5  $[\text{M}-2 \text{PF}_6\text{-AnthCH}]^+$ .

**MFB:**

*Ermittelte Ionenmasse [m/z]:* 860.29320.

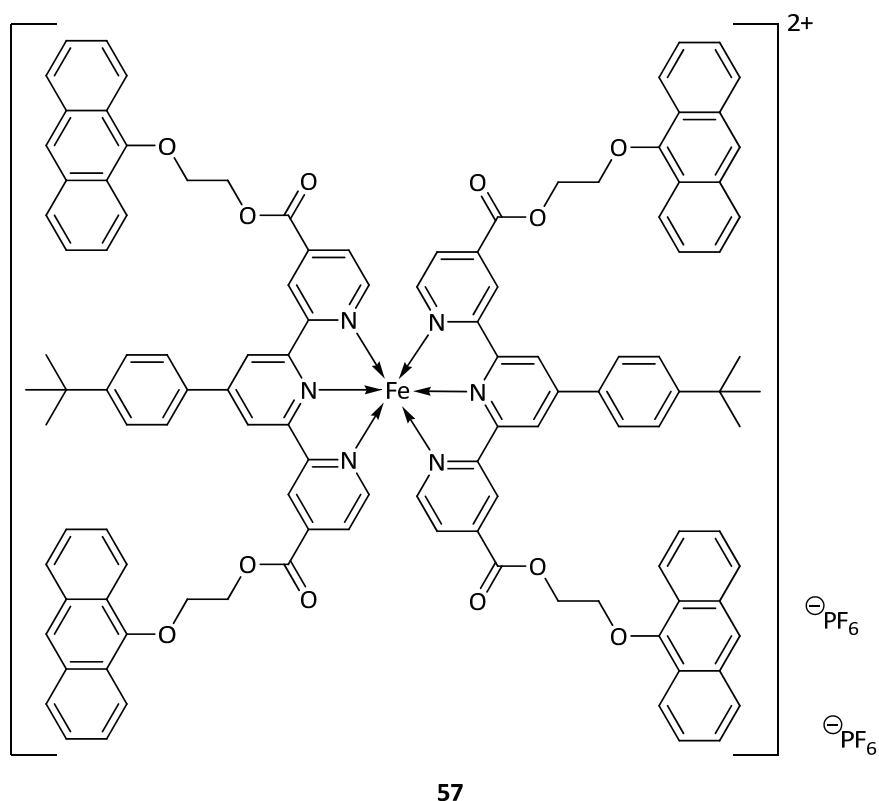
*Berechnete Ionenmasse [m/z]:* 860.29462.

*Mögliche Summenformel:*  $[\text{C}_{114}\text{H}_{86}\text{N}_6\text{O}_8\text{Fe}]^{2+}$ .

*Abweichung [mmu]:* 1.41.

*Abweichung [ppm]:* 1.64.

6.2.3.6 Synthese von Bis-(4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''terpyridin-4,4''-bis((2-anthracen-9-yloxy)ethyl)-carboxylat)-eisen(II)-hexafluorophosphat (**57**)



200 mg (224  $\mu\text{mol}$ ) 4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''terpyridin-4,4''-bis((2-anthracen-9-yloxy)ethyl)-carboxylat (**55**) werden in 30 mL Methanol suspendiert und anschließend mit einer Lösung von 22 mg (112  $\mu\text{mol}$ ) Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat in 15 mL Methanol versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich nach einigen Minuten blau, wird zur Vervollständigung der Reaktion allerdings noch 6 h bei RT gerührt. Anschließend werden 200 mg (1.23 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat hinzugefügt und weitere 30 min gerührt. Es entsteht ein tiefblauer Niederschlag, der durch Zentrifugation abgetrennt und säulenchromatographisch (Kieselgel, Laufmittel: Acetonitril/Wasser/ges. wässr.  $\text{KPF}_6$ -Lösung 95:4:1) gereinigt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man Bis-(4'-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''terpyridin-4,4''-bis(anthracen-9-ylmethyl)-carboxylat)-eisen(II)-hexafluorophosphat (**57**) (196 mg, 92  $\mu\text{mol}$ , 82 %).

**Summenformel:**  $\text{C}_{118}\text{H}_{94}\text{F}_{12}\text{FeN}_6\text{O}_{12}\text{P}_2$ .

**Molmasse:** 2133.82 g/mol.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  in ppm):** 1.57 (s, 18 H,  $^t\text{Bu}$ ), 4.64 (m, 8 H,  $-\text{CO}_2\text{CH}_2-$ ), 4.81 (m, 8 H,  $-\text{CH}_2-\text{OAr}_{\text{Anth}}$ ), 7.13 (m, 8 H,  $\text{Ar}_{\text{Anth}}-\text{H}^{3,6}$ ), 7.21 (m, 8 H,  $\text{Ar}_{\text{Anth}}-\text{H}^{2,7}$ ), 7.42 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{Ph}}-\text{H}^{3,5}$ ), 7.49 (dd,  $^3J = 6.3$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{tpy}}-\text{H}^{6,6''}$ ), 7.73 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 8 H,  $\text{Ar}_{\text{Anth}}-\text{H}^{4,5}$ ), 7.88 (d, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{tpy}}-\text{H}^{6,6''}$ ), 8.07 (s, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{Ph}}-\text{H}^{2,6}$ ), 8.21-8.25 (m, 12 H,  $\text{Ar}_{\text{Anth}}-\text{H}^{1,8,10}$ ), 8.67 (s, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{tpy}}-\text{H}^{3,3''}$ ), 9.13 (s, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{tpy}}-\text{H}^{3',5'}$ ).

**ESI-MS (positiver Modus, MeCN, m/z):** 921.8  $[\text{M}-2 \text{PF}_6]^{2+}$ , 1988  $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$ .

**MFB:**

*Ermittelte Ionenmasse [m/z]:* 920.31550.

*Berechnete Ionenmasse [m/z]:* 920.31575.

*Mögliche Summenformel:*  $[\text{C}_{118}\text{H}_{94}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Fe}]^{2+}$ .

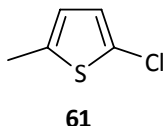
*Abweichung [mmu]:* 0.25.

*Abweichung [ppm]:* 0.27.

## 6.3 Diarylethen-verbrückte Bisterpyridine

### 6.3.1 Synthese der Diarylethen-Vorstufen

#### 6.3.1.1 Synthese von 2-Chlor-5-methylthiophen (**61**)<sup>[86]</sup>



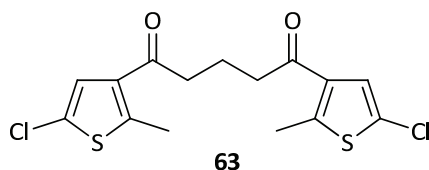
In einer Mischung aus 50 mL Benzol und 50 mL Eisessig werden 11.2 g (84 mmol) NCS suspendiert, anschließend werden 8.1 mL (84 mmol) 2-Methylthiophen (**60**) zugetropft und die Reaktionsmischung 1 h zum Rückfluss erhitzt. Es wird weitere 20 h bei RT gerührt und die Mischung auf 50 mL 3 M Natronlauge gegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase drei Mal mit je 50 mL 3 M Natronlauge gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird im Wasserstrahlvakuum destilliert, man erhält 8.7 g (65 mmol, 78 %) 2-Chlor-5-methylthiophen (**61**) als farblose Flüssigkeit, Sdp.(70 mbar) = 76 °C.

**Summenformel:** C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>ClS.

**Molmasse:** 132.61 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 2.45 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.56 (m, 1 H, Ar-H<sup>4</sup>), 6.73 (d, <sup>3</sup>J = 2 Hz, 1 H, Ar-H<sup>3</sup>).

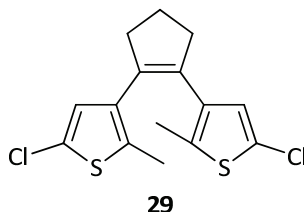
**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 15.1 (CH<sub>3</sub>), 124.3, 125.7, 126.4, 138.4.

6.3.1.2 Synthese von 1,5-Bis(5-chlor-2-methylthiophen-3-yl)pentan-1,5-dion (**63**)<sup>[86]</sup>

Zu einer Lösung von 6.5 g (50 mmol) 2-Chlor-5-methylthiophen (**61**) und 2.8 mL (22 mmol) Glutarsäuredichlorid in 40 mL Dichlormethan werden unter Eiskühlung portionsweise 7.9 g (60 mmol) Aluminium(III)chlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei RT gerührt und anschließend vorsichtig unter Kühlung mit 50 mL Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird zu nächst mit 50 mL ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung und dann mit 50 mL ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt ein brauner öliger Rückstand, der ohne weitere Aufreinigung und Analytik in der nachfolgenden Reaktion eingesetzt wird.

**Summenformel:** C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

**Molmasse:** 361.31 g/mol.

6.3.1.3 Synthese von 1,2-Bis(5-chlor-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-en (**29**)<sup>[86]</sup>

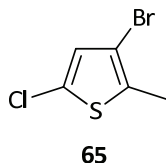
5.7 g (90 mmol) Zinkpulver werden unter Argonatmosphäre in 50 mL abs. THF suspendiert, anschließend werden langsam und unter Eiskühlung 7.2 mL (65 mmol) Titan(IV)chlorid zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird der Reaktionsansatz eine Stunde zum Rückfluss erhitzt und anschließend wieder auf RT gebracht. Das zuvor hergestellte 1,5-Bis(5-chlor-2-methylthiophen-3-yl)pentan-1,5-dion (**63**) wird, in 25 mL abs. THF gelöst, zur Reaktionsmischung gegeben und diese für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen werden 50 mL Diethylether zugegeben und die Suspension über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand durch eine Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: Cyclohexan/Ethylacetat 10:1) aufgereinigt. Man erhält 5.5 g (17 mmol, 76 %) 1,2-Bis(5-chlor-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-en (**29**) in Form eines blassbraunen Öls, das bei 4 °C erstarrt.

**Summenformel:** C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

**Molmasse:** 329.31 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 1.90 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.04 (dtr, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2 H, 4-CH<sub>2</sub>), 2.73 (tr, 4 H, 3-/5-CH<sub>2</sub>), 6.59 (s, 2 H, Ar-H<sup>4</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 15.1 (CH<sub>3</sub>), 23.9 (4-CH<sub>2</sub>), 38.9 (3-/5-CH<sub>2</sub>), 125.8, 127.2, 134.3, 135.3, 135.7.

6.3.1.4 Synthese von 3-Brom-5-chlor-2-methylthiophen (**65**)<sup>[86]</sup>

8.7 g (65 mmol) 2-Chlor-5-methylthiophen (**61**) werden in 70 mL Chloroform gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird eine Lösung von 3.4 mL (66 mmol) Brom in 20 mL Chloroform langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei RT gerührt und anschließend auf 150 mL Wasser gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend drei Mal mit je 100 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhält 12.5 g (60 mmol, 91 %) 3-Brom-5-chlor-2-methylthiophen (**65**) als leicht gelbliche Flüssigkeit (Sdp. (0.2 mbar) = 49-51 °C), die sich bei Erhitzen braun färbt.

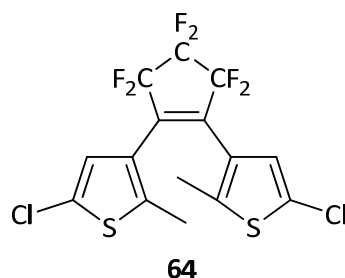
**Summenformel:** C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>BrClS.

**Molmasse:** 211.51 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 2.37 (s, 1 H, CH<sub>3</sub>), 6.79 (s, 1 H, Ar-H<sup>4</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 14.6 (CH<sub>3</sub>), 107.7, 126.9, 128.4, 133.4.



6.3.1.5 Synthese von 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-chlor-2-methylthiophen) (**64**)<sup>[87]</sup>

6.28 g (29.7 mmol) frisch destilliertes 3-Brom-5-chlor-2-methylthiophen (**65**) werden unter Argonatmosphäre in 100 mL abs. Diethylether gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. 19.5 mL einer *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in Hexan, 31.2 mmol) werden langsam zugetropft und die Lösung 30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend werden 3.1 mL (14.5 mmol) Perfluorcyclopenten (**66**) zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden 50 mL 2 M Salzsäure zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase drei Mal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert, nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt ein zähes rötliches Öl zurück, das aus Methanol umkristallisiert wird. Man erhält 2.90 g (6.6 mmol, 45 %) 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-chlor-2-methylthiophen) (**64**) als blassgelben Feststoff.

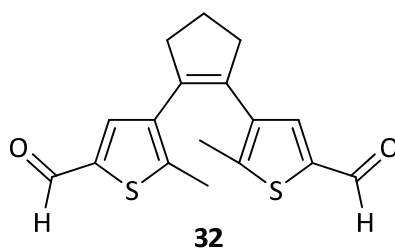
**Summenformel:**  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_6\text{S}_2$ .

**Molmasse:** 437.25 g/mol.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm):** 1.78 (s, 6 H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 6.77 (s, 2 H, Ar-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm):** 14.3, 110.9, 115.8, 124.1, 125.5, 128.0, 135.8, 140.5.

**$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm):** -110.3 (t,  $^3J = 5.3\text{ Hz}$ , 4 F, 3-/5- $\text{CF}_2$ ), -131.9 (dt, 2 F, 4- $\text{CF}_2$ ).

6.3.1.6 Synthese von 1,2-Bis(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)-cyclopent-1-en (**32**)<sup>[86]</sup>

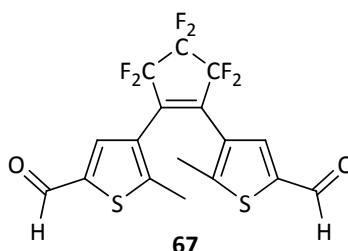
600 mg (1.8 mmol) 1,2-Bis(5-chlor-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-en (**29**) werden unter Argonatmosphäre in 100 mL abs. Diethylether gelöst, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und bei dieser Temperatur mit 3.1 mL (4.6 mmol) einer *tert*-Butyllithium-Lösung (1.5 M in Pentan) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit 2.8 mL (36 mmol) DMF versetzt. Der Ansatz wird 2 h bei RT gerührt und anschließend mit 100 mL 2 M Salzsäure versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden vier Mal mit je 150 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt ein gelber Rückstand, der aus Methanol umkristallisiert wird. Man erhält 506 mg (1.6 mmol, 89 %) 1,2-Bis(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-en (**32**).

**Summenformel:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$ .

**Molmasse:** 316.44 g/mol.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm):** 1.91 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.04 (dtr,  $^3J = 7.5\text{ Hz}$ , 2 H, 4- $\text{CH}_2$ ), 2.73 (tr, 4 H, 3-/5- $\text{CH}_2$ ), 7.32 (s, 2 H, Ar-H), 9.64 (s, 2 H, CHO).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm):** 15.5 ( $\text{CH}_3$ ), 23.0 (4- $\text{CH}_2$ ), 38.6 (3-/5- $\text{CH}_2$ ), 135.2, 137.2, 137.6, 140.5, 146.7, 182.6 (CHO).

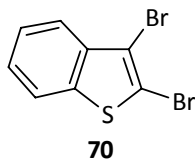
6.3.1.7 Synthese von 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-formyl-2-methylthiophen) (**67**)<sup>[88]</sup>

400 mg (915  $\mu\text{mol}$ ) 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-chlor-2-methylthiophen) (**64**) werden unter Argonatmosphäre in 50 mL abs. Diethylether gelöst und mit 1.5 mL (2.4 mmol) einer *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in Hexan) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei RT gerührt, anschließend werden 1.4 mL (18.3 mmol) DMF zugegeben. Der Ansatz wird weitere 2 h gerührt und anschließend mit 50 mL 2 M Salzsäure versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden vier Mal mit je 100 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt ein orangefarbener Rückstand, der ohne weitere Aufarbeitung für weitere Reaktionen verwendet werden kann. Man erhält 361 mg (851  $\mu\text{mol}$ , 93 %) 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-formyl-2-methylthiophen) (**67**).

**Summenformel:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2$ .

**Molmasse:** 424.38 g/mol.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm):** 1.99 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.68 (s, 2 H, Ar-H), 9.79 (s, 2 H, CHO).

6.3.1.8 Synthese von 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen (**70**)<sup>[89]</sup>

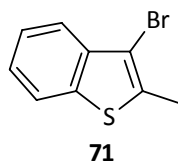
9.4 g (70 mmol) Benzo[*b*]thiophen (**69**) werden in 200 mL Chloroform gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wird eine Lösung von 8.0 mL (156 mmol) Brom in 80 mL Chloroform getropft. Die Reaktionsmischung wird 20 h bei RT gerührt und anschließend auf 200 mL 3 M wässrige Natronlauge gegossen. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase vier Mal mit je 100 mL 3 M Natronlauge sowie anschließend mit 100 mL Wasser gewaschen. Anschließend wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Umkristallisation aus Methanol liefert 19.2 g (66 mmol, 94 %) 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen (**70**) als farblose Nadeln.

**Summenformel:** C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>S.

**Molmasse:** 291.99 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 7.35-7.43 (m, 2 H, Ar-H<sup>5,6</sup>), 7.69-7.73 (m, 2 H, Ar-H<sup>4,7</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 111.7 (*o*-C-Br), 114.2 (*m*-C-Br), 121.8, 123.3, 125.5, 125.7, 137.5, 138.9.

6.3.1.9 Synthese von 3-Brom-2-methylbenzo[*b*]thiophen (**71**)<sup>[90]</sup>

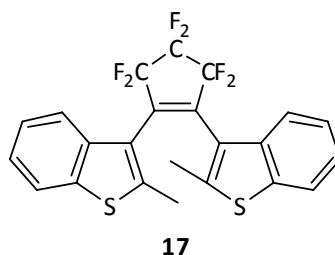
9.3 g (32 mmol) 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen (**70**) werden in 200 mL abs. THF gelöst und bei -78 °C mit 22 mL (36 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei dieser Temperatur gerührt, anschließend werden 10 mL (160 mmol) Iodmethan zugetropft. Es wird weitere 90 min bei -78 °C und 20 h bei RT gerührt, danach werden 100 mL Wasser zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden vier Mal mit je 100 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus 2-Propanol umkristallisiert. Man erhält 6.3 g (28 mmol, 86 %) 3-Brom-2-methylbenzo[*b*]thiophen (**71**) in Form blassrosafarbener Nadeln.

**Summenformel:** C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>BrS.

**Molmasse:** 227.12 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 2.54 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.35-7.43 (m, 2 H, Ar-H<sup>5,6</sup>), 7.69-7.73 (m, 2 H, Ar-H<sup>4,7</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 14.5 (CH<sub>3</sub>), 105.5 (*m*-C -Br), 121.1, 121.5, 123.7, 123.9, 134.2 (C-CH<sub>3</sub>), 136.1, 137.4.

6.3.1.10 Synthese von 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis-(2-methylbenzo[*b*]thiophen) (**17**)<sup>[91]</sup>

3.4 g (15 mmol) 3-Brom-2-methylbenzo[*b*]thiophen (**71**) werden unter Argonatmosphäre in 300 mL abs. THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. 12.5 mL (21 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in Hexan) werden zugetropft und die Reaktionsmischung 30 min bei -78 °C gerührt. Anschließend werden 1.25 mL (9.3 mmol) Perfluorcyclopenten (**66**) zugegeben und weitere 2 h bei -78 °C gerührt. Nach Zugabe von 150 mL 2 M Salzsäure werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase vier Mal mit je 80 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert, das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der braune Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 2.5 g (5.4 mmol, 72 %) 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(2-methylbenzo[*b*]thiophen) (**17**) als hellgelben Feststoff.

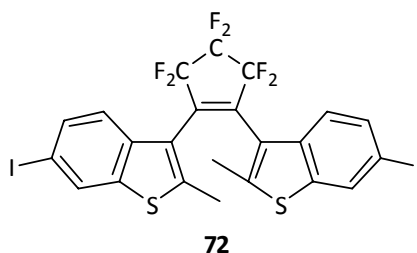
**Summenformel:** C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub>.

**Molmasse:** 468.48 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 2.23/2.52 (*ap/p*, s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 7.29-7.71 (m, 8 H, Ar-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 15.3 (CH<sub>3</sub>), 120.1, 122.4, 122.5, 124.6, 124.7, 138.1, 142.4, 142.8.

**<sup>19</sup>F-NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** -107.6 - -111.9 (m, 2 F, 4-CF<sub>2</sub>), -131.0 - -133.4 (m, 4 F, 3-/5-CF<sub>2</sub>).

6.3.1.11 Synthese von 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(6-iod-2-methylbenzo[*b*]thiophen) (**72**)<sup>[92, 93]</sup>

300 mg (640  $\mu\text{mol}$ ) 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(2-methylbenzo[*b*]thiophen) (**17**) werden in einer Mischung aus 22.5 mL Eisessig, 0.9 mL Schwefelsäure und 1.1 mL Wasser gelöst. Dann werden 360 mg (1.41 mmol) Iod und 120 mg (526  $\mu\text{mol}$ ) Periodsäure zugegeben und das Gemisch 60 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 60 mL Eiswasser gegossen. Die Suspension wird drei Mal mit je 120 mL Ethylacetat extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit 300 mL Wasser, 300 mL ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung und 300 mL ges. wässr. Natriumthiosulfatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das braune Rohprodukt über eine kurze Säule (Kieselgel, Laufmittel: Cyclohexan) filtriert. Man erhält 304 mg (423  $\mu\text{mol}$ , 65 %) 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(6-iod-2-methylbenzo[*b*]thiophen) (**72**) als farblosen Feststoff.

**Summenformel:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{I}_2\text{S}_2$ .

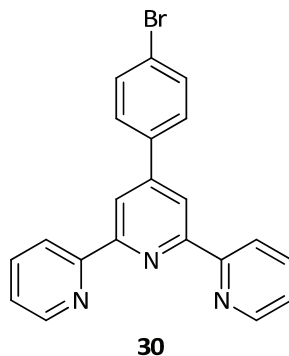
**Molmasse:** 720.27 g/mol.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm):** 2.19/2.47 (*ap/p*, s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.23-8.07 (m, 6 H, Ar-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm):** 15.3 ( $\text{CH}_3$ ), 89.5 (C-I), 119.2, 123.2, 123.5, 130.8, 133.8, 137.6, 140.3, 143.2, 143.7.

**$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm):** -108.4 - -110.7 (m, 4 F, 3-/5- $\text{CF}_2$ ), -131.7 - -133.0 (m, 2 F, 4- $\text{CF}_2$ ).

## 6.3.2 Synthese der Terpyridin-Vorstufen

6.3.2.1 Synthese von 4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**30**)<sup>[95]</sup>

2.0 g (11 mmol) *p*-Brombenzaldehyd (**73**) werden in 300 mL Methanol gelöst und mit 2.7 g (22 mmol) 2-Acetylpyridin (**68**) sowie 0.88 g (22 mmol) Natriumhydroxid versetzt. Anschließend werden 75 mL (1.1 mol) 25%ige wässrige Ammoniaklösung zugegeben und das Reaktionsgemisch 48 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird der entstandene Feststoff abgesaugt und in 20 mL Dichlormethan aufgenommen. Es werden 20 mL Methanol zugegeben und das Dichlormethan i. Vak. entfernt. Die Suspension wird filtriert und der farblose Feststoff i. Vak. getrocknet. Man erhält 2.56 g (6.6 mmol, 60 %) 4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**30**).

**Summenformel:** C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>BrN<sub>3</sub>.

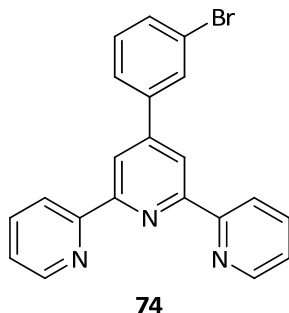
**Molmasse:** 388.26 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 7.41 (m, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>5,5''</sup>), 7.67 (m, 2 H, Ar<sub>Ph</sub>-H<sup>2,6</sup>), 7.82 (m, 2 H, Ar<sub>Ph</sub>-H<sup>3,5</sup>), 7.94 (m, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>4,4''</sup>), 8.71 (m, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>6,6''</sup>), 8.77 (m, 4 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>3,3'';3',5'</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm):** 118.4 (tpy<sup>3,5'</sup>), 121.1 (tpy<sup>3,3''</sup>), 123.3 (C-Br), 124.0 (tpy<sup>5,5''</sup>), 128.9 (Ph<sup>3,5</sup>), 132.1 (Ph<sup>2,6</sup>), 136.9 (tpy<sup>4,4''</sup>), 137.5 (Ph<sup>1</sup>), 148.8 (tpy<sup>4'</sup>), 149.1 (tpy<sup>6,6''</sup>), 155.9 (tpy<sup>2,2''</sup>), 156.1 (tpy<sup>2',6'</sup>).

**EI-MS (70 eV, m/z, %):** 154 (12, [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>), 204 (7), 229 (15, [M-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br]<sup>+</sup>), 308 (54, [M-Br]<sup>+</sup>), 309/311 (13, [M-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>), 361/363 (6, [M-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 387/389 (100, [M]<sup>+</sup>).



6.3.2.2 Synthese von 4'-(*m*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**74**)

1.5 g (8 mmol) *m*-Brombenzaldehyd (**76**) werden in 220 mL Methanol gelöst und mit 2.0 g (16 mmol) 2-Acetylpyridin (**68**) sowie 0.65 g (16 mmol) Natriumhydroxid versetzt. Anschließend werden 55 mL (0.8 mol) 25%ige wässrige Ammoniaklösung zugegeben und das Reaktionsgemisch 48 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird der entstandene Feststoff abgesaugt und in 20 mL Dichlormethan aufgenommen. Es werden 20 mL Methanol zugegeben und das Dichlormethan i. Vak. entfernt. Die Suspension wird filtriert und der farblose Feststoff i. Vak. getrocknet. Man erhält 1.82 g (4.7 mmol, 58 %) 4'-(*m*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**74**).

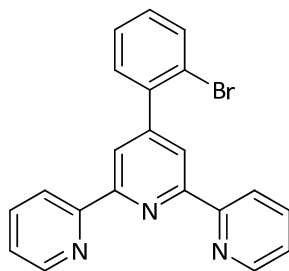
**Summenformel:** C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>BrN<sub>3</sub>.

**Molmasse:** 388.26 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 7.40-7.43 (m, 3 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>5,5''</sup>/Ar<sub>Ph</sub>-H<sup>5</sup>), 7.61 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1 H, Ar<sub>Ph</sub>-H<sup>6</sup>), 7.87 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1 H, Ar<sub>Ph</sub>-H<sup>4</sup>), 7.93 (m, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>4,4''</sup>), 8.08 (s, 1 H, Ar<sub>Ph</sub>-H<sup>2</sup>), 8.71 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>6,6''</sup>), 8.74 (s, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>3,5'</sup>), 8.77 (d, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>3,3''</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm):** 118.6 (tpy<sup>3,5'</sup>), 121.1 (tpy<sup>3,3''</sup>), 123.0 (C-Br), 124.0 (tpy<sup>5,5''</sup>), 126.0 (Ph<sup>6</sup>), 130.2 (Ph<sup>4</sup>), 130.6 (Ph<sup>5</sup>), 131.9 (Ph<sup>2</sup>), 136.9 (tpy<sup>4,4''</sup>), 140.7 (Ph<sup>1</sup>), 148.6 (tpy<sup>4'</sup>), 149.2 (tpy<sup>6,6''</sup>), 155.8 (tpy<sup>2,2''</sup>), 156.1 (tpy<sup>2',6'</sup>).

**EI-MS (70 eV, m/z, %):** 154 (12, [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>), 204 (8), 229 (15, [M-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br]<sup>+</sup>), 308 (100, [M-Br]<sup>+</sup>), 309/311 (25, [M-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>), 387/389 (86, [M]<sup>+</sup>).

6.3.2.3 Synthese von 4'-(*o*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**75**)**75**

1.0 g (5.4 mmol) *o*-Brombenzaldehyd (**77**) werden in 150 mL Methanol gelöst und mit 1.3 g (11 mmol) 2-Acetylpyridin (**68**) sowie 0.43 g (11 mmol) Natriumhydroxid versetzt. Anschließend werden 35 mL (0.5 mol) 25%ige wässrige Ammoniaklösung zugegeben und das Reaktionsgemisch 48 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird der entstandene Feststoff abgesaugt und in 20 mL Dichlormethan aufgenommen. Es werden 20 mL Methanol zugegeben und das Dichlormethan i. Vak. entfernt. Die Suspension wird filtriert und der farblose Feststoff i. Vak. getrocknet. Man erhält 1.09 g (2.8 mmol, 52 %) 4'-(*o*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**75**).

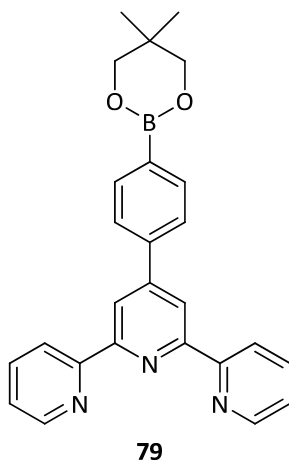
**Summenformel:** C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>BrN<sub>3</sub>.

**Molmasse:** 388.26 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 7.28 (m, 1 H, Ar<sub>Ph</sub>-H<sup>4</sup>), 7.35 (m, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>5,5''</sup>), 7.41 (m, 1 H, Ar<sub>Ph</sub>-H<sup>5</sup>), 7.48 (m, 1 H, Ar<sub>Ph</sub>-H<sup>3</sup>), 7.72 (m, 1 H, Ar<sub>Ph</sub>-H<sup>6</sup>), 7.89 (m, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>4,4''</sup>), 8.57 (s, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>3,5'</sup>), 8.69-8.72 (m, 4 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>3,3''/6,6''</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 121.4 (tpy<sup>3',5'</sup>), 121.7 (tpy<sup>3,3''</sup>), 121.9 (C-Br), 123.9 (tpy<sup>5,5''</sup>), 127.6 (Ph<sup>5</sup>), 129.7 (Ph<sup>6</sup>), 131.0 (Ph<sup>4</sup>), 133.2 (Ph<sup>3</sup>), 137.0 (tpy<sup>4,4''</sup>), 140.4 (Ph<sup>1</sup>), 149.2 (tpy<sup>6,6''</sup>), 150.8 (tpy<sup>4'</sup>), 155.3 (tpy<sup>2,2''</sup>), 156.0 (tpy<sup>2',6'</sup>).

**EI-MS (70 eV, m/z, %):** 204 (11), 229 (16, [M-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br]<sup>+</sup>), 308 (100, [M-Br]<sup>+</sup>), 309/311 (28, [M-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>), 387/389 (83, [M]<sup>+</sup>).

6.3.2.4 Synthese von 4'-(*p*-(Neopentylglycolatoboryl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**79**)<sup>[96]</sup>

966 mg (2.5 mmol) 4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**30**) werden zusammen mit 912 mg (9.3 mmol) trockenem Kaliumacetat und 734 mg (3.25 mmol) Bis(neopentylglycolato)diboran (**78**) in 20 mL trockenem DMSO gelöst. Der Reaktionsansatz wird durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen von Sauerstoff befreit, anschließend werden im Gegenstrom 75 mg (103  $\mu$ mol) (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen)palladium(II)chlorid ( $[(\text{dppf})\text{PdCl}_2]$ ) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 6 h auf 80 °C erhitzt. Der Ansatz wird mit 200 mL Toluol verdünnt und das Gemisch vier Mal mit je 200 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 20 mL Methanol versetzt, anschließend wird das Dichlormethan i. Vak. entfernt. Die Suspension wird filtriert und der farblose Feststoff i. Vak. getrocknet. Man erhält 788 mg (1.87 mmol, 75 %) 4'-(*p*-(Neopentylglycolatoboryl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**79**).

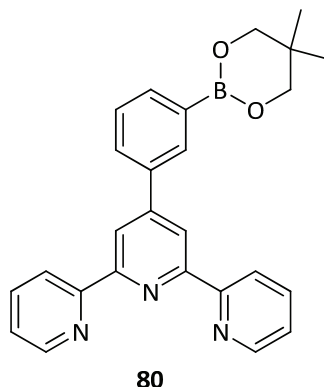
**Summenformel:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{BN}_3\text{O}_2$ .

**Molmasse:** 421.30 g/mol.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm):** 1.08 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.84 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.39 (m, 2 H,  $\text{Ar}_{\text{tpy}}\text{-H}^{5,5''}$ ), 7.90-7.96 (m, 6 H,  $\text{Ar}_{\text{Ph}}\text{-H}^{2,3,5,6}/\text{Ar}_{\text{tpy}}\text{-H}^{4,4''}$ ), 8.70 (m, 2 H,  $\text{Ar}_{\text{tpy}}\text{-H}^{6,6''}$ ), 8.77-8.80 (m, 4 H,  $\text{Ar}_{\text{tpy}}\text{-H}^{3',5',3,3''}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm):** 21.8 ( $\text{CH}_3$ ), 31.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 72.3 ( $\text{CH}_2$ ), 118.8 ( $\text{tpy}^{3'/5'}$ ), 121.2 ( $\text{tpy}^{3,3''}$ ), 123.7 ( $\text{tpy}^{5,5''}$ ), 126.3 ( $\text{Ph}^{2,6}$ ), 134.2 ( $\text{Ph}^4$ ), 136.7 ( $\text{Ph}^{3,5}$ ), 140.1 ( $\text{Ph}^1$ ), 149.0 ( $\text{tpy}^{6,6''}$ ), 150.1 ( $\text{tpy}^{4'}$ ), 155.7 ( $\text{tpy}^{2,2''}$ ), 156.2 ( $\text{tpy}^{2',6'}$ ).

**EI-MS (70 eV, m/z, %):** 257 (8,  $[\text{tpy-C=CH}]^{**+}$ ), 335 (19,  $[\text{M-C}_5\text{H}_{10}\text{O}]^{**+}$ ), 421 (100,  $[\text{M}]^+$ ).

6.3.2.5 Synthese von 4'-(*m*-(Neopentylglycolatoboryl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**80**)

584 mg (1.5 mmol) 4'-(*m*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**74**) werden zusammen mit 550 mg (5.6 mmol) trockenem Kaliumacetat und 444 mg (2.0 mmol) Bis(neopentylglycolato)diboran (**78**) in 12 mL trockenem DMSO gelöst. Der Reaktionsansatz wird durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen von Sauerstoff befreit, anschließend werden im Gegenstrom 46 mg (63  $\mu$ mol) (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen)palladium(II)chlorid ([*(dppf)*PdCl<sub>2</sub>]) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 6 h auf 80 °C erhitzt. Der Ansatz wird mit 100 mL Toluol verdünnt und das Gemisch vier Mal mit je 100 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 20 mL Methanol versetzt, anschließend wird das Dichlormethan i. Vak. entfernt. Die Suspension wird filtriert und der farblose Feststoff i. Vak. getrocknet. Man erhält 497 mg (1.18 mmol, 78 %) 4'-(*m*-(Neopentylglycolatoboryl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**80**).

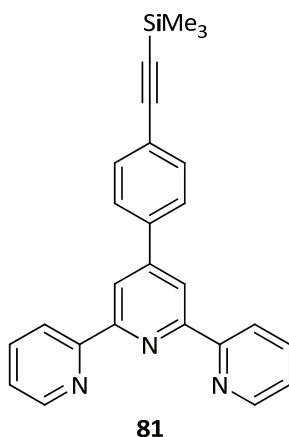
**Summenformel:** C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>BN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

**Molmasse:** 421.30 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta$  in ppm):** 1.09 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.41 (m, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>5,5'</sup>), 7.57 (v tr, 1 H, Ar<sub>Ph</sub>-H<sup>5</sup>), 7.93 (m, 3 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>4,4''</sup>/Ar<sub>Ph</sub>-H), 8.00 (d, 1 H, Ar<sub>Ph</sub>-H), 8.33 (s, 1 H, Ar<sub>Ph</sub>-H<sup>2</sup>), 8.71 (m, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>6,6''</sup>), 8.77 (m, 4 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>3,3''</sup>), 8.81 (s, 2 H, Ar<sub>tpy</sub>-H<sup>3',5'</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta$  in ppm):** 21.6 (CH<sub>3</sub>), 31.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 72.3 (CH<sub>2</sub>), 118.7 (tpy<sup>3,5'</sup>), 121.1 (tpy<sup>3,3''</sup>), 123.9 (tpy<sup>5,5''</sup>), 128.3 (Ph<sup>6</sup>), 129.4 (Ph<sup>5</sup>), 132.5 (Ph), 134.5 (Ph), 136.8 (tpy<sup>4,4''</sup>), 137.6 (Ph<sup>1</sup>), 149.1 (tpy<sup>6,6''</sup>), 150.3 (tpy<sup>4'</sup>), 155.9 (tpy<sup>2,2''</sup>), 156.1 (tpy<sup>2',6'</sup>).

**EI-MS (70 eV, m/z, %):** 257 (10, [tpy-C=CH]<sup>••+</sup>), 309 (34, [M-BO<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 335 (20, [M-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O]<sup>••+</sup>), 406 (25, [M-CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 421 (100, [M]<sup>+</sup>).

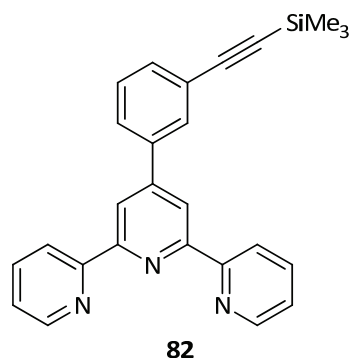
6.3.2.6 Versuch zur Synthese von 4'-(*p*-(2-Trimethylsilylethynyl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**81**)<sup>[97, 98]</sup>

400 mg (1.0 mmol) 4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**30**) und 0.45 mL (3.2 mmol) Trimethylsilylacetylen werden in 30 mL Triethylamin gelöst. Die Reaktionsmischung wird entgast und unter Argon gesetzt. Im Gegenstrom werden 37 mg (52  $\mu$ mol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid, 20 mg (105  $\mu$ mol) Kupfer(I)iodid und 14 mg (56  $\mu$ mol) Triphenylphosphin zugegeben und das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird über Nacht zum Rückfluss erhitzt und das Reaktionsgemisch weitere 6 d bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der braune Rückstand in Dichlormethan (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wird mehrfach mit Wasser und ges. wässr. Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bleibt ein bräunlicher Feststoff zurück, der NMR-spektroskopisch als 4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**30**) identifiziert wird.

Alternativ wird die Reaktion in *iso*-Propylamin mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator durchgeführt. Auch hier lässt sich nach Aufarbeitung lediglich das Edukt **30** isolieren.

**Summenformel:** C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>Si.

**Molmasse:** 405.57 g/mol.

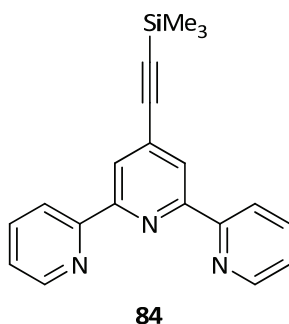
6.3.2.7 Versuch zur Synthese von 4'-(*m*-(2-Trimethylsilylethynyl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**82**)

400 mg (1.0 mmol) 4'-(*m*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**74**) und 0.45 mL (3.2 mmol) Trimethylsilylacetylen werden in 30 mL Triethylamin gelöst. Die Reaktionsmischung wird entgast und die Apparatur mit Argon geflutet. Es werden 37 mg (52  $\mu$ mol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid, 20 mg (105  $\mu$ mol) Kupfer(I)iodid und 14 mg (56  $\mu$ mol) Triphenylphosphin im Argon-Gegenstrom zugegeben und das Reaktionsgemisch zunächst 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird über Nacht zum Rückfluss erhitzt und weitere 6 d bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der braune Rückstand in Dichlormethan (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wird mehrfach mit Wasser und ges. wässr. Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bleibt ein bräunlicher Feststoff zurück, der NMR-spektroskopisch als 4'-(*m*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**74**) identifiziert wird.

Alternativ wird die Reaktion in *iso*-Propylamin mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator durchgeführt. Auch hier lässt sich nach Aufarbeitung lediglich das Edukt **74** isolieren.

**Summenformel:** C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>Si.

**Molmasse:** 405.57 g/mol.

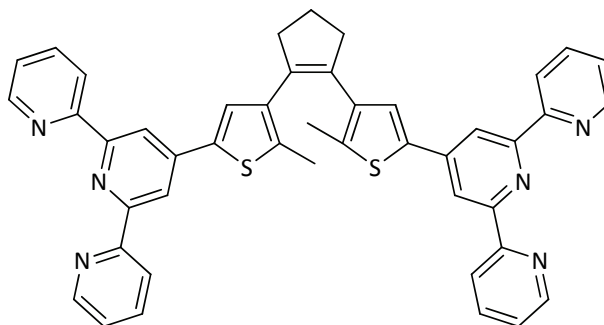
6.3.2.8 Versuch zur Synthese von 4'-(2-Trimethylsilyl)ethinyl-2,2':6',2''-terpyridin (**84**)<sup>[97, 98, 99]</sup>

Eine Lösung von 450 mg (1.2 mmol) (2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yl)trifluormethansulfonat (**83**) in einer Mischung aus 5 mL DMF und 2 mL Triethylamin wird mit 0.36 mL (2.5 mmol) Trimethylsilylacetylen versetzt und entgast. Im Argon-Gegenstrom werden anschließend 55 mg (79  $\mu$ mol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 21 mg (110  $\mu$ mol) Kupfer(I)iodid zugegeben. Der Reaktionsansatz wird 3 h bei 55 °C gerührt und anschließend auf 20 mL Wasser gegeben. Die wässrige Phase wird drei Mal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der braune Rückstand einer Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (Laufmittel: Dichlormethan) unterzogen. Das gewünschte Produkt **84** kann nicht isoliert werden.

**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>Si.

**Molmasse:** 329.47 g/mol.

## 6.3.3 Synthese der Zielmoleküle

6.3.3.1 Versuch zur Synthese von 1,2-Bis(2-methyl-5-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)-3-yl)cyclopent-1-en (**85**)

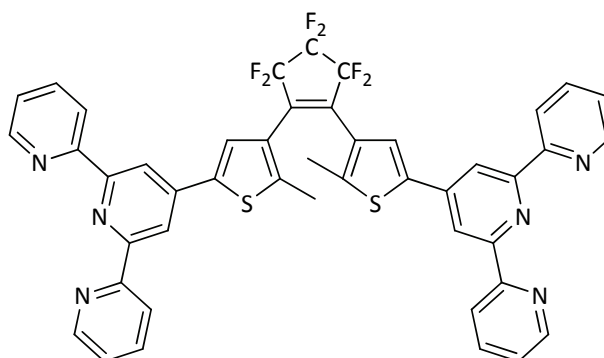
85

200 mg (0.6 mmol) 1,2-Bis(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-en (**32**) werden in 20 mL Methanol suspendiert. Anschließend werden 0.28 mL (2.5 mmol) dest. 2-Acetylpyridin (**69**) sowie 101 mg (2.5 mmol) Natriumhydroxid zugegeben. 5 mL (73 mmol) 25%ige wässr. Ammoniak-Lösung werden hinzugefügt und der Reaktionsansatz für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Das Gemisch färbt sich bereits nach wenigen Minuten tiefrot, die Bildung eines Feststoffes kann jedoch auch nach längerem Erhitzen nicht beobachtet werden. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen der Reaktionslösung zeigen keine photochromen Verbindungen.

**Summenformel:** C<sub>45</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>.

**Molmasse:** 722.92 g/mol.



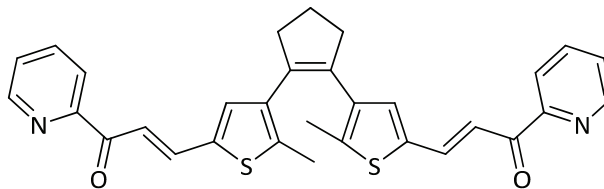
6.3.3.2 Versuch zur Synthese von 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis-(2-methyl-5-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)thiophen) (**86**)**86**

200 mg (471  $\mu\text{mol}$ ) 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-formyl-2-methylthiophen) (**67**) werden in 20 mL Methanol suspendiert und mit 0.21 mL (1.9 mmol) dest. 2-Acetylpyridin (**68**) sowie 75 mg (1.9 mmol) Natriumhydroxid versetzt. Nach Zugabe von 5 mL (73 mmol) 25%iger wässr. Ammoniak-Lösung wird das Gemisch 20 h zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung nimmt nach kurzer Zeit eine tiefrote Farbe an, ein Feststoff wird jedoch nicht gebildet. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen können keine photochromen Verbindungen nachweisen.

**Summenformel:**  $\text{C}_{45}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_6\text{S}_2$ .

**Molmasse:** 830.86 g/mol.

- 6.3.3.3 Versuch zur Synthese von (2*E*,2'*E*)-3,3'-(4,4'-(Cyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))bis(1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on) (**87**)

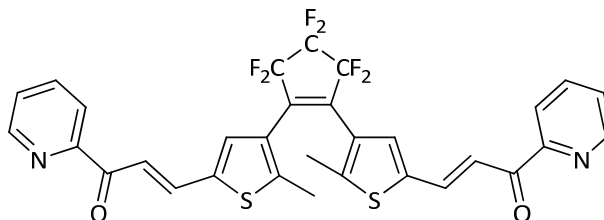
**87**

0.14 mL (1.25 mmol) dest. 2-Acetylpyridin (**68**) werden in 30 mL Methanol gelöst. Die Mischung wird portionsweise mit einer Lösung von 70 mg (1.25 mmol) Kaliumhydroxid in 10 mL Methanol versetzt. Es wird 30 min gerührt, während dieser die Mischung sich tiefrot verfärbt. Anschließend werden portionsweise 200 mg (0.63 mmol) 1,2-Bis(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-en (**32**) zugegeben und der Reaktionsansatz weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird 6 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend durchgeführte dünnschichtchromatographische Untersuchungen weisen keine photochromen Verbindungen im Reaktionsgemisch nach.

**Summenformel:** C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

**Molmasse:** 522.68 g/mol.

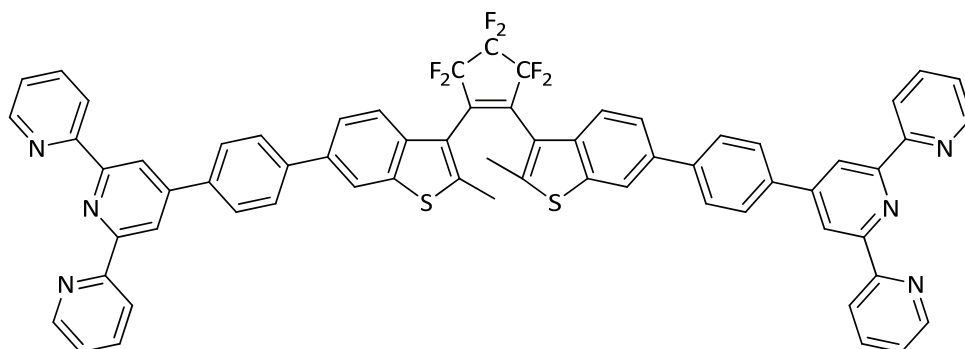
- 6.3.3.4 Versuch zur Synthese von (2*E*,2'*E*)-3,3'-(4,4'-(Perfluorocyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))bis(1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on) (**88**)

**88**

0.14 mL (1.25 mmol) dest. 2-Acetylpyridin (**68**) werden in 30 mL Methanol gelöst. Die Mischung wird portionsweise mit einer Lösung von 70 mg (1.25 mmol) Kaliumhydroxid in 10 mL Methanol versetzt. Es wird 30 min gerührt, während dieser die Mischung sich tiefrot verfärbt. Anschließend werden portionsweise 267 mg (0.63 mmol) 3,3'-(Perfluorocyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-formyl-2-methylthiophen) (**67**) zugegeben und der Reaktionsansatz weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird 6 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend durchgeführte dünnschichtchromatographische Untersuchungen weisen keine photochromen Verbindungen im Reaktionsgemisch nach.

**Summenformel:** C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

**Molmasse:** 630.62 g/mol.

6.3.3.5 Synthese von 3,3'-(Perfluorocyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(2-methyl-6-(*p*-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)phenyl)benzo[*b*]thiophen) (**89**)

89

400 mg (555  $\mu\text{mol}$ ) 3,3'-(Perfluorocyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(6-iodo-2-methylbenzo[*b*]thiophen) (**72**) werden in 50 mL THF gelöst und zu 50 mL einer 2 M wässr. Natriumcarbonatlösung gegeben. Anschließend werden 515 mg (1.22 mmol) 4'-(*p*-(Neopentylglycolatoboryl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**79**) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch mittels drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen von Sauerstoff befreit. Im Gegenstrom werden 140 mg (60  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) zugegeben und der Ansatz 20 h bei 80 °C gerührt. Das Gemisch wird nach Abkühlen auf RT drei Mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mehrfach mit 1 M Salzsäure gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt gelbes Rohprodukt zurück, das zunächst säulenchromatographisch (basisches Aluminiumoxid, Laufmittel: THF) gereinigt und nach Entfernen des Lösungsmittels in 50 mL Dichlormethan aufgenommen wird. Anschließend werden 20 mL Methanol zugegeben und das Dichlormethan i. Vak. entfernt. Der entstehende farblose Feststoff wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Man erhält 421 mg (389  $\mu\text{mol}$ , 70 %) 3,3'-(Perfluorocyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(2-methyl-6-(*p*-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)phenyl)benzo[*b*]thiophen) (**89**).

**Summenformel:** C<sub>65</sub>H<sub>40</sub>F<sub>8</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>.

**Molmasse:** 1083.17 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):** 2.33/2.59 (*ap/p*, s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 7.42-7.47 (m, 5 H, Ar-H), 7.72-7.84 (m, 7 H, Ar-H), 7.94-8.12 (m, 10 H, Ar-H), 8.78-8.92 (m, 12 H, Ar-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>, δ in ppm):** 14.5 (CH<sub>3</sub>), 118.1 (t), 118.8 (q), 120.3 (q), 120.5 (t), 120.7 (t), 123.7 (q), 123.8 (t), 124.1 (t), 127.4 (t), 127.5 (t), 127.6 (t), 136.5 (t), 137.0 (q), 137.6 (m, CF<sub>2</sub>), 139.3 (q), 141.08 (q), 141.15 (q), 143.9 (q), 149.1 (t), 149.2 (q), 156.0(q), 156.06 (q), 156.12 (q).

**<sup>19</sup>F-NMR (470 MHz, THF-d<sub>8</sub>, δ in ppm):** -109.4 - -112.0 (m, 4 F, 3-/5-CF<sub>2</sub>), -132.7 - -134.2 (m, 2 F, 4-CF<sub>2</sub>).

**MALDI-TOF (m/z):** 1083 [M]<sup>+</sup>, 1106 [M+Na]<sup>+</sup>.

**ESI-MS (positiver Modus, CHCl<sub>3</sub>/MeCN, m/z):** 1083 [M]<sup>+</sup>.

**MFB:**

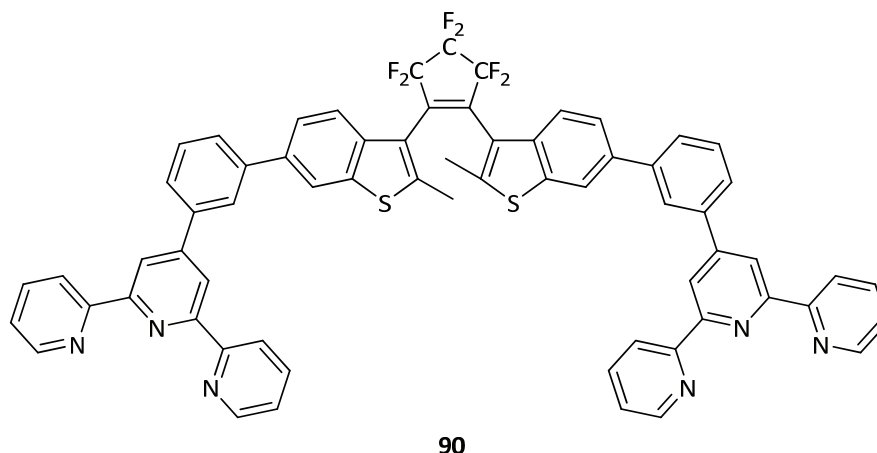
*Ermittelte Ionenmassen [m/z]:* 542.13889, 1083.27181.

*Berechnete Ionenmassen [m/z]:* 542.14028, 1083.27328.

*Mögliche Summenformeln:* [C<sub>65</sub>H<sub>40</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>+2H]<sup>2+</sup>, [C<sub>65</sub>H<sub>40</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>.

*Abweichungen [mmu]:* 1.39, 1.47.

*Abweichungen [ppm]:* 2.57, 1.36.

6.3.3.6 Synthese von 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(2-methyl-6-(*m*-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)phenyl)benzo[*b*]thiophen) (**90**)

120 mg (167  $\mu\text{mol}$ ) 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(6-iodo-2-methylbenzo[*b*]thiophen) (**72**) werden in 20 mL THF gelöst und zu 20 mL einer 2 M wässr. Natriumcarbonatlösung gegeben. Anschließend werden 154 mg (367  $\mu\text{mol}$ ) 4'-(*m*-(Neopentylglycolatoboryl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**80**) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch mittels drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen von Sauerstoff befreit. Im Gegenstrom werden 42 mg (18  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben und der Ansatz 20 h bei 80 °C gerührt. Das Gemisch wird nach Abkühlen auf RT drei Mal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mehrfach mit 1 M Salzsäure gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt gelbes Rohprodukt zurück, das zunächst säulenchromatographisch (basisches Aluminiumoxid, Laufmittel: THF) gereinigt und nach Entfernen des Lösungsmittels in 20 mL Dichlormethan aufgenommen wird. Anschließend werden 5 mL Methanol zugegeben und das Dichlormethan i. Vak. entfernt. Der entstehende farblose Feststoff wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Man erhält 105 mg (97  $\mu\text{mol}$ , 58 %) eines gelben Feststoffes, der neben 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(2-methyl-6-(*m*-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)phenyl)benzo[*b*]thiophen) (**90**) auch noch Verunreinigungen enthält.

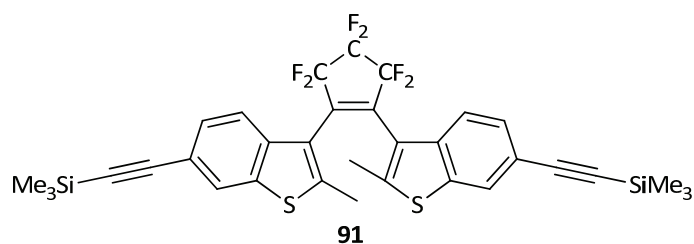
**Summenformel:** C<sub>65</sub>H<sub>40</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>.

**Molmasse:** 1083.17 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm):** 2.32/2.58 (*ap/p*, s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 7.38-7.44 (m, 5 H, Ar-H), 7.73-7.83 (m, 7 H, Ar-H), 7.92-8.10 (m, 10 H, Ar-H), 8.71-8.88 (m, 12 H, Ar-H).

**MALDI-TOF (m/z):** 1083 [M]<sup>+</sup>, 1106 [M+Na]<sup>+</sup>.

6.3.3.7      Synthese von 3,3'-(Perfluorcyclopen-1-en-1,2-diyl)bis(6-(2-trimethylsilyl)ethin-1-yl)-2-methylbenzo[*b*]thiophen) (**91**)



500 mg (695  $\mu\text{mol}$ ) 3,3'-(Perfluorcyclopen-1-en-1,2-diyl)bis(6-iod-2-methylbenzo[*b*]thiophen) (**72**) werden in 20 mL Triethylamin gelöst und mit 1.92 mL (14 mmol) Trimethylsilylacetylen versetzt. Der Reaktionsansatz wird entgast und unter Argonatmosphäre gesetzt. Im Gegenstrom werden 48 mg (68  $\mu\text{mol}$ ) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und 79 mg (415  $\mu\text{mol}$ ) Kupfer(I)iodid zugegeben und die Reaktionsmischung zunächst eine Stunde bei RT gerührt, danach 6 h zum Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Suspension wird über Celite filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird mehrfach mit 1 M Salzsäure gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand einer Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: Cyclohexan/Ethylacetat 9:1) unterzogen. Man erhält 312 mg (473  $\mu\text{mol}$ , 68 %) 3,3'-(Perfluorcyclopen-1-en-1,2-diyl)bis(6-(2-trimethylsilyl)ethin-1-yl)-2-methylbenzo[*b*]thiophen (**91**) als schwachgelben Feststoff.

**Summenformel:**  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{S}_2\text{Si}_2$ .

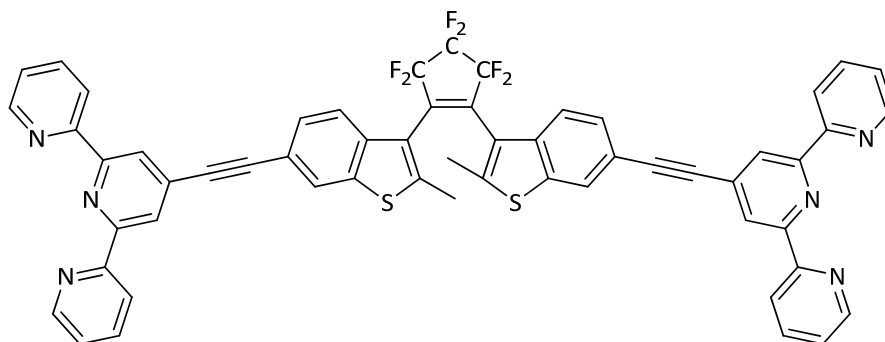
**Molmasse:** 660.88 g/mol.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm):** 0.26 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.20/2.48 (*ap/p*, s, 6 H,  $\text{CH}_3^{\text{ap}}/\text{CH}_3^{\text{p}}$ ), 7.27 (m, 2 H, Ar-H), 7.42-7.56 (m, 2 H, Ar-H), 7.75/7.83 (s, 2 H, Ar-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm):** 0.0 ( $\text{SiMe}_3$ ), 15.2/15.4 ( $\text{CH}_3^{\text{ap}}/\text{CH}_3^{\text{p}}$ ), 95.0, ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ ), 104.6 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ ), 114.0, 116.1, 119.3, 121.5, 121.7, 125.6, 125.8, 128.3, 138.0, 144.0, 144.4.

**$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm):** -88.9 - -90.8 (m, 4 F, 3-/5- $\text{CF}_2$ ), -112.2 - -112.7 (m, 2 F, 4- $\text{CF}_2$ ).

6.3.3.8 Versuch zur Synthese von 3,3'-(Perfluorcyclophen-1-en-1,2-diyl)bis(6-(2-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)ethin-1-yl)-2-methylbenzo[*b*]thiophen)

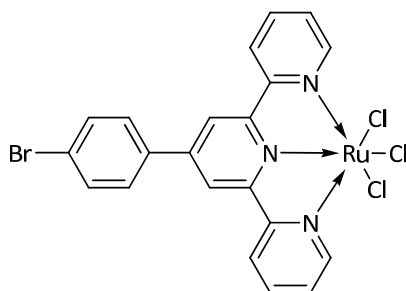


100 mg (151  $\mu\text{mol}$ ) 3,3'-(Perfluorcyclophen-1-en-1,2-diyl)bis(6-(2-trimethylsilyl)ethin-1-yl)-2-methylbenzo[*b*]thiophen (**91**) werden in einer Mischung aus 10 mL THF und 10 mL Methanol gelöst, anschließend werden 100 mg (0.72 mmol) wasserfreies Kaliumcarbonat zugegeben und der Ansatz 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Ansatz auf 50 mL Wasser gegeben und die wässrige Phase drei Mal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt 3,3'-(Perfluorcyclophen-1-en-1,2-diyl)bis(6-ethinyl-2-methyl-benzo[*b*]thiophen) (**92**) ohne weitere Aufreinigung und Analytik in der folgenden Reaktion eingesetzt: Dazu werden zunächst 10 mL DMF und 2 mL Triethylamin zugegeben, danach werden 127 mg (332  $\mu\text{mol}$ ) 2,2':6',2''-Terpyridin-4'-yltrifluormethansulfonat (**83**) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch entgast. Im Argon-Gegenstrom werden 22 mg (31  $\mu\text{mol}$ ) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid und 18 mg (95  $\mu\text{mol}$ ) Kupfer(I)iodid zugegeben und der Ansatz zunächst 1 h bei Raumtemperatur gerührt, danach wird 6 h zum Rückfluss erhitzt. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen zeigen das Edukt **83**, jedoch keine photochromen Verbindungen im Reaktionsgemisch.

**Summenformel:**  $\text{C}_{57}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_6\text{S}_2$ .

**Molmasse:** 979.02 g/mol.

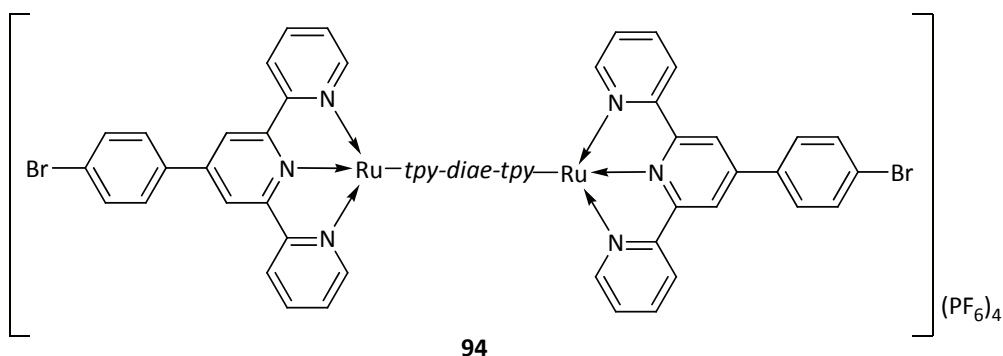


6.3.3.9 Synthese von (4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin)-ruthenium(III)chlorid (**93**)**93**

500 mg (1.29 mmol) 4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (**30**) werden in 10 mL Methanol suspendiert und mit 337 mg (1.29 mmol) Ruthenium(III)chlorid-Trihydrat versetzt. Die dunkelbraune Suspension wird 2 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Filtration erhält man 423 mg (0.71 mmol, 55 %) des gewünschten Produktes (4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin)ruthenium(III)chlorid (**93**) in Form eines dunkelbraunen Feststoffes, das ohne Analytik für Folgereaktionen eingesetzt werden kann.

**Summenformel:** C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>BrCl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Ru.

**Molmasse:** 595.69 g/mol.

6.3.3.10 Synthese von  $[(\mathbf{30})\text{Ru}(\text{tpy-diae-tpy})\text{Ru}(\mathbf{30})](\text{PF}_6)_4$  (**94**)

150 mg (251  $\mu\text{mol}$ ) (4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin)ruthenium(III)chlorid (**93**) werden in 10 mL Ethanol suspendiert und mit 0.5 mL (3.9 mmol) *N*-Ethylmorpholin versetzt. Anschließend werden 136 mg (126  $\mu\text{mol}$ ) 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diy)bis(2-methyl-6-(*p*-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)phenyl)benzo[*b*]thiophen) (*tpy-diae-tpy*, **89**) zugesetzt und der Ansatz 3 h zum Rückfluss erhitzt. Der entstandene binukleare Komplex  $[(\mathbf{30})\text{Ru}(\text{tpy-diae-tpy})\text{Ru}(\mathbf{30})]$  wird durch Zugabe von 200 mg (1.23 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat ausgefällt und durch Zentrifugation abgetrennt. Im Anschluss wird der erhaltene Feststoff einer Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Acetonitril/Wasser/ges. wässr. Kaliumhexafluorophosphat-Lösung 95:4:1) unterzogen. Man erhält 133 mg (50  $\mu\text{mol}$ , 40 %)  $[(\mathbf{30})\text{Ru}(\text{tpy-diae-tpy})\text{Ru}(\mathbf{30})](\text{PF}_6)_4$  (**94**) als dunkelroten Feststoff.

**Summenformel:**  $\text{C}_{107}\text{H}_{68}\text{Br}_2\text{F}_{30}\text{N}_{12}\text{P}_4\text{Ru}_2\text{S}_2$ .

**Molmasse:** 2641.69 g/mol.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  in ppm):** 2.51/2.68 (*ap/p*, s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.16-7.23 (m, 9 H), 7.43-7.49 (m, 9 H), 7.93-8.01 (m, 15 H), 8.14-8.17 (m, 7 H), 8.33-8.39 (m, 5 H), 8.64-8.72 (m, 9 H), 9.00-9.11 (m, 8 H).

**$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  in ppm):** -110.5 - -110.9 (m, 4 F, 3-/5- $\text{CF}_2$ ), -132.2 - -133.5 (m, 2 F, 4- $\text{CF}_2$ ), -151.5 (d, 24 F,  $^1J_{\text{P,F}} = 99$  Hz).

**MALDI-TOF (m/z):** 2207  $[\text{M}-3 \text{PF}_6]^+$ , 2352  $[\text{M}-2 \text{PF}_6]^+$ , 2497  $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$ .

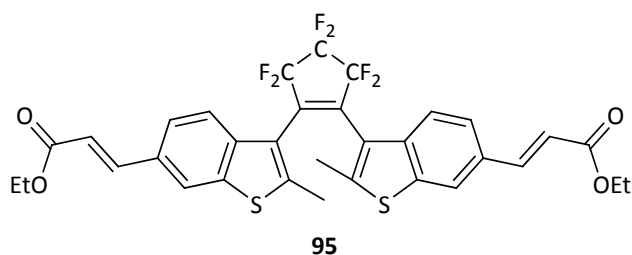
**ESI-MS (positiver Modus, MeCN, m/z):** 2497 ( $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$ ).

**ESI-MS (negativer Modus, MeCN, m/z):** 2787 ( $[\text{M}+\text{PF}_6]^-$ ).

## 6.4 Diarylethene als Bestandteile polymerer Materialien

### 6.4.1 Diarylethene zur Polarisationsholographie in PMMA

#### 6.4.1.1 Synthese von (2*E*,2'*E*)-Diethyl-3,3'-(3,3'-(perfluorocyclopent-1-en-1,2-diyl))bis(2-methylbenzo[*b*]thiophen-6,3-diyl))bisacrylat (**95**)



500 mg (694  $\mu\text{mol}$ ) 3,3'-(Perfluorocyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(6-iod-2-methylbenzo[*b*]thiophen) (**72**) werden mit 1.0 mL (7.2 mmol) Triethylamin und 73 mg (278  $\mu\text{mol}$ ) Triphenylphosphin in 50 mL DMF gelöst. Anschließend werden 1.5 mL (14 mmol) Ethylacrylat zugegeben und das Reaktionsgemisch durch mehrere *freeze-pump-thaw*-Zyklen von Sauerstoff befreit. Im Argon-Gegenstrom werden nun 31 mg (139  $\mu\text{mol}$ ) Palladium(II)acetat zugegeben und die Lösung anschließend für 70 h bei 120 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mehrfach mit 1 M Salzsäure gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert, im Anschluss wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach einer Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: Cyclohexan/Ethylacetat 8:2) erhält man 203 mg (305  $\mu\text{mol}$ , 44 %) (2*E*,2'*E*)-Diethyl-3,3'-(3,3'-(perfluorocyclopent-1-en-1,2-diyl))bis(2-methylbenzo[*b*]thiophen-6,3-diyl))bisacrylat (**95**) in Form eines schwach gelben Feststoffes.

**Summenformel:**  $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{O}_4\text{S}_2$ .

**Molmasse:** 664.68 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm):** 1.32-1.42 (m, 6 H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.28/2.29/2.46/2.60 (s, 6 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 4.23-4.33 (m, 4 H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.34-6.55 (d, 2 H, Ar-CH=CH-CO<sub>2</sub>Et, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 16 Hz), 7.38-7.62 (m, 8 H, Ar-H, At-CH=CH-CO<sub>2</sub>Et).

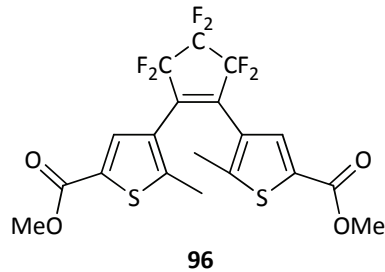
**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm):** 14.1 (-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.3 (Ar-CH<sub>3</sub>), 60.5 (-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 118.4, 119.1, 121.7, 122.4, 123.3, 124.1, 131.2, 138.6, 139.4, 139.9, 143.6, 144.3, 145.4, 166.5 (CO<sub>2</sub>Et).

**<sup>19</sup>F-NMR (470 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm):** -109.1 - -111.6 (m, 4 F, 3-/5-CF<sub>2</sub>), -132.2 - -133.5 (m, 2 F, 4-CF<sub>2</sub>).

**IR (Reinsubstanz, ATR,  $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>):** 2985.2, 1701.7, 1643.3, 1445.0, 1333.5, 1271.5, 1250.3, 1178.4, 1134.7, 1105.7, 1038.4, 977.7, 963.0, 854.5, 821.4, 806.2.

**ESI-MS (positiver Modus, CHCl<sub>3</sub>/MeOH, m/z):** 573 ([M-2 OEt]<sup>+</sup>), 591 ([M-CO<sub>2</sub>Et]<sup>+</sup>), 619 ([M-OEt]<sup>+</sup>), 637 ([M-Et+H]<sup>+</sup>), 665 ([M]<sup>+</sup>), 688 ([M+Na]<sup>+</sup>).

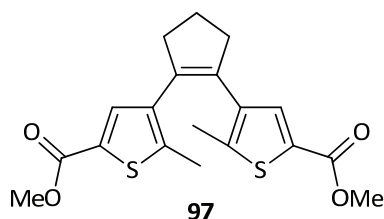
## 6.4.2 Diarylethene für photochrome Polyamid-Fasern

6.4.2.1 Versuch zur Synthese von 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis-(2-methylthiophen-5-methylcarboxylat) (**96**)

250 mg (572  $\mu\text{mol}$ ) 3,3'-(Perfluorcyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-chlor-2-methylthiophen) (**65**) werden unter Argonatmosphäre in 50 mL abs. Diethylether gelöst und bei RT mit 0.9 mL (1.44 mmol) einer *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in Hexan) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei RT gerührt, anschließend werden 0.45 mL (5.7 mmol) Chlorameisensäuremethylester versetzt. Die Lösung nimmt auf der Stelle eine schwarze Färbung an, nach Hydrolyse mit 1 M Salzsäure lässt sich dünn-schichtchromatographisch keine photochrome Verbindung nachweisen.

**Summenformel:**  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_4\text{S}_2$ .

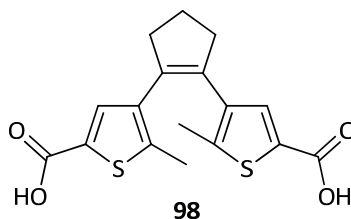
**Molmasse:** 484.43 g/mol.

6.4.2.2 Synthese von 4,4'-(Cyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-2-methylcarboxylat) (**97**)

750 mg (2.8 mmol) 1,2-Bis(5-chlor-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-en (**29**) werden unter Argonatmosphäre in 200 mL abs. Diethylether gelöst und bei RT langsam mit 3.6 mL (5.7 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in Hexan) versetzt. Die Lösung wird eine Stunde bei RT gerührt, danach werden 1.1 mL (14 mmol) Chlorameisensäuremethylester zugetropft und der Ansatz weitere 2 h gerührt. Es werden 100 mL 2 M Salzsäure zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zwei Mal mit je 100 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. erhält man ein braunes Öl, das in Cyclohexan/Ethylacetat (9:1) aufgenommen und über Kieselgel filtriert wird. Das Lösungsmittelgemisch wird i. Vak. entfernt, man erhält 4,4'-(Cyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-2-methylcarboxylat) (**97**) als gelben Feststoff, der ohne weitere Aufarbeitung für die folgende Synthese eingesetzt wird.

**Summenformel:** C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>.

**Molmasse:** 376.49 g/mol.

6.4.2.3 Synthese von 4,4'-(Cyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-2-carbonsäure) (**98**)

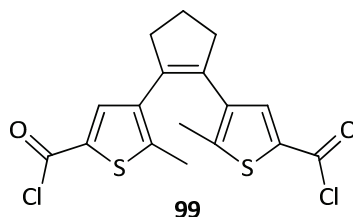
0.95 g (2.5 mmol) 4,4'-(Cyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-2-methylcarboxylat) (**97**) werden in 100 mL Methanol suspendiert und mit 2.24 g (40 mmol) Kaliumhydroxid, gelöst in 100 mL Wasser, versetzt. Der Reaktionsansatz wird 6 h zum Rückfluss erhitzt, anschließend wird das Methanol i. Vak. entfernt und der wässrige Rückstand tropfenweise mit 37%iger Salzsäure versetzt. Der entstehende gelbe Feststoff wird abfiltriert und in 2 M Natronlauge aufgenommen. Erneut wird mit 37%iger Salzsäure gefällt und die nun farblose 4,4'-(Cyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-2-carbonsäure) (**98**) wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Man erhält 0.84 g (2.4 mmol, 86 %, bezogen auf 1,2-Bis(5-chlor-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-en (**98**)) eines farblosen Feststoffes.

**Summenformel:** C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>.

**Molmasse:** 348.44 g/mol.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>/Aceton-d<sub>6</sub>, δ in ppm):** 1.96 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.06 (dtr, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2 H, 4-CH<sub>2</sub>), 2.81 (tr, 4 H, 3-/5-CH<sub>2</sub>), 4.28 (s, 2 H, CO<sub>2</sub>H), 7.46 (s, 2 H, Ar-H<sup>4</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>/Aceton-d<sub>6</sub>, δ in ppm):** 13.7 (CH<sub>3</sub>), 22.6 (4-CH<sub>2</sub>), 38.0 (3-/5-CH<sub>2</sub>), 130.8, 134.0, 134.8, 136.6, 142.2, 163.1 (CO<sub>2</sub>H).

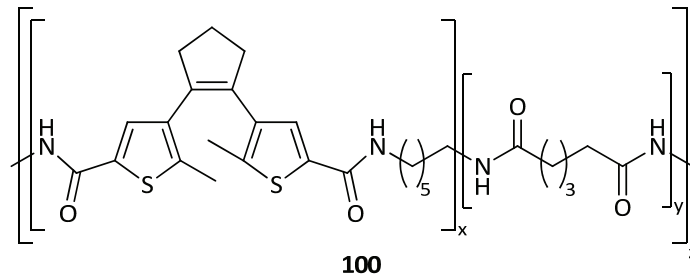
6.4.2.4 Synthese von 4,4'-(Cyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-2-carbonsäurechlorid) (**99**)

500 mg (1.4 mmol) 4,4'-(Cyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-2-carbonsäure) (**98**) werden mit 20 mL Thionylchlorid versetzt und zunächst 2 h bei RT gerührt, danach 4 h zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf RT abgekühlt und der Rückflusskühler vorsichtig gegen eine Destillationsbrücke ausgetauscht. Das überschüssige Thionylchlorid wird weitestgehend abdestilliert, zur Vervollständigung der Destillation wird der Rückstand mehrfach mit 3 mL THF versetzt und erneut destilliert. Nach Abschluss der Destillation bleiben 550 mg (1.4 mmol, 100 %) 4,4'-(Cyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-2-carbonsäurechlorid) (**99**) als brauner Feststoff zurück, der ohne weitere Aufreinigung in der folgenden Synthese eingesetzt wird.

**Summenformel:** C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

**Molmasse:** 385.33 g/mol.



6.4.2.5 Synthese von photochrom dotiertem Polyamid 66 (Nylon®) (**100**)

4,4'-(Cyclopent-1-en-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-2-carbonsäurechlorid) (**99**) wird in 50 mL Chloroform aufgenommen und die so erhaltene 28 mM Lösung bei 4 °C unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt. Von dieser Lösung werden 6 mL (168  $\mu$ mol, 3 mol%) zu einer Lösung von 1.0 g (5.5 mmol) Adipinsäuredichlorid in 44 mL Chloroform gegeben. Danach werden 0.5 g (4.3 mmol) 1,6-Diaminohexan und 1.0 g (9.4 mmol) Natriumcarbonat in 50 mL Wasser gelöst und die Chloroform-Lösung langsam mit der wässrigen Phase überschichtet. Mit einer Pinzette können nun an der Phasengrenze schwach gelbe Polyamid-Fasern (**100**) herausgezogen werden. Die Fasern werden zunächst an Luft getrocknet und anschließend gründlich mit Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet.

*Copy from one, it's plagiarism; copy from two, it's research.*

WILSON MIZNER (1876-1933),  
US-amerikanischer Autor und Unternehmer

## 7 LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- [1] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 639-665; H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism, Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [2] H. Dürr (Übers.), *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3404-3418.
- [3] J. Fritzsche, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1867**, 69, 1035.
- [4] E. ter Meer, *Ann. Chem.* **1876**, 181, 1.
- [5] T. L. Phipson, *Chem. News* **1881**, 43, 283.
- [6] W. Markwald, *Z. Phys. Chem.* **1899**, 30, 140-145.
- [7] Y. Hirshberg, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1950**, 231, 903-904.
- [8] R. C. Bertelson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 246, 1-8.
- [9] G. H. Brown, *Photochromism*, Wiley-Interscience, New York, **1971**.
- [10] J. Fritzsche, *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Pétersbourg* **1866**, 9, 406-419; *Z. Chem.* **1866**, 9 (N.F.2), 139-144; *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Pétersbourg* **1867**, 11, 385-397; *J. Prakt. Chem.* **1867**, 101, 333-343; *Z. Chem.* **1867**, 10 (N.F.3), 289-294.
- [11] K. Elbs, *J. Prakt. Chem.* **1891**, 44, 467-469; C. E. Linebarger, *Am. Chem. J.* **1892**, 14, 597-602; W. R. Orndorff, F. K. Cameron, *Am. Chem. J.* **1895**, 17, 658-681.
- [12] J. Hengstenberg, J. Palacios, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.* **1932**, 5.
- [13] M. Ehrenberg, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 177; *Acta Crystallogr., Sect. B* **1968**, 24, 1123.
- [14] C. Schäfer, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2007**, 27.
- [15] H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 43-55; *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 248-263.
- [16] I. Yamashita, M. Fujii, T. Kaneda, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 541-544.
- [17] C. Schäfer, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **2003**.
- [18] D. O. Cowan, R. L. Drisko, *Elements of Organic Photochemistry*, Plenum Press, New York, **1976**, 56ff. und 69ff.

- [19] H. D. Becker, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 145-172.
- [20] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415-436.
- [21] N. T. Anh, *Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung* (Übers.: H.-J. Hansen, H. Heimgartner), Verlag Chemie, Weinheim, **1972**; D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [22] M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8715-8716.
- [23] M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803-808.
- [24] R. M. Kellog, M. B. Groen, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3093-3100.
- [25] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685-1716.
- [26] N. Tanifuji, K. Matsuda, M. Irie, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3777-3780.
- [27] S. W. Hell, *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*, 1347-1355.
- [28] M. Bossi, V. Belov, S. Polyakova, S. W. Hell, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7623-7627.
- [29] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *28*, 1009-1020; C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021-1027; J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89-112.
- [30] Original-Wortlaut: "Supramolecular chemistry may be defined as -chemistry beyond the molecule-, bearing on the organized entities of higher complexity that result from the association of two or more chemical species held together by intermolecular forces."
- [31] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [32] U. S. Schubert, H. Hofmeier, G. R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [33] F. Blau, *Ber. D. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 1077-1078.
- [34] S. G. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1931**, 20-30; S. G. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1649-1655.
- [35] W. R. McWhinnie, J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1969**, *12*, 135-215; E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, *30*, 69-121.
- [36] A. Harriman, R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 331-339.
- [37] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737-740; O. Kohle, S. Rucke, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4779-4787.
- [38] M. Schmittel, H. Ammon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 687-688; M. T. Indelli, C. A. Bignozzi, F. Scandola, J.-P. Collin, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6084-6089.
- [39] F. Kröhnke, *Synthesis* **1974**, 1-24.

- [40] K. T. Potts, A. Usifer, H. D. Guadalupe, H. D. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3961-3966.
- [41] E. C. Constable, J. Lewis, *Polyhedron* **1982**, *1*, 303-304; G. R. Newkome, D. C. Hager, G. E. Kiefer, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 850-853; D. C. Owsley, J. M. Nelke, J. J. Bloomfield, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 901-903.
- [42] I. Sasaki, J. C. Daran, G. G. A. Balavoine, *Synthesis* **1999**, 815-820.
- [43] E. C. Constable, J. Lewis, M. C. Liptrot, P. R. Raithby, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *178*, 47-54; E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, N. Armaroli, V. Balzani, M. Maestri, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2707-2709; J. Wang, G. S. Hanan, *Synlett* **2005**, *8*, 1251-1254.
- [44] D. L. Jameson, L. E. Guise, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1999-2002.
- [45] J. C. Adrian, L. Hassib, N. de Kimpe, M. Keppens, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2365-2370.
- [46] D. J. Cardenas, J.-P. Sauvage, *Synlett* **1996**, 916-918; R.-A. Fallahpour, *Synthesis* **2000**, 1665-1667; G. Ulrich, S. Bedel, C. Picard, P. Tisnès, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6113-6115; M. Heller, U. S. Schubert, *Synlett* **2002**, 751-754.
- [47] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1027-1029; U. Lehmann, O. Henze, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 854-859.
- [48] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [49] E. Negishi, *Current Trends in Organic Synthesis*, Pergamon Press, New York, **1983**.
- [50] S. A. Savage, A. P. Smith, C. L. Fraser, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 10048-10063.
- [51] E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *New. J. Chem.* **1992**, *16*, 855-876.
- [52] J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J. C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. de Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993-1019; P. Tomasik, Z. Ratajewicz, *Pyridine Metal Complexes*, John Wiley & Sons, New York, **1985**.
- [53] R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 622-625.
- [54] M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2759-2767.
- [55] M. Beley, J.-P. Collin, R. Louis, B. Metz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8521-8522.
- [56] T. Schröder, R. Brodbeck, M. C. Letzel, A. Mix, B. Schnatwinkel, M. Tonigold, D. Volkmer, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5939-5942.
- [57] M. C. Jimenez-Molero, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1456-1466; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2003**, 1613-1616.
- [58] A. Amini, K. Bates, A. C. Benniston, D. J. Lawrie, E. Soubeyrand-Lenoir, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8245-8247.
- [59] D. Gabor, *Proceedings of The Royal Society A* **1949**, *197*, 454-487.

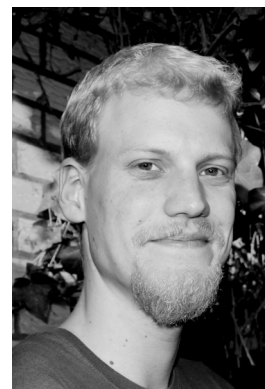
- [60] T. H. Maiman, *Nature* **1960**, *187*, 493-494.
- [61] Y. N. Denisjuk, *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1962**, *144*, 1275-1278.
- [62] E. N. Leith, J. Upatnieks, *J. Opt. Soc. Am.* **1962**, *52*, 1123-1130.
- [63] S. A. Benton in *Applications of Holography and Optical Data Processing* (Hrsg.: E. Marom, A. A. Friesem), Pergamon Press, Oxford, **1977**, 401-409.
- [64] B. Mellish, <http://en.wikipedia.org/wiki/User:DrBob>, **2002**; die gezeigten Abbildungen unterliegen der *GNU Free Documentation License*.
- [65] J. Stumpe, M. Kaiser, B. Sapich, T. Fischer, S. Luyksaar, S. Shorunov, M. Krayushkin, Poster P45, *21. Lecture Conference*, Fachgruppe Photochemie der GDCh, Bielefeld, **2008**.
- [66] F. Loiseau, C. Di Pietro, S. Campagna, M. Cavazzini, G. Marzanni, S. Quici, *J. Mat. Chem.* **2005**, *15*, 2762-2771.
- [67] G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1122-1124.
- [68] A. Petitjean, R. G. Khoury, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6637-6647.
- [69] J. Otsuki, N. Okuda, T. Amamiya, K. Araki, M. Seno, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, *3*, 311-312.
- [70] G. McSkimming, J. H. R. Tucker, H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2251-2253.
- [71] Y.-W. Zhong, N. Vila, J. C. Henderson, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10470-10472.
- [72] H. Hu, M. Zhu, X. Meng, Z. Zhang, K. Wei, Q. Guo, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2007**, *189*, 307-313.
- [73] V. Wing-Wah Yam, C.-C. Ko, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12734-12735.
- [74] T.-W. Ngan, C.-C. Ko, N. Zhu, V. Wing-Wah Yam, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1144-1152.
- [75] P. E. Rosevear, W. H. F. Sasse, *J. Heterocycl. Chem.* **1971**, *8*, 483-485; R.-A. Fallahpour, M. Neuburger, M. Zehnder, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2445-2454; R.-A. Fallahpour, E. C. Constable, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 2263-2264.
- [76] S. E. Robert, J. T. Carney, S. D. Cummings, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *318*, 89-96.
- [77] J. Sauer, D. K. Heldmann, G. R. Pabst, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 313-321.
- [78] I. Eryazici, C. N. Moorefield, S. Durmus, G. R. Newkome, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1009-1014.
- [79] Methylisonicotinat, technisch  $\geq 97\%$ : Artikel-Nr. 58990 bei der Firma *Sigma Aldrich*.
- [80] M. Ishihara, T. Tsuneya, M. Shiga, S. Kawashima, K. Yamagashi, F. Yoshida, H. Sato, K. Uneyama, *J. Agric. Food Chem.* **1992**, *40*, 1647-1655; C. Mikel, P. G. Potvin, *Polyhedron* **2002**, *21*, 49-54.

- [81] Anthracen-9-ylmethanol, purum,  $\geq 97\%$ : Artikel-Nr. 55612 bei der Firma Sigma Aldrich.
- [82] H. D. Becker, L. Hansen, K. Andersson, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2956-2961.
- [83] W. H. Pirkle, J. M. Finn, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2779-2780.
- [84] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 2. Auflage, Spektrum Verlag, Heidelberg, **2003**, 282.
- [85] H. D. Becker, H. C. Becker, V. Langer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **1996**, *97*, 25-32; F. Fages, J.-P. Desvergne, I. Frisch, H. Bouas-Laurent, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1414-1415.
- [86] L. N. Lucas, J. J. D. de Jong, J. H. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 155-166.
- [87] S. Hermes, G. Dassa, G. Toso, A. Bianco, C. Bertarelli, G. Zerbi, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1614-1617.
- [88] A. Osuka, D. Fujikane, H. Shinmori, S. Kobatake, M. Irie, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3913-3923.
- [89] J. A. John, J. M. Tour, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15515-15534.
- [90] B. Iddon, A. D. Redhouse, P. N. Yat, *J. Chem. Perkin Trans. 1* **1990**, 1083-1090.
- [91] M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 206-207; M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8305-8309; E. Kim, Y.-K. Choi, M.-H. Lee, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4855-4860.
- [92] D. L. Mattern, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3051-3053.
- [93] K. Matsuda, M. Irie, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3466-3473.
- [94] O. Tasic, *persönliche Mitteilung*, Universität Bielefeld, **2008**.
- [95] W. Spahni, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 450.
- [96] C. J. Aspley, J. A. G. Williams, *New. J. Chem.* **2001**, *25*, 1136-1147.
- [97] V. Grosshenny, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, C19-C22; V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1491-1500.
- [98] E. C. Constable, C. E. Housecroft, L. A. Johnston, D. Armspach, M. Neuburger, M. Zehner, *Polyhedron* **2001**, *20*, 493-492.
- [99] Y. Pan, M. Lu, Z. Peng, J. S. Melinger, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 4465-4470.
- [100] Z. Peng, Y. Pan, B. Yu, J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6619-6623; Y. Pan, M. Lu, Z. Peng, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2001**, *84*, 780-781.
- [101] S. Encinas, L. Flamigni, F. Barigelletti, E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. R. Schofield, E. Figgemeier, D. Fenske, M. Neuburger, J. G. Vos, M. Zehnder, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 137-150.

- [102] Ruthenium(III)-Komplexe sind aufgrund ihrer  $d^5$ -Elektronenkonfiguration *paramagnetisch* und daher für NMR-spektroskopische Methoden nicht geeignet.
- [103] B. Zeng, S. B. King, *Synthesis* **2002**, *16*, 2335-2337.
- [104] *Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)*;  
[http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)  
Ethylacrylat: SDBS-Nr. 1424.
- [105] J. Stumpe, *unveröffentlichte Ergebnisse*, **2009**.
- [106] M. Irie, Y. Hirano, S. Hashimoto, K. Hayashi, *Macromolecules* **1981**, *14*, 267-270.
- [107] M. Holfeld, *Dissertation*, Universität Gießen, **2005**, 94.
- [108] A. El-Ghayoury, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7757-7763; *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4473-4476; C. Galaup, J.-M. Couchet, S. Bedel, P. Tisnès, C. Picard, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2274-2284.
- [109] K. E. Maly, P. Zhang, M. D. Wand, E. Buncel, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2806-2812.
- [110] M. K. Chaudhuri, A. T. Khan, B. K. Patel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8163-8166.

**PERSÖNLICHE DATEN**

<b>Name</b>	<b>Falk Wehmeier</b>
<i>geboren am</i>	26. September 1983 in Werther (Westf.)
<i>Anschrift</i>	Brockhagener Str. 81 D-33803 Steinhagen
<i>E-Mail-Adresse</i>	falk.wehmeier@gmx.de
<i>Familienstand</i>	verheiratet

**SCHULISCHE & AKADEMISCHE AUSBILDUNG**

<i>Dezember 2009</i>	Abschluss der Dissertation.
<i>seit März 2009</i>	Fernstudium Fachjournalismus an der Fachjournalistenschule Berlin.
<i>Februar 2007</i>	Aufnahme in die Promotionsförderung der <i>Studienstiftung des deutschen Volkes e.V.</i>
<i>August 2006</i>	Beginn der Dissertation in Organischer Chemie, Thema: „ <i>Auf dem Weg zu photochromen supramolekularen Architekturen – Untersuchungen zu Synthese und Eigenschaften potentieller Bausteine</i> “.
<i>November 2005</i>	Diplomprüfung Chemie (Prüfungen in Anorganischer, Organischer und Physikalischer Chemie sowie Philosophie), anschließend Beginn der Diplomarbeit in Anorganischer Chemie, Thema: „ <i>C-F-Aktivierung und Derivatisierung von Hexafluorpropen am Rhodium: Katalytische Synthese von (3,3,3-Trifluorpropyl)silanen</i> “.
<i>Oktober 2001</i>	Beginn des Studiengangs Diplom-Chemie an der Universität Bielefeld.
<i>Sommer 2001</i>	Erlangen der allgemeinen Hochschulreife.
<i>Frühjahr 1999</i>	Überspringen der Schulhalbjahre 10.II und 11.I.
<i>Sommer 1993</i>	Kreisgymnasium Halle (Westf.).
<i>1989-1993</i>	Grundschule Brockhagen.