

# **Synthese $\pi$ -erweiterter Diarylethene**

## **Zugangswege zu photoschaltbarer Fluoreszenz**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie  
der Universität Bielefeld

vorgelegt von

**Kai Altenhöner**

Bielefeld 2010



Referent: Prof. Dr. Jochen Mattay  
Koreferent: Prof. Dr. Markus Sauer

## DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2007 bis November 2010 unter Anleitung von Herrn Universitätsprofessor Dr. Jochen Mattay im Arbeitskreis *Organische Chemie I* an der Universität Bielefeld angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt daher Herrn Prof. Dr. Mattay für die Aufnahme in den Arbeitskreis OC I, die große Forschungsfreiheit und das äußerst angenehme Arbeitsklima. Weiterhin danke ich ihm für das spannende und ebenso farbenfrohe Forschungsthema.

Herrn Universitätsprofessor Dr. Markus Sauer danke ich für die Übernahme des Koreferats und die freundliche Kooperation innerhalb und außerhalb des BMBF-Förderprojekts.

Dem Arbeitskreis OCI danke ich für stets angenehme Zusammenarbeit und die stete Hilfsbereitschaft, sowohl in wissenschaftlichen, als auch privaten Bereichen. Besonderer Dank gilt dabei Herrn Dipl. Chem. Oliver Tasic für den großartigen Austausch über Diarylethene und ihre Tücken. Neben ihm danke ich auch Herrn Dipl. Chem. Florian May und Herrn Dipl. Chem. Frank Strübe für eine gute Zusammenarbeit mit dem nötigen Optimismus und Realismus im Rahmen des BMBF-Projekts.

Speziell gilt auch mein Dank Herrn Dipl. Chem. Sebastian Bringmann für seine stete Hilfsbereitschaft und Aufopferung für den Arbeitskreis und ein Tusch für seine besonderen humoristischen Einlagen.

Für ein angenehmes Arbeitsklima der besonderen Art danke ich meinen Laborkollegen Frau Dipl. Chem. Ramona Hartmann, Herrn Dipl. Chem. Sebastian Wiegmann und Herrn Dipl. Chem. Michael Peter. Letzterem möchte ich besonders für die Aufnahme der vielen TEM-Bilder danken. Herrn Dipl. Chem. Jens Eberhardt danke ich für seine interessanten Einfälle und besonders für sein Engagement bei der Beschaffung der Photodioden, die meine Arbeit um einiges einfacher und produktiver gestaltet haben.

Als guten Seelen des Arbeitskreises danke ich Herrn Thomas Geisler, ohne den so manches im Labor nicht funktionieren würde und auf dessen Feuerzangenbowle man nicht verzichten möchte und Herrn Dieter Barth der dafür sorgte, dass meine Vakuumpumpe bis heute durchhält und der

Arbeitskreis mit allem versorgt ist. Allen diesen und allen anderen derzeitigen und auch ehemaligen Arbeitsgruppenmitgliedern danke ich für regelmäßige gemeinschaftliche Unternehmungen, wie Boßeln, Kickern oder Brettspielabende.

Unter den ehemaligen Mitarbeitern möchte ich besonders Frau Dr. Marlene Paletta für stets interessante Gespräche und speziell auch für das Erlebnis eines wunderbaren Segelflugs danken. Mein Dank gebührt ebenfalls Dr. Christian Schäfer für seine Hilfsbereitschaft und seinen besonderen Einsatz als Fremdenführer in Bordeaux.

Ein ganz spezieller Dank gilt Frau Dipl. Umweltwiss. Britta Seefeldt, die weit über die Grenze des ursprünglichen Projekts mit uns zusammengearbeitet hat und ohne die ein großer Teil meiner Arbeit mit Sicherheit nicht realisierbar gewesen wäre. Auch bei allen anderen Mitgliedern des AK Sauer bedanke ich mich für die netten Gespräche und die hilfreichen Tipps.

Frau Sarah Ihrig danke ich für ihre synthetischen Arbeiten im Rahmen eines Blockpraktikums. Weiterer Dank gebührt Herrn Sven Solynties für die Arbeiten während seiner Bachelor-Arbeit, die ich betreuen durfte, und Herrn Jan-Hendrik Lamm für die synthetischen Fortschritte während seines Forschungspraktikums.

Für die Aufnahme der Massenspektren möchte ich mich bei Frau Sandra Heitkamp, Herrn Dipl. Ing. Oliver Kollas und Herrn Dr. Matthias Letzel bedanken.

Allen Mitgliedern der NMR-Abteilung gilt mein Dank für die schnelle und gründliche Aufnahme von Spektren. Allen voran möchte ich hier Herrn Dipl. Ing. Klaus-Peter Mester für seine unermüdliche und schnelle Arbeit danken, bei der das Spektrum manchmal schneller auf dem Server war als ich vom Gerät zurück ins Labor gebraucht habe.

Für das Aufnehmen und Lösen der Röntgenstrukturen möchte ich Frau Beate Neumann und Herrn Dr. Hans Georg Stammler danken.

Dafür, dass es uns nie an Chemikalien und Materialien fehlte möchte ich mich beim ganzen Chemikalienlager, allen voran Frau Heike Kosellek und Frau Stefanie Boese, bedanken.

Frau Arja Gaestel danke ich für die freundliche und gewissenhafte Bearbeitung bürokratischer Angelegenheiten.

Im besonderem Maße möchte ich meinen Freunden dafür danken, dass sie mein Leben außerhalb der Chemie mit angenehmen Unternehmungen und Freizeitbeschäftigungen füllen. Meine Eltern und Verwandten gilt ein herzlicher Dank für die große Unterstützung, die sie mir seit nunmehr über 30 Jahren angedeihen lassen. Ein außerordentliches Dankeschön gilt meiner Frau Cornelia, die jederzeit liebevoll für mich da war und ist und mein Leben im höchsten Maße bereichert hat.

Kai Altenhöner, November 2010

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

Fachzeitschriften:

„Photochromic Dithienylethenes with Extended  $\pi$ -Systems” O. Tomic, K. Altenhöner, J. Mattay, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2010**, 9, 128.

„Novel Dithienylethenes with Extended  $\pi$ -Systems: Synthesis by Aldol Condensation and Photochromic Properties” K. Altenhöner, J-H Lamm, J. Mattay, *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 31, 6033.

Poster auf folgenden Tagungen:

- |         |  |
|---------|--|
| 08/2009 | Bio-Imaging - 4. CeBiTec-Symposium (Bielefeld/Deutschland)                 |
| 10/2008 | 21. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Photochemie (Bielefeld/Deutschland) |
| 07/2008 | <sup>xxii</sup> IUPAC Symposium on Photochemistry (Göteborg/Schweden)      |
| 10/2007 | International Symposium on Photochromism (Vancouver/Kanada)                |

**ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS**

A	Absorbtion (Absorbtionsspektren)
Abb.	Abbildung
Äq	Reaktionsäquivalent
Ar	Aryl
br	breit (NMR-Signal)
BuLi	Butyllithium
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
EI	<i>electronic ionisation</i>
ESI	<i>electron spray ionisation</i>
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
GC	Gaschromatographie
ges.	gesättigt
Hz	Hertz
I	Intensität (Fluoreszenzspektren)
konz.	konzentriert
m	Multipllett
m/z	Quotient aus Masse und Ladung
MALDI	<i>matrix-assisted laser desorption/ionization</i>
MFB	Massenfeinbestimmung
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
NHS	<i>N</i> -Hydroxysuccinimid
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million
q	Quartett

quin	Quintett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
TBTU	O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N',N'-tetramethyluroniumtetra-fluoroborat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	Ultravioletter/sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
$\delta$	Chemische Verschiebung (NMR)
$\Delta$	Thermische Energie
$\lambda$	Wellenlänge
$\nu$	Frequenz

## INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG .....	13
2.	ALLGEMEINER TEIL .....	14
	2.1 Photochromie .....	14
	2.2 Bekannte photochrome Systeme .....	16
	2.3 Diarylethene .....	18
	2.4 STED-Mikroskopie .....	23
	2.5 Photoschaltbare Fluoreszenz .....	27
	2.6 Photoschaltbare Fluoreszenz in Nanopartikeln .....	31
3.	ZIELSETZUNG .....	33
4.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....	36
	4.1 Modifikation photochromer Diarylethene .....	36
	4.1.1 Reaktionskontrolle bei Diarylethensynthesen .....	38
	4.1.2 Modifikation von Diarylethenen mittels Suzuki-Kupplung .....	40
	4.1.3 Modifikation von Diarylethenen mittels Wittig-Reaktion .....	48
	4.1.4 Modifikation von Diarylethenen mittels Aldolkondensation .....	57
	4.1.5 Synthese unsymmetrischer Diarylethene .....	65
	4.2 Untersuchungen zu photoschaltbarer Fluoreszenzlöschung .....	75
	4.2.1 Fluoreszenzlöschung in Lösung .....	75
	4.2.2 Fluoreszenzlöschung im Polymerfilm .....	82
	4.2.3 Photoschaltbare Nanopartikel .....	87
	4.2.4 Fluorophor/Diarylethen-Konjugate .....	94
5.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....	112
6.	EXPERIMENTELLER TEIL .....	119
	6.1 Synthese der Diarylethengrundeinheit .....	122
	6.1.1 Synthese von 1-Chlor-4-methylthiophen ( <b>16</b> ) .....	122
	6.1.2 Synthese von 1,5-Bis(5-chloro-2-methylthiophen-3-yl)pentan-1,5-dion ( <b>17</b> ) .....	123
	6.1.3 Synthese von 1,2-Bis(5-chloro-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-en ( <b>18</b> ) .....	123

6.1.4 Synthese von 4,4'-(Cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-2-carbaldehyd) ( <b>25</b> ).....	124
6.2 Synthese von Diarylethenen durch Suzuki-Kupplungen.....	125
6.2.1 Synthese von 1,2-Bis(2-methyl-5-(4-nitrophenyl)thiophen-3-yl)cyclopent-1-en ( <b>30</b> ).....	125
6.2.2 Synthese von 4-(5-methyl-4-(2-(2-methyl-5-(4-nitrophenyl)thiophen-3-yl)cyclopent-1-enyl)thiophen-2-yl)benzonnitril ( <b>31</b> ).....	126
6.3 Synthese von Diarylethenen durch Wittig-Reaktionen.....	127
6.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese der Phosphoniumsalze <b>35</b> und <b>36</b> .....	127
6.3.2 Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese von <b>37</b> , <b>38</b> und <b>39</b> .....	128
6.3.3 Synthese von (2E,2'E)-diethyl 3,3'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))diacrylat ( <b>41</b> ).....	131
6.3.5 Synthese von 4,4'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))dibut-3-en-2-on ( <b>43</b> ).....	132
6.4 Synthese von Diarylethenen durch Aldolkondensation.....	133
Synthese von 3-Acetyl-2,5-dimethylfuran ( <b>60</b> ).....	133
Synthese von 2-Acetyl-5-methylthiophen ( <b>61</b> ).....	134
6.5 Synthese unsymmetrischer Diarylethene.....	142
6.5.1 Synthese von 5-Chloro-2-methyl-3-(2-(2-methyl-5-(4-nitrophenyl)thiophen-3-yl)cyclopent-1-enyl)thiophen ( <b>66</b> ).....	142
6.5.2 Synthese von 4-(2-(5-Chloro-2-methylthiophen-3-yl)-cyclopent-1-enyl)-5-methylthiophen-2-carbaldehyd ( <b>65</b> ).....	143
6.5.3 Synthese von Ethyl-4-(2-(4-(2-(5-chloro-2-methylthiophen-3-yl)-cyclopent-1-enyl)-5-methylthiophen-2-yl)-vinyl)-benzoat ( <b>67</b> ).....	143
6.5.4 Synthese von (E)-Ethyl-3-(4-(2-(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-enyl)-5-methylthiophen-2-yl)acrylat ( <b>69</b> ).....	144
6.5.5 Synthese von Methyl-4-(2-(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-enyl)-5-methylthiophene-2-carboxylat ( <b>70</b> ).....	145
6.5.6 Synthese von 4-(2-(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-enyl)-5-methylthiophen-2-carboxylic acid ( <b>71</b> ).....	146
6.6 Synthese von SiO-Nanopartikeln und silylierten Verbindungen.....	147
6.6.2 Synthese von Verbindung <b>77</b> .....	147
6.6.2 Synthese von (2E,2'E)-3,3'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))diacrylsäure ( <b>78</b> ).....	148
6.6.3 Synthese eines Triethoxysilylester-Derivats von Verbindung.....	149
6.7 Synthese von Diarylethen/Rhodamin-Konjugate.....	150
6.7.2 Synthese von Konjugat <b>80</b> .....	150

---

6.7.3 Synthese von 4,4'-2,2'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophene-4,2-diyl))bis(ethen-2,1-diyl)dibenzoessäure ( <b>73</b> ).....	151
6.7.4 Synthese von Konjugat <b>81</b> .....	152
6.7.5 Synthese von Konjugat <b>82</b> .....	153
GLOSSAR.....	154
LITERATURVERZEICHNIS.....	156
ANHANG.....	160

## 1. EINLEITUNG

Die Betrachtung des Mikrokosmos stellt die Wissenschaft seit Jahrhunderten vor Herausforderungen. Die Bereiche in die vorgedrungen wird, werden zunehmend kleiner. Dagegen werden die technischen Anforderungen immer größer. Zunächst wurden Naturphänomene und Objekte lediglich mit dem bloßen Auge betrachtet, aber mittlerweile erstreckt sich die Forschung auf Bereiche, die sich in Größen von Nanometern oder sogar auf atomarer Ebene bewegen. Erst die Erfindung der optischen Mikroskopie ermöglichte es, soweit in den Mikrokosmos einzutauchen, um heute so selbstverständliche Objekte wie Körperzellen oder DNA-Stränge sichtbar zu machen und so neue Forschungsgebiete zu eröffnen.

Auch diese Methode reicht heutzutage für viele Untersuchungen nicht mehr aus. Für Medizin, Biologie und Biochemie ist es von großer Wichtigkeit die grundlegende Struktur einzelner Zellbestandteile oder Proteine zu kennen, um deren Funktion und Wirkung zu entschlüsseln.

Mit Entwicklung der Fluoreszenzmikroskopie konnte ein großer Schritt in die Richtung mikroskopischer, minimal-invasiver Hochauflösung gemacht werden, aber auch diesem Verfahren sind durch die Lichtbeugung physikalische Grenzen gesetzt.

Neuartige Fluoreszenzmikroskopieverfahren, wie die STED-Mikroskopie, konnten entwickelt werden, um diese physikalische Grenze zu überwinden. In dieser Arbeit wird über die Entwicklung und Synthese photoschaltbarer Fluoreszenzfarbstoffe berichtet, die es in Zusammenarbeit von Chemie und Physik ermöglichen sollen, Fortschritte auf dem Gebiet der hochaufgelösten Fluoreszenzmikroskopie zu machen.

Grundlage hierfür legen photochrome Systeme, die teilweise, zum Beispiel in Form von selbsttönenden Sonnenbrillen, bereits Einzug in das alltägliche Leben gefunden haben. Durch Verknüpfung solcher Photoschalter mit Fluoreszenzfarbstoffen können photoschaltbare Fluorophore dargestellt werden, bei denen die Fluoreszenz selektiv gelöscht und wieder hergestellt werden kann. Der Wechsel zwischen diesen beiden Zuständen erlaubt durch geeignete Methoden hochaufgelöste Fluoreszenzaufnahmen weit unter der Beugungsgrenze des Lichts.

## 2. ALLGEMEINER TEIL

### 2.1 Photochromie

Der Begriff Photochromie (griech.: *phos* = Licht, *chroma* = Farbe) beschreibt die Eigenschaft eines Stoffes durch Einstrahlung von Licht eine reversible Umwandlung zwischen zwei Zuständen **A** und **B** durchlaufen zu können. Ein photochromes System kann durch Einstrahlung der Wellenlänge  $h\nu_1$  aus Zustand **A** in Zustand **B** überführt werden. Bei der Rückreaktion wird zwischen zwei Typen von Photochromie unterschieden. So kann die Reaktion entweder photochemisch durch Einstrahlung der Wellenlänge  $h\nu_2$  erfolgen (P-Typ) oder aber auf thermischem Wege (T-Typ). Ein photochromes Molekül besitzt in beiden Zuständen unterschiedliche physikalische Eigenschaften. Besonders ist hierbei die Änderung der Absorptionseigenschaften und die damit in den meisten Fällen verbundene Farbänderung nach der Umwandlung zu nennen, aus der sich der Begriff Photochromie ableitet.<sup>[1,2]</sup> Abbildung 2.1 zeigt ein Beispiel für ein UV/Vis-Spektrum einer photochromen Verbindung vor und nach der Bestrahlung.

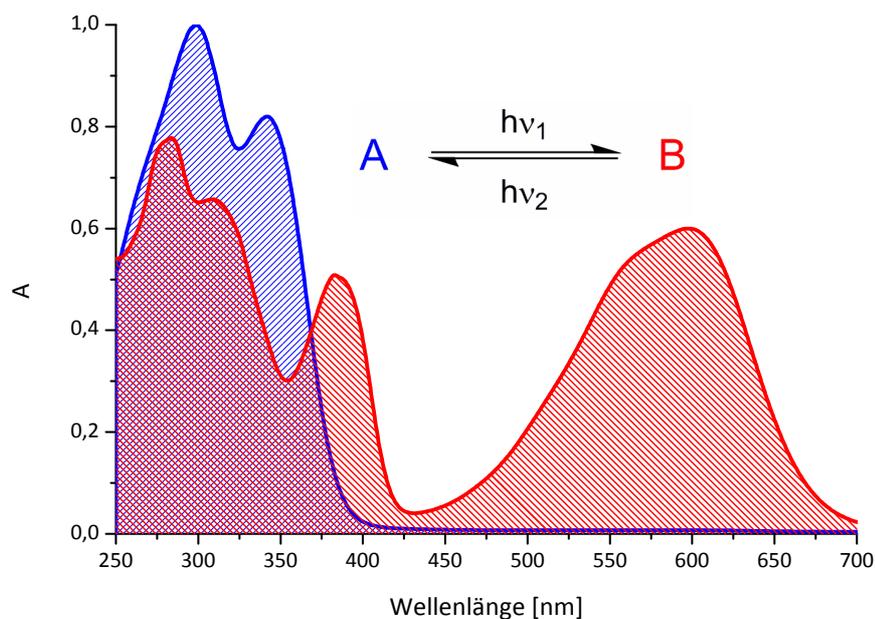


Abb. 2.1: Typisches UV/Vis-Spektrum einer photochromen Verbindungen vor (blau) und nach (rot) Bestrahlung mit der Wellenlänge  $h\nu_1$ .

Die Photoreaktion photochromer Moleküle verläuft zumeist intramolekular durch Umlagerungen oder Isomerisierungen. Es sind aber auch Systeme bekannt, bei denen eine reversible Umwandlung zwischen den Zuständen intermolekular stattfindet, z.B. durch Dimerisierung.

In der Regel weisen photochrome Moleküle, welche eine unimolekulare Umwandlung durchlaufen, einen positiven Photochromismus auf. Dabei verschieben sich die Absorptionsbanden bathochrom (zu höheren Wellenlängen). Bei bimolekularen Systemen, wie bei Dimerisierungen, tritt dagegen häufig eine negative oder inverse Photochromie auf. Nach der Bestrahlung verschieben sich hier die Absorptionsbanden hypsochrom (zu geringeren Wellenlängen).

Die Anregung einer photochromen Verbindung verläuft meist über eine Einphotonenanregung des Moleküls in Zustand **A**, bei der Zustand **B** aus einem angeregten Singulett ( $^1\mathbf{A}^*$ ) und/oder Triplett ( $^3\mathbf{A}^*$ ) Zustand gebildet wird. Für die Initiierung der photochromen Reaktion sind aber auch Zwei-Photonen-Prozesse denkbar. Hierbei geschieht die Anregung über ein simultanes Auftreffen zweier Photonen geringer Energie, die in Summe den benötigten Energiebetrag aufbringen. Es wird zunächst ein virtuelles Niveau besetzt, aus dem dann formal die Anregung erfolgt. Alternativ kann auch durch sukzessives Auftreffen von Photonen zunächst ein reales Niveau besetzt werden, und durch Auftreffen eines weiteren Photons kann der für die Photoreaktion nötige energetische Zustand erreicht werden.<sup>[3]</sup>

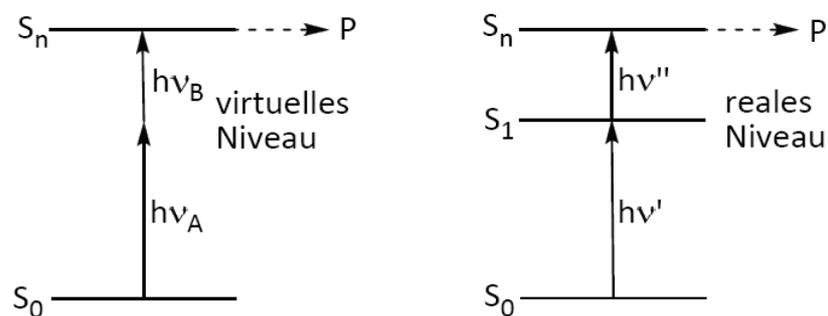


Abb. 2.2: Schematische Darstellung verschiedener Wege der Zweiphotonenanregung.<sup>[3]</sup>

## 2.2 Bekannte photochrome Systeme

Als eines der ersten bekannten photochromen Systeme ist Tetracen (**1**) (s. Abb. 2.3) zu nennen, welches in Lösung eine orange Farbe aufweist.<sup>[4]</sup> Bei Einstrahlung von Sonnenlicht verschwindet diese Färbung und kehrt in der Dunkelheit zurück. Dieses von FRITZSCHE 1876 untersuchte Molekül ist ein T-Typ-Photochrom mit negativer Photochromie.

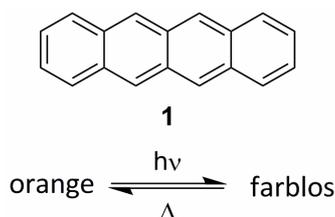


Abb. 2.3: Photoreaktion von Tetracen (**1**).

Im Laufe der folgenden Jahre wurden immer mehr photochrome Systeme entdeckt und charakterisiert. So beschrieb TER MEER kurze Zeit später die Rotfärbung des gelben Kaliumsalzes von Nitromethan bei der Einstrahlung von Tageslicht.<sup>[5]</sup> Der Terminus „Photochromie“ wurde aber erst im Jahre 1950 von HIRSHBERG geprägt, der diesen Begriff zum ersten Mal verwendete.<sup>[6]</sup>

Seither wird Photochromie für verschiedene Anwendungen in der Forschung, wie auch im täglichen Leben, z.B. in selbsttönenden Brillengläsern, im erhöhten Maße genutzt. Aufgrund der Eigenschaft dieser Moleküle sich zwischen zwei Zuständen „schalten“ zu lassen, werden photochrome Moleküle allgemein auch als Photoschalter bezeichnet.

Voraussetzung für die meisten Anwendungen sind allerdings vollständig reversible Systeme, die eine hohe Ermüdungsresistenz besitzen. Als Ermüdung werden sukzessiv auftretende irreversible Prozesse, die die Effizienz des Schaltzyklus einschränken und die Leistungsfähigkeit der Systeme verringern, bezeichnet.<sup>[1]</sup> Gründe hierfür sind vor allem Oxidationsprozesse, aber auch andere Zersetzungsprozesse der photochromen Verbindungen, wie radikalische Nebenreaktionen.

Große Fortschritte auf dem Gebiet der Photoschaltersynthese wurden durch die Verwendung eines 1,3,5-Hexatriensystems gemacht. Dieses System kann bei Bestrahlung mit der passenden Wellenlänge cyclisieren.<sup>[7]</sup> Der Ringschluss findet hierbei in einer konzertiert ablaufenden, konrotatorischen Umlagerungsreaktion statt. Die beiden Zustände des Schalters werden im Folgenden „offene“ (**2**) bzw. „geschlossene“ Form (**3**) genannt. In Abb. 2.4 ist der Schaltprozess der 1,3,5-Hexatrieneinheit dargestellt.

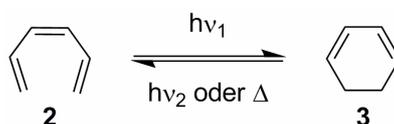


Abb. 2.4: Photochromer Schaltprozess eines 1,3,5-Hexatriensystems.

Diese Art von Strukturmotiv wird für eine Vielzahl leistungsfähiger Photoschalter in verschiedenen Variationen verwendet. So ist es unter anderem in Chromenen **4**, Spiropyranen **5** und Fulgiden **6** zu finden (s. Abb. 2.5).<sup>[8,9]</sup>

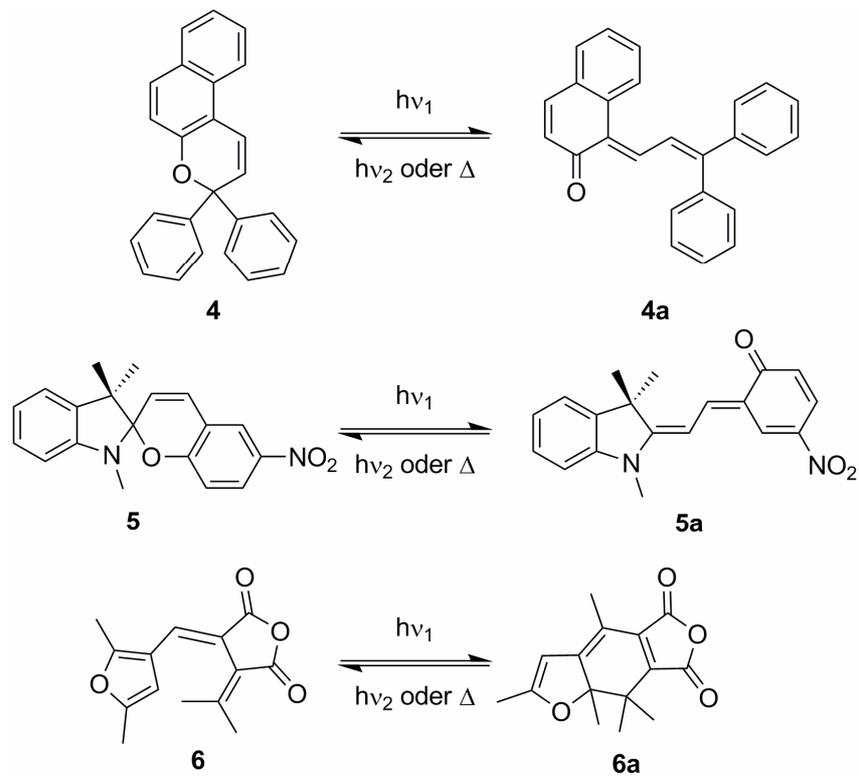


Abb. 2.5: Photochrome Reaktion von Chromenen **4**, Spiropyranen **5** und Fulgiden **6**.

### 2.3 Diarylethene

Stilben (**7**) ist ebenfalls ein Molekül, welches ein 1,3,5-Hexatriensystem aufweist. Von der cisoiden Form des Stilbens (**7**) ist bekannt, dass sich diese durch Bestrahlung mit UV-Licht in Dihydrophenanthren (**8**) umwandeln lässt.<sup>[10]</sup> Allerdings führt die Anwesenheit von Sauerstoff in der Reaktionslösung zu einer Oxidation des Dihydrophenanthrens (**8**) zu Phenanthren (**9**), was zur Ermüdung des Systems führt (s. Abb. 2.6). In entgaster Lösung verläuft die photochrome Reaktion von *cis*-Stilben (**7**) reversibel.

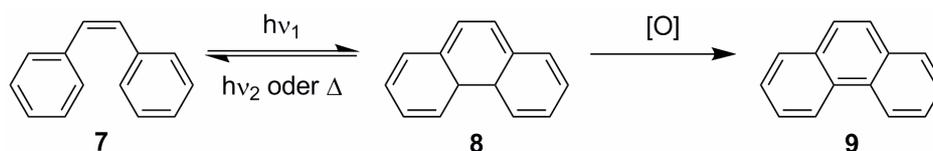


Abb. 2.6: Photochromer Prozess von *cis*-Stilben (**7**) zu Dihydrophenanthren (**8**) und Oxidation zu Phenanthren (**9**).

Auf Grundlage der Photochromie von *cis*-Stilben (**7**) gelang IRIE *et al.* 1988 die Synthese hochgradig ermüdungsresistenter Photoschalter, welche unter der Bezeichnung Diarylethene zusammengefasst sind.<sup>[11]</sup>

Ausgehend von *cis*-Stilben (**7**) wurde eine Reihe von Modifikationen durchgeführt, die die Synthese leistungsfähigerer Schalter ermöglichten. Um einen Oxidationsprozess zu vermeiden wurden die Wasserstoff-Atome an 2- bzw. an 6-Position der Phenyleinheiten durch Methylgruppen oder andere Alkyleinheiten ersetzt. Somit ist eine Eliminierung zu Phenanthren (**9**) unterbunden (s. Abb. 2.7).

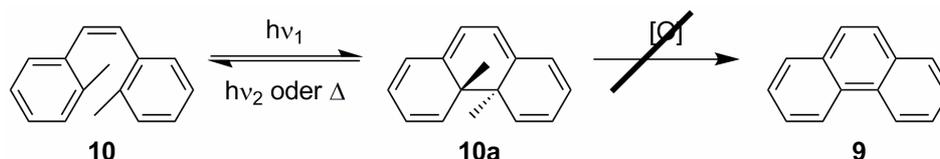


Abb. 2.7: Erhöhung der Ermüdungsresistenz von *cis*-Stilben (**7**) durch Einführung von Methylgruppen an 2- bzw 6-Position. Aus Verbindung **10** findet keine Oxidation zu Phenanthren (**9**) statt.

Durch die Einführung der Methyleinheiten ist jedoch die Bildung zweier Isomere möglich. Die beiden Methylgruppen können zum einen parallel (in die gleiche Richtung) und zum anderen antiparallel (entgegengesetzt) zueinander stehen. Diese beiden Isomere liegen im thermischen Gleichgewicht miteinander, wobei die Überführung des einen in das andere durch sterische Wechselwirkung gehindert ist.<sup>[11]</sup>

Aufgrund der Orbitalsymmetrien läuft die Photocyclisierung gemäß den Woodward-Hoffmann-Regeln konrotatorisch ab. Somit kann nur das antiparallele Isomer **10<sub>ap</sub>** den Ringschluss durchlaufen, nicht aber die parallele Form **10<sub>p</sub>** (s. Abb. 2.8).<sup>[11]</sup>

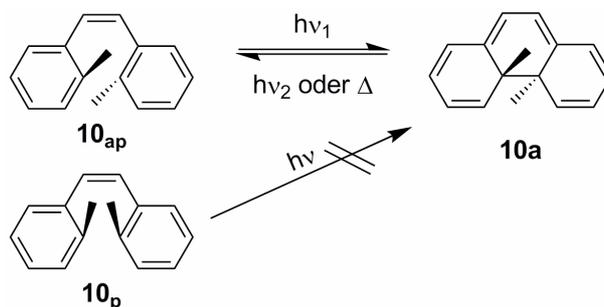


Abb. 2.8: Antiparallele (**10<sub>ap</sub>**) und parallele (**10<sub>p</sub>**) Form des Diarylethens **10** und dessen Photoreaktionen.

Die Lebensdauer der geschlossenen Form der auf Stilben basierenden Diarylethene ist sehr gering. Bei Lichtausschluss beträgt diese bei Raumtemperatur nur wenige Minuten (1.5 min für Octamethylstilben).<sup>[12]</sup> Dies ist auf die hohe Aromatenstabilisierungsenergie von Phenylringen zurückzuführen. Die Tendenz, das beim Ringschluss aufgehobene aromatische System wieder herzustellen, ist bei Benzolderivaten sehr ausgeprägt. Thermisch weitaus stabilere geschlossene Systeme können durch Verwendung anderer Aryleinheiten, insbesondere Heteroaromaten, erhalten werden. Die Aromatenstabilisierungsenergie ist bei den in Tabelle 2.1 aufgeführten Heteroaromaten weitaus geringer als bei Benzol und somit verringert sich auch die Tendenz zum thermischen Öffnen des Diarylethens.<sup>[13]</sup>

Tabelle 2.1: Aromatenstabilisierungsenergien  $E_{Ar}$  verschiedener (Hetero-)Aromaten.<sup>[13]</sup>

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

KELLOG *et al.* berichten über die signifikante Erhöhung der Lebensdauer der geschlossenen Ringform durch Verwendung von Thiopheneinheiten.<sup>[14]</sup> Hierbei ist z.B. bei dem in Abbildung 2.9 dargestellten Diarylethen **11** eine Lebenszeit der geschlossenen Ringform von mehr als drei Monaten bei 80°C in Dunkelheit gemessen worden.<sup>[12]</sup> Bei Bestrahlung der Verbindung **11** mit Sonnenlicht kann diese aber wieder in die offene Ringform überführt werden.

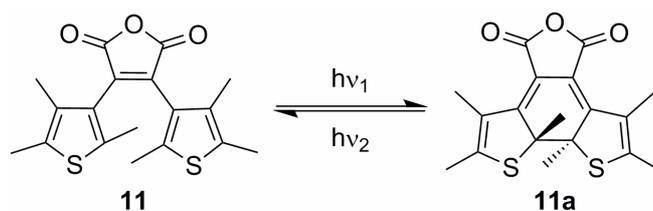


Abb. 2.9: Ein Beispiel für ein thermisch irreversibles Diarylethen **11**.

Das in Abbildung 2.9 gezeigte Diarylethen **11** stellt für den angestrebten ermüdungsresistenten Schaltprozess einen weiteren Entwicklungsschritt dar. Bei der Bestrahlung von *cis*-Stilben (**7**) oder anderen auf Ethen basierenden Schaltern kann es zu einer *cis-trans*-Isomerisierung der Doppelbindung kommen. Für die Photocyclisierung muss allerdings die *cis*-oide Form des Diarylethens vorliegen, da nur so der konzertiert verlaufende Ringschluss ablaufen kann. Durch die Einführung von Ringen oder sterisch anspruchsvollen Gruppen kann diese Isomerisierung verhindert werden.

Während die meisten Diarylethene in ihrer geschlossenen Form fast ausschließlich Absorptionsbanden im UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums besitzen, so weisen die Absorptionsbanden der geschlossenen Form eine deutliche bathochrome Verschiebung (s. Glossar), oft um mehrere hundert Nanometer, auf (s. Abb. 2.10). Dadurch kann bei Diarylethenen in den meisten Fällen ein Farbumschlag von farblos zu einer intensiven Färbung beobachtet werden.

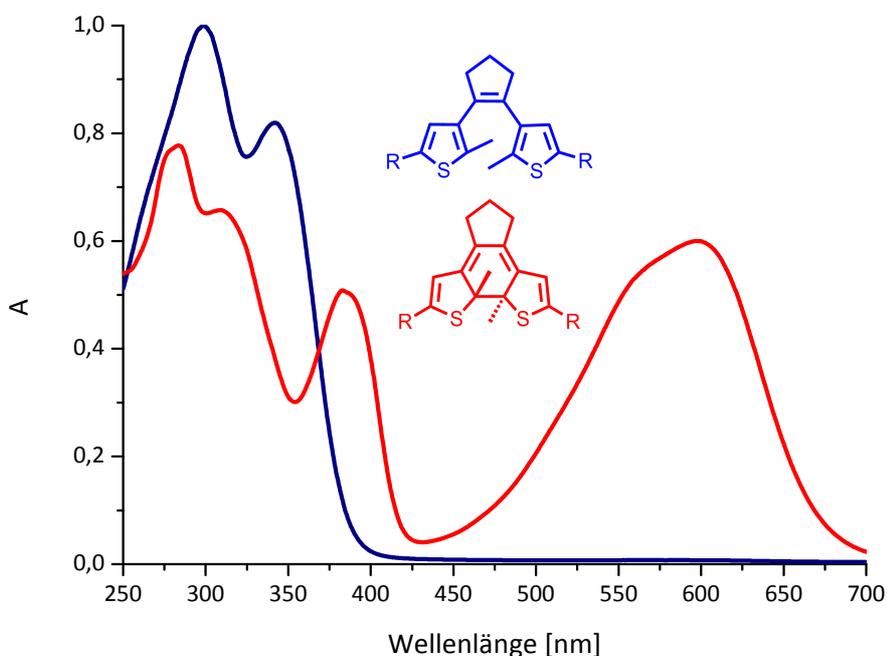


Abb. 2.10: Offene (blau) und geschlossene (rot) Form eines Diarylethens mit den zugehörigen UV/Vis-Spektren der beiden Zustände.

Diese Veränderung der spektralen Eigenschaften ist auf die Verlängerung des konjugierten  $\pi$ -Systems nach der Schaltung zurückzuführen. In der offenen Form ist die Konjugation zwischen den Aryleinheiten durch die nicht planare Anordnung des 1,3,5-Hexatrien-System unterbrochen, wohingegen durch die Photocyclisierung ein ausgedehntes, planares und verbundenes  $\pi$ -System entsteht (s. Abb. 2.11). Generell gilt, je ausgedehnter die Konjugation einer Verbindung, desto größer ist die bathochrome Verschiebung im Absorptionsspektrum.

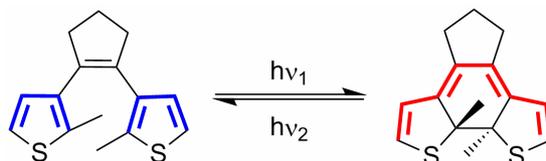


Abb. 2.11: Veränderung der Konjugationslänge bei einem Diarylethen während der Schaltung.

Die Verschiebung der Absorptionsbanden kann durch die elektronischen Eigenschaften und Konjugationslängen verschiedener Substituenten verändert werden. Somit kann auch die Farbe der Photoschalter beliebig beeinflusst werden. (IRIE: "Every colour is possible"<sup>[15]</sup>). Erstrebenswert für eine potentielle Anwendung von Diarylethenen ist es ebenfalls, den Abstand der Absorptionsmaxima von offener und geschlossener Form zu maximieren, um eine gezielte Anregung des jeweiligen Isomers zu erreichen, ohne das jeweils andere zu beeinflussen. Auch dieser Abstand kann, wie auch die Farbe, durch die Wahl der Substituenten gesteuert werden.

In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche verschiedene Diarylethene synthetisiert und untersucht.<sup>[12,16,17]</sup> Zu den verbreitetsten Diarylethenen gehören die von IRIE *et al.* etablierten auf Perfluorocyclopenten basierenden Systeme und die von FERINGA synthetisierten Cyclopentenderivate. Die von IRIE beschriebenen fluorierten Systeme werden aus zuvor modifizierten Brom-Arylvorstufen **12** durch Kupplungen an Perfluorocyclopenten (**13**) synthetisiert. Diese Reaktionen werden durch organometallische Reagenzien vermittelt. In Abbildung 2.12 ist exemplarisch eine Synthese eines fluorierten Diarylethens **14** dargestellt.

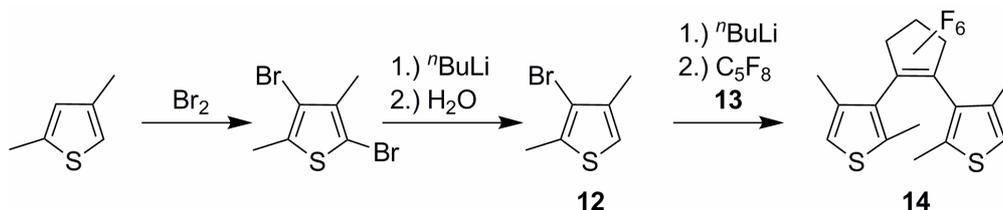


Abb. 2.12: Diarylethensynthese nach IRIE (Route zu einem fluorierten Photoschalter **14**).<sup>[12]</sup>

FERINGA stellte eine Syntheseroute vor, bei der fluorierte Schalter ähnlich denen von IRIE auf anderem Wege dargestellt werden können.<sup>[18]</sup> Eine Abwandlung der Route ermöglicht auch die Synthese von

nicht fluorierten Verbindungen auf Cyclopentenbasis.<sup>[19]</sup> Beiden Routen ist zunächst die Synthese eines 1,5-Diketons durch geeignete Acylierungsschritte vorangestellt. Dieses Diketon wird abschließend in einer McMurry-Reaktion reaktiv cyclisiert.<sup>[20]</sup> In Abbildung 2.13 ist die Synthese einer Dichlorodiarylethenverbindung **18** dargestellt. Ausgehend von 2-Methylthiophen (**15**) wird das nach einer Chlorierung mit NCS entstandene 2-Chlor-5-methylthiophen (**16**) in einer doppelten Friedel-Crafts-Acylierung in ein 1,5-Diketon **17** überführt. Dieses wird dann zu einer Mischung aus Titan-tetrachlorid und Zinkstaub gegeben, um eine Cyclisierung des Systems zu ermöglichen.

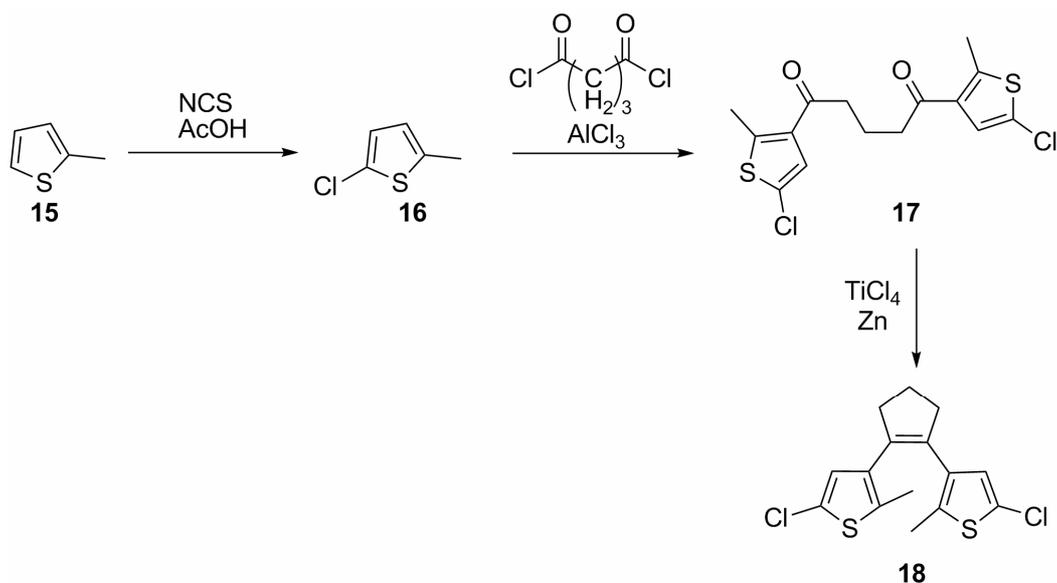


Abb. 2.13: Diarylethensynthese von cyclopenten-basierenden Schaltern nach FERINGA am Beispiel von Verbindung **18**.<sup>[19]</sup>

## 2.4 STED-Mikroskopie

Etwa 80% aller mikroskopischen Untersuchungen werden mit fluoreszenzmikroskopischen Methoden durchgeführt. Fluoreszenzemission ist ein wichtiges Werkzeug, um Nanostrukturen, wie Zellbestandteile oder Proteine, optisch sichtbar zu machen, da es sich hierbei um eine minimal-invasive und sehr schonende Methode mit einer extrem hohen Empfindlichkeit handelt.

Bei der Fluoreszenzmikroskopie wird sich verschiedener Verfahren bedient. Dabei können Fluoreszenzmarker kovalent, wie auch nicht kovalent an zu untersuchende Strukturen angebracht werden. Medikamentenwege in Zellen können durch fluoreszenzmarkierte Wirkstoffe sichtbar gemacht werden und genetisch modifizierte Zellen produzieren eigene fluoreszierende Proteine, die eine Detektion dieser Zellen ermöglichen.<sup>[21,22]</sup>

Bei der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie werden durch Einstrahlen einer bestimmten Wellenlänge alle Fluorophore in einem bestimmten Bereich der Probe angeregt. Mit hochauflösenden Linsensystemen wird die Probe entlang eines Rasters gescannt und die fluoreszierenden Einzelreflexe als Gesamtbild zusammengefügt.<sup>[23]</sup> Die maximale Auflösungsgrenze dieser Mikroskopiemethoden ist allerdings durch die Beugungsgrenze limitiert. ERNST ABBE beschrieb bereits im Jahre 1873, dass Objekte in einer Bildebene maximal bis zu einem Abstand aufgelöst werden können, der sich aus der in Abbildung 2.14 dargestellten Formel berechnet.<sup>[24]</sup>

$$d = \frac{\lambda}{(2n \sin \alpha)}$$

Abb. 2.14: Beugungsgrenze nach ABBE. Hierbei ist  $d$  der Abstand zwischen zwei Objekten,  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichts,  $n$  der Brechungsindex und  $\alpha$  der halbe Öffnungswinkel des Lichtkegels.

Bei der Verwendung sichtbaren Lichts mit einem Kegelwinkel von  $<70^\circ$  ist es mit konfokaler Mikroskopie unmöglich Objekte unterhalb eines Abstands von 200 nm zueinander aufzulösen.

Diese Tatsache stellt die Fluoreszenzmikroskopie vor das Problem, dass Zell- und Proteinstrukturen nur bis zu einer gewissen Grenze aufgelöst werden können. Das führt zu teilweise diffus wirkenden Aufnahmen, die lediglich einen ungefähren Eindruck über die genaue Größe und Beschaffenheit dicht beieinander liegender Objekte zulassen, da eng benachbarte Bildpunkte zu einem einzigen Bildpunkt verschmelzen.

Für Oberflächen konnte die Beugungsgrenze bereits in den 1980ern durch Verwendung von Rastermikroskopen, die eine Oberfläche mit winzigen Nadeln abtasten, unterschritten werden.<sup>[25]</sup> Für eine Untersuchung lebender Zellen oder in Lösung befindlicher Objekte ist diese Methode jedoch nicht geeignet.

Erst die Erfindung der STED-Mikroskopie (STED = *stimulated emission depletion*) durch HELL *et al.* ermöglichte es seit der Mitte der 1990er Jahre die Beugungsgrenze zu durchbrechen.<sup>[26]</sup> Bei dieser Methode wird nicht der Fokus des Mikroskops verkleinert, sondern die Fläche, die betrachtet wird. Dazu wird durch spezielle optische Phasenmasken ein Laser ringförmig fokussiert. In der Mitte des Rings befindet sich eine Nullstelle. Nur an dieser Nullstelle kann Fluoreszenz beobachtet werden, die durch einen zweiten Anregungslaser hervorgerufen wird. Der Ring wird durch einen Laser erzeugt, der Licht einer Wellenlänge ausstrahlt, welche nahe an der Wellenlänge der emittierten Fluoreszenz liegt. Durch Einstrahlung dieser Wellenlänge werden innerhalb des Rings alle angeregten Moleküle durch stimulierte Emission ohne Abgabe von Fluoreszenzlicht in ihren Grundzustand zurückversetzt (s. Abb. 2.15).<sup>[27]</sup>

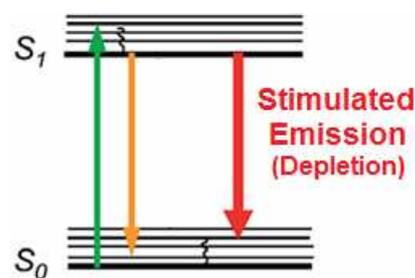


Abb. 2.15: Prinzip der „Leerung“ angeregter Zustände durch stimulierte Emission.<sup>[28]</sup>

Die Breite des Rings und damit auch der Durchmesser des fluoreszierenden Zentrums sind annähernd exponentiell von der Intensität der Lasereinstrahlung abhängig. Somit ist es möglich durch Erhöhung der Laserintensität die fluoreszierende Fläche zu verkleinern und dadurch die Auflösung des Fluoreszenzmikroskops zu erhöhen, da nur die Punkte detektiert werden, die sich im Zentrum des Rings befinden (s. Abb. 2.17).

Somit konnte HELL die von ABBE formulierte Beugungsgrenze (s. Abb. 2.14) durch einen Faktor erweitern, in den die Intensität des „Abregungslasers“ eingeht (s. Abb. 2.16).

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha \sqrt{1 + \xi}}$$

Abb. 2.16: Von HELL erweiterte Formel zur maximalen auflösbaren Distanz zweier Objekte. In der Formel gibt  $\xi$  die Intensität des „Abregungslasers“ an.

Aus dieser Formel geht hervor, dass der maximal auflösbare Abstand zwischen zwei Punkten bei unendlicher Abregungsintensität gegen null läuft und somit die Auflösungsgrenze außer Kraft gesetzt wurde.

Bei der STED-Mikroskopie werden die betrachteten Objekte entlang eines Rasters gescannt und die erhaltenen Datenpunkte zu einem Gesamtbild zusammengefasst. Hierbei konnten zahlreiche hochaufgelöste Bilder von lebenden Zellen, Zellbestandteilen und Proteinen gemacht werden, die in dieser Auflösungsschärfe bisher nicht möglich waren.<sup>[29,30]</sup> In Abbildung 2.17 ist ein Vergleich einer Zellaufnahme von konfokaler und STED-Auflösung dargestellt.

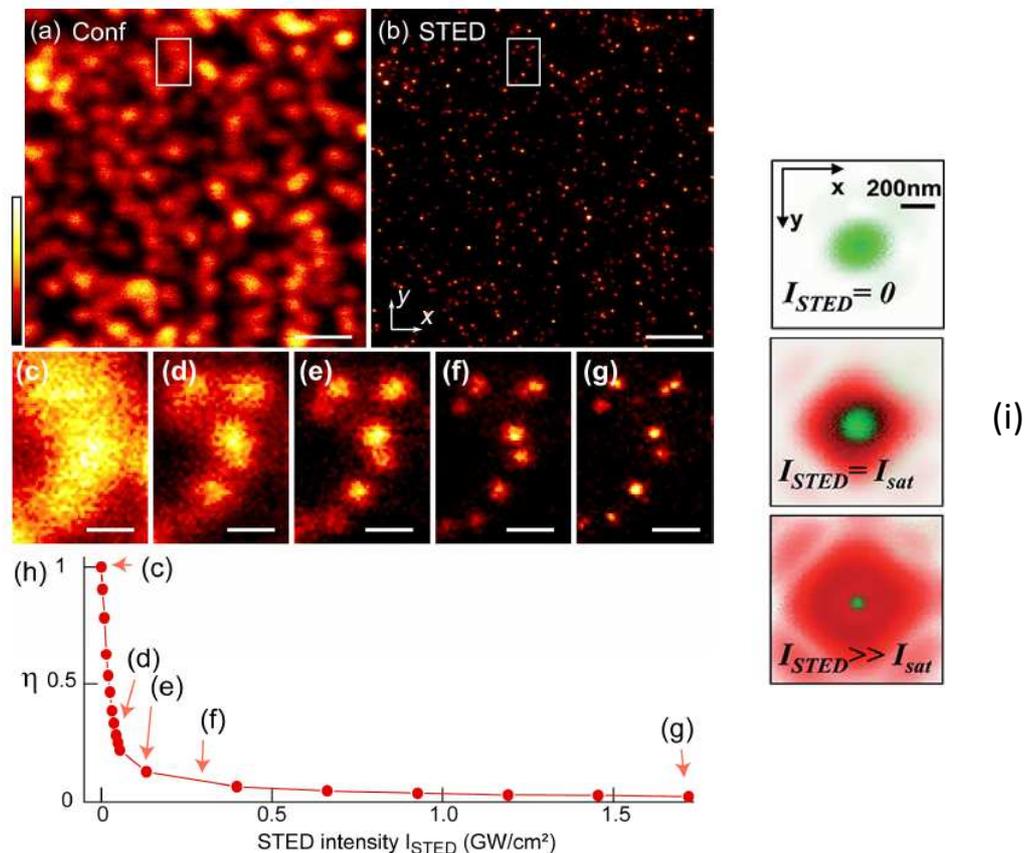


Abb. 2.17: Vergleich von fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen durch die konfokale Methode (a) und die STED Methode (b). Exponentieller Abfall der Punktgröße in der Mitte des STED-Rings mit steigender Intensität des STED-Lasers sind graphisch in (h) und (i) dargestellt. (c) - (g) zeigen Auflösungen bei verschiedenen STED-Intensitäten (Intensitäten wurden im Graphen (h) markiert;  $\eta$  ist die relative Fluoreszenzintensität bei der jeweiligen STED-Leistung).<sup>[28,31]</sup>

Nach Einführung der STED-Mikroskopie ist es gelungen Methoden zu entwickeln, die auf dem gleichen Prinzip beruhen – der Auflösungserhöhung durch reversible Schaltung zwischen einem An- und einem Aus-Zustand. Wichtig hierbei sind eine Reversibilität der Schaltprozesse, sowie eine Möglichkeit zur Sättigung der Anregungsprozesse im Aus-Zustand. Unter diesen Voraussetzungen sind alle Variationen der STED-Mikroskopie unter dem RESOLFT-Prinzip (reversible saturable optical fluorescent transitions) zusammengefasst.

Es gibt mittlerweile verschiedene Herangehensweisen, um mittels des RESOLFT-Prinzips eine Auflösungserhöhung der Fluoreszenzmikroskopie zu ermöglichen. Eine Möglichkeit ist die schon bei der STED-Mikroskopie beschriebene Methode, bei der nur eine bestimmte Stelle des Objekts betrachtet wird oder die gesamte Probe anhand eines Rasters gescannt wird.

Weitere Methoden verwenden eine statistische Herangehensweise, bei der nur ein geringer und zufälliger Teil der im Objektbereich vorhandenen Fluorophore angeschaltet wird. Hierbei wird die Lage der Fluorophore kartiert und diese dann wieder in den Aus-Zustand versetzt. Dieses Vorgehen wird mehrfach wiederholt und die erhaltenen „Fluorophorkarten“ übereinander gelegt. Somit kann das Gesamtbild durch Addition der Einzelreflexe zusammengesetzt werden. Zu diesen Verfahren zählt unter anderem die STORM-Methode (stochastic optical reconstruction microscopy).<sup>[32,33]</sup>

Andere RESOLFT-Methoden beruhen auf der Verwendung photochromer Moleküle, die ein Schalten zwischen An- und Aus-Zustand ermöglichen. In dieser Arbeit wird speziell auf diese Methoden eingegangen (s. Kapitel 2.5).

## 2.5 Photoschaltbare Fluoreszenz

Die unter 2.4 beschriebene STED-Mikroskopie beruht auf dem Prinzip, dass sich ein System reversibel zwischen zwei Zuständen (an und aus) schalten lässt und der Aus-Zustand gesättigt werden kann. Bei STED-Mikroskopie muss kontinuierlich die Wellenlänge zur Leerung der angeregten Zustände eingestrahlt werden. Hierbei sind Laserleitungen im Gigawatt-Bereich nötig.

Ist es möglich einen thermisch stabilen Schaltprozess, wie er bei Diarylethenen zu finden ist, in ein Fluoreszenzsystem einzuführen, kann eine Umwandlung zwischen den beiden Zuständen durch Einstrahlen eines kurzen und leistungsschwachen Laserpulses ermöglicht werden. Daher war die Synthese photochromer Fluoreszenzfarbstoffe eine wichtige Entwicklung auf dem Gebiet der RESOLFT-basierenden Mikroskopiemethoden. Hierbei wird die Schaltung zwischen An- und Aus-Zustand durch photochrome Moleküle herbeigeführt, durch deren Photoreaktion die Fluoreszenz des Markermoleküls reversibel moduliert wird.

Bei den meisten dieser photochromen Fluorophore handelt es sich um Systeme, die aus einem Photoschalter und einer Fluoreszenzeinheit bestehen. Das Prinzip der Fluoreszenzlöschung beruht hierbei auf strahlungslosem Energietransfer (FRET) vom Fluorophor (Donor) auf den Photoschalter (Akzeptor). Voraussetzung für eine solche Löschung ist eine Überlappung der Absorptionsbanden des Akzeptors, in diesem Fall des Diarylethens, mit den Emissionsbanden des Donors, also dem Fluorophor. Dadurch ist ein Energieübertrag durch dicht zusammenliegende, energetische Zustände gewährleistet.<sup>[34]</sup> Eine Fluoreszenzlöschung ist jedoch nur in einem Zustand des photochromen Akzeptors möglich. Im anderen Zustand bleibt die Fluoreszenz unbeeinflusst. Das Prinzip der Fluoreszenzschaltung ist in Abb. 2.18 illustriert.

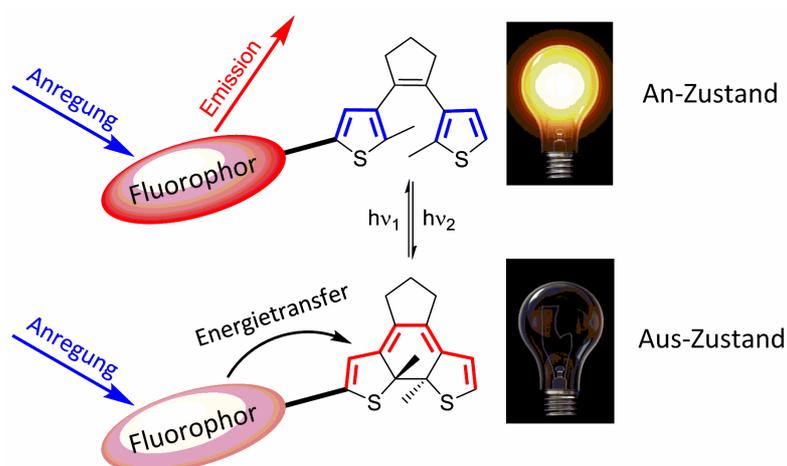


Abb. 2.18: Prinzip photochromer Fluoreszenzfarbstoffsysteme. Oben: Fluoreszenz des Farbstoffs bei offenem Photoschalter (An-Zustand). Unten: Fluoreszenzlöschung durch Wechselwirkung des Farbstoffs mit dem Photoschalter in der geschlossenen Form (Aus-Zustand).

Üblicherweise wird ein Fluorophor gewählt, welches eine Fluoreszenz im sichtbaren Bereich aufweist und dessen Emissionsbande in hohem Maße mit der Absorptionsbande des Schalters in der geschlossenen Form überlappt. Somit kann durch Schalten der photochromen Einheit die Fluoreszenz moduliert werden.

Für ein hohes Maß an Effizienz müssen photoschaltbare Fluorophore entwickelt werden, die sowohl im An-, als auch im Aus-Zustand eine hohe thermische Stabilität aufweisen. Beide Zustände dürfen sich somit erst bei Einstrahlung der jeweiligen Schaltwellenlänge ineinander umwandeln und nicht auf thermischem Wege.

Weiterhin ist es wichtig eine klare Trennung der Anregungswellenlänge und der Schaltwellenlänge zu haben, um ein gezieltes Bestrahlen des Schalters und Auslesen der Fluoreszenzemission zu ermöglichen und ungewollte Schaltprozesse auszuschließen. Hierzu sollten die Absorptionsbanden des Schalters in offener und geschlossener Form weit voneinander separiert sein.

Erste Synthesen solcher photoschaltbarer Fluoreszenzfarbstoffe sind von LEHN *et al.* 1995 durchgeführt worden.<sup>[35]</sup> Die dort beschriebenen Verbindungen sind photoschaltbare Fluoreszenzfarbstoffe, wie **19**, bei denen der Farbstoff mit in das konjugierte System des Schalters eingebunden ist (s. Abb. 2.19).

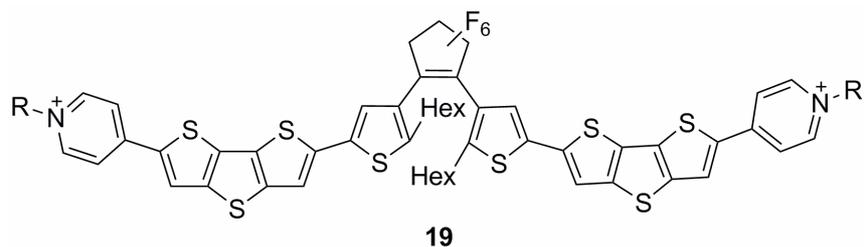
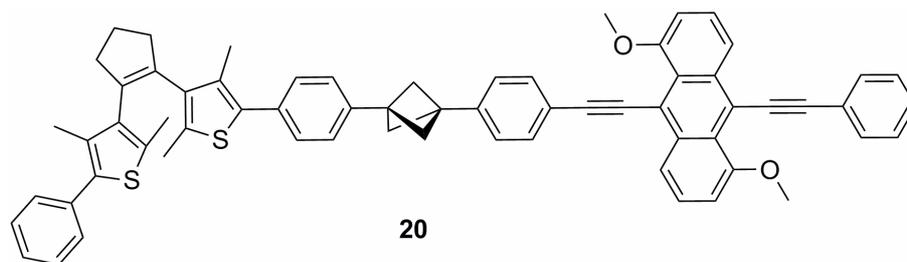


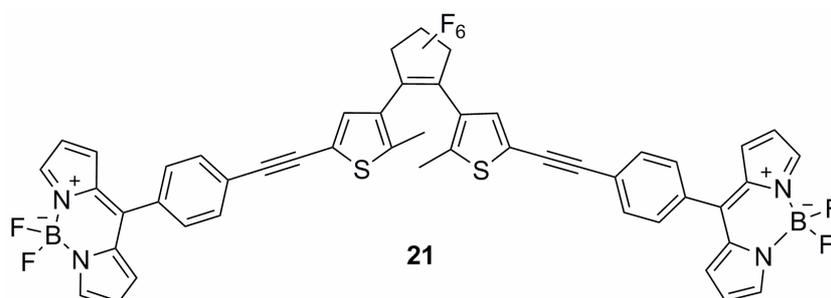
Abb. 2.19: Photoschaltbarer Fluoreszenzfarbstoff **19** nach LEHN.

Farbstoffe dieser Art wurden auch von IRIE *et al.* und verschiedenen anderen Arbeitskreisen bearbeitet.<sup>[36]</sup> Allerdings können durch die Integration des Fluorophors in die Diarylethenkonjugation in einigen Fällen Störeffekte auftreten.<sup>[37]</sup> Aus diesem Grund wurden in anderen Arbeiten die Synthesen von photoschaltbaren Fluoreszenzfarbstoffen beschrieben, bei denen die Schaltereinheit und der Fluoreszenzfarbstoff durch einen Linker verbunden worden sind, der die Konjugation des Systems unterbricht. Arbeiten hierzu sind aus dem Jahr 2000 von EFFENBERGER *et al.*, so wie in den folgenden Jahren von IRIE *et al.* bekannt.<sup>[38,39]</sup> 2007 berichteten HELL *et al.* von der Möglichkeit mit Fluoreszenzfarbstoffen modifizierte Diarylethene für die STED-Mikroskopie einzusetzen.<sup>[37]</sup> Die beschriebenen Systeme gehen auf IRIE zurück und sind Konjugate aus verschiedenen Diarylethenen und Methoxyanthracenen, welche durch einen starren Linker miteinander verknüpft sind.<sup>[40]</sup> Diese Systeme (s. Abb. 2.20) weisen in vielen Fällen einen hohen Grad an Fluoreszenzlöschung auf.

Abb. 2.20: Photoschaltbarer Fluoreszenzfarbstoff **20** nach IRIE.

In den meisten Fällen wird in der Literatur über kovalent verknüpfte Photoschalter-Farbstoff-Konjugate berichtet (vergleiche Verbindung **20**; Abb. 2.20). Für die Untersuchung von photoschaltbarer Fluoreszenz werden verschiedene Methoden herangezogen. Hierbei werden zum einen Messungen im Ensemble und zum anderen Messungen auf Einzelmolekülebene beschrieben. Die Messungen der Fluoreszenzlöschung finden zumeist in Lösung, in Polymerfilmen und in/an Nanopartikeln (s. 2.6) statt.

So berichten unter anderem NECKERS *et al.* über die Beobachtung von Fluoreszenzlöschung eines Diarylethen-Bodipy-Konjugats **21** in Lösung (s. Abb. 2.21).<sup>[41]</sup> Bei dieser Art der Ensemble-Messung konnten sie bei Schaltung des Diarylethens in Hexan einen deutlichen Rückgang der Bodipy-Fluoreszenz beobachten.

Abb. 2.21: Diarylethen-BODIPY-Konjugat **21** nach NECKERS.

Fluoreszenzlöschungsexperimente in Polymerfilmen wurden bereits in einem Kooperationsprojekt der Arbeitskreise Sauer und Drexhage und des eigenen Arbeitskreises mit Spiropyran/Rhodamin-Konjugaten durchgeführt (s. Abb. 2.22).<sup>[42]</sup> Bei diesen Versuchen wurden Spiropyrane an einen kommerziell erhältlichen Rhodaminfarbstoff (ATTO 594) gekoppelt und in *Zeonex*-Filme (ein Cycloolefin-Polymer) eingebettet. Die durch die Schaltung der Spiropyrane hervorgerufene Löschung der Rhodamin-Fluoreszenz konnte auf Einzelmolekülebene beobachtet werden. Auch Schaltprozesse in Lösung konnten untersucht werden.

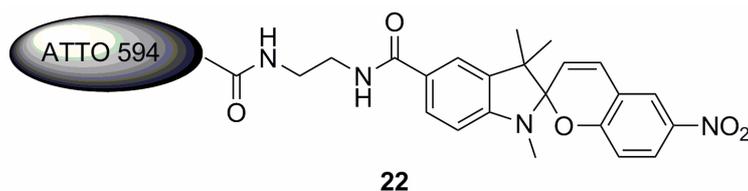


Abb. 2.22: Spiropyran/Rhodamin-Konjugat **22** zur Untersuchung der Fluoreszenzlöscheffizienz durch Schaltung der Spiropyranereinheit.

Messungen nicht kovalent verbundener Photoschalter- und Fluoreszenzfarbstoffeinheiten sind bisher nur wenig beschrieben worden. HELL *et al.* berichten über eine beobachtete Fluoreszenzlöschung eines Coumarinfarbstoffs **23** in Polymerfilmen durch ein zugemischtes kommerziell erhältliches Fulgid **24** in hundertfachem Überschuss (s. Abb. 2.23).<sup>[43]</sup>

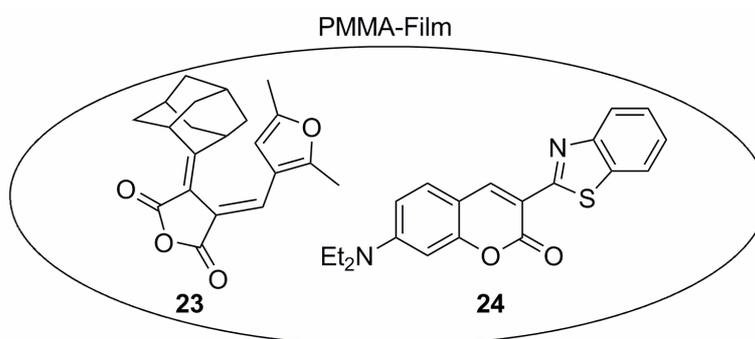


Abb. 2.23: Fluoreszenzlöschung von Coumarin 6 (**24**) durch einen hundertfachen Überschuss eines Fulgids **23** in einer nicht-kovalent verknüpften Photoschalter/Fluorophor-Mischung in einem PMMA-Film.

Die Fluoreszenz des Coumarins **24** ließ sich hierbei vollständig durch Schaltung des Fulgid **23** in die geschlossene Form löschen. HELL geht hierbei von der Annahme aus, dass die Löschung der Fluoreszenz nur durch den Energieübertrag von dem Fluorophor auf den Schalter erfolgt und nicht durch triviale Energieüberträge, wie interne Filtereffekte (s. 4.2.1), die auf Emission und Reabsorption von Fluoreszenzlicht beruhen. Diese Annahme begründet er dadurch, dass die untersuchte Schicht lediglich eine Absorption am Absorptionsmaximum der geschlossenen Fulgidform von 0.02 aufweist. Bei einem so geringen Wert ist die Wahrscheinlichkeit für eine Reabsorption äußerst gering.

## 2.6 Photoschaltbare Fluoreszenz in Nanopartikeln

Die Verwendung photoschaltbarer Fluoreszenzfarbstoffe zur Auflösungserhöhung *in vivo* gestaltet sich als schwierig, da die Verbindungen verschiedene Voraussetzungen erfüllen müssen, um zum Beispiel im Milieu einer Zelle angewendet werden zu können. Hierzu gehören vor allem Wasserlöslichkeit und geringe Toxizität. Eine potentiell einfachere Methode solche Systeme für die gegebenen Bedingungen verwendbar zu machen, ist es die Systeme in oder an Nanopartikel zu fixieren und die Nanopartikel passend zu modifizieren. Hierbei können zum Beispiel die Oberflächen der Partikel so modifiziert werden, dass eine Verknüpfung mit Zellbestandteilen oder Makrostrukturen möglich ist. Die Verwendung von fluoreszenzmarkierten Nanopartikel zum Einbringen in zelluläre Strukturen ist mittlerweile eine verbreitete Technik.<sup>[44]</sup> Vor allem werden hier sogenannte *quantum dots* (ultrakleine fluoreszenzmarkierte Partikel mit einer Größe von 1-10 nm) verwendet.<sup>[45,46]</sup>

Für die Synthese und Verwendung von Nanopartikeln mit photoschaltbarer Fluoreszenz sind in der Literatur verschiedene Beispiele und Herangehensweisen bekannt. Hierbei kann zwischen mindestens fünf verschiedenen Methoden zur Modifikation von Nanopartikeln mit photoschaltbaren Fluoreszenzfarbstoffen unterschieden werden.<sup>[47]</sup>

Eine dieser Methoden stellt die Reprecipitationstechnik dar. Bei dieser Methode bilden die Fluoreszenzsysteme an sich Nanopartikel, indem sie in Lösung unter starkem Rühren in ein Lösungsmittel getropft werden, in dem sie sich nur schlecht lösen. Hierbei findet eine Aggregation der Moleküle zu Partikeln statt. So berichten PARK *et al.* von Nanopartikeln bestehend aus photochromen Farbstoffen auf Diarylethenbasis.<sup>[48]</sup>

Eine weitere Methode ist die Bildung von Mizellen speziell modifizierter photoschaltbarer Fluoreszenzfarbstoffe, welche selbst als oberflächenaktive Detergenzien fungieren. Alternativ können in einer dritten Technik die Schalter in Nanoemulsionen in 10-100 nm große Mizellen eingeschlossen werden. Diese Mizellen fungieren dann als Mikroreaktoren bei der Polymerisation spezieller Schalter im Inneren.

Alternativ kann die Oberfläche von Nanopartikeln mit photochromen Molekülen besetzt werden. Der Nanopartikelkern dient dann als Fluorophor und die Schichtdicke bis zum Photoschalter wird so gewählt, dass ein optimaler FRET-Abstand gegeben ist. Von spiropyranbeschichteten *quantum dots* wird unter anderem von MEDINTZ *et al.* und LI *et al.* berichtet.<sup>[49,50,51]</sup>

Die letzte wichtige Methode fluoreszierende Photoschalter in Nanopartikel zu bringen, basiert auf dem Sol-Gel-Prozess. Hierbei werden Partikel durch Kondensation von Kieselsäureestern unter Rühren erzeugt. Diese Methode hin zu Siliziumoxid-Partikeln mit scharfen Größenverteilungen

wurde bereits 1968 von STÖBER *et al.* untersucht und etabliert.<sup>[52]</sup> Die Photoschalter werden während der Kondensation des Kieselsäureesters als Silylester in einem geringen prozentualen Anteil zugegeben und statistisch in die Nanopartikel einkondensiert. HELL *et al.* berichten von einfach funktionalisierten Diarylethen-Rhodamin-Konjugaten, die in Siliziumoxid-Nanopartikel eingeschlossen worden sind.<sup>[53]</sup> Die Partikel weisen eine photoschaltbare Fluoreszenz auf und sind durch die Bioverträglichkeit von Silizium auch für *in vivo* Experimente geeignet.

LI *et al.* gelang es Nanopartikel zu synthetisieren, die mit fluoreszierenden Spiropyranen „beladen“ sind. Diese Partikel konnten unter anderem auch für auflösungserhöhende Mikroskopieverfahren in Zellen eingesetzt werden. Die Partikel reicherten sich nach Injektion in die Zelle in einigen Zellorganellen an und erlaubten so eine nanometergenaue Auflösung dieser Zellbestandteile.<sup>[54]</sup>

### 3. ZIELSETZUNG

In dieser Arbeit sollen Untersuchungen zur Modifikation von Diarylethensystemen angestellt werden. Als Ausgangsverbindung dient das von FERINGA etablierte cyclopentenbasierende Diarylethen **18**, dessen Synthese bereits in 2.3 vorgestellt wurde. Hierbei sollen durch gezielte Funktionalisierung der Thiopheneinheiten photochrome Verbindungen synthetisiert werden, die maßgeschneiderte Eigenschaften für Anwendungsgebiete im Bereich der photoschaltbaren Fluoreszenz besitzen.

Es sollen neue Zugangswege zu photochromen Verbindungen geschaffen werden und bestehende Syntheserouten soweit modifiziert und optimiert werden, dass sie für eine selektive Modifikation der Photoschalter genutzt werden können.

Im Speziellen werden zunächst Möglichkeiten untersucht, Diarylethene so zu modifizieren, dass eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden in den sichtbaren Spektralbereich, optimalerweise in Bereiche mit  $\lambda \geq 400$  nm, erreicht wird. Das Hauptaugenmerk liegt bei diesen Arbeiten auf der Entwicklung von Photoschaltern, die bereits bei Einstrahlung von sichtbarem Licht eine Photoreaktion durchlaufen. Solche Systeme sind für eine spätere Anwendung in UV-sensiblen Systemen, wie lebenden Zellen, unabdingbar. Eine gezielte Erweiterung des konjugierten  $\pi$ -Systems ist eine effiziente Methode, um einen bathochromen Shift der Absorptionsbanden des Photochroms herbeizuführen. Dabei wurden drei verschiedene Zugangswege auf die Ansprüche der Verbindungen hin optimiert bzw. neu entwickelt:

- 1.) Suzuki-Kupplungen der Diarylethengrundeinheit mit verschiedenen Arylhalogeniden und weitere Verschiebung des Absorptionsmaximums unter Verwendung unterschiedlicher funktioneller Gruppen an der Aryleinheit (s. Abb. 3.1).

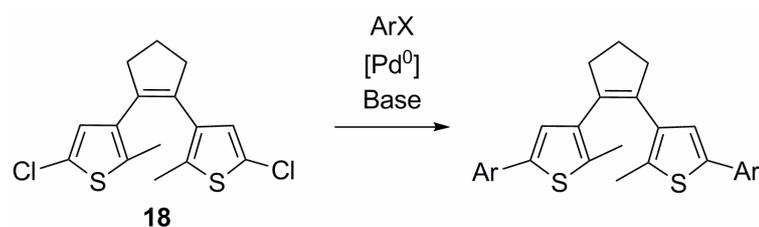


Abb. 3.1: Allgemeine Darstellung einer Suzuki-Kupplung am Diarylethen **18**.

- 2.) Wittig-Reaktionen durch Umsetzung eines Diarylethenaldehyd **25** mit zuvor synthetisierten Phosphoniumsalzen, die eine unterschiedliche Konjugationslänge und Funktionalisierung aufweisen. Hierbei wird unter anderem der Einfluss der Konjugationslänge auf die spektrale Verschiebung im UV/Vis-Spektrum untersucht (s. Abb. 3.2).

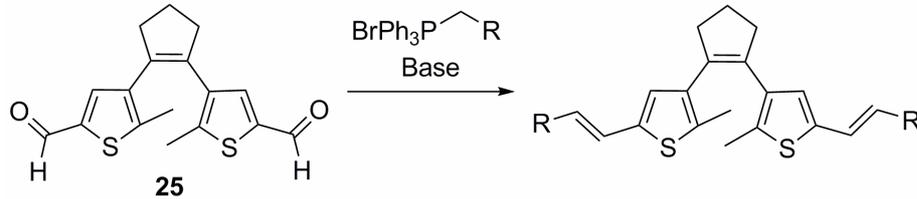


Abb. 3.2: Allgemeine Darstellung einer Wittig-Reaktion am Diarylethen **25**.

- 3.) Aldolreaktionen an einem Diarylethenaldehyd **25**, bei denen ebenfalls die Konjugationslänge der Diarylethengrundeinheit erweitert wird. Es soll eine Studie bezüglich des Einflusses verschiedener Funktionalitäten an den eingesetzten Acetylkomponenten durchgeführt werden (s. Abb. 3.3).

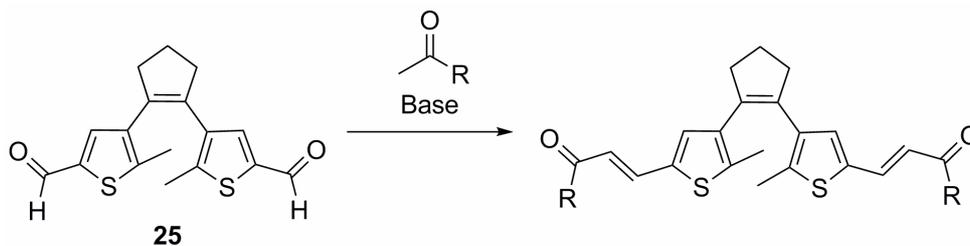


Abb. 3.3: Allgemeine Darstellung einer Aldolkondensation am Diarylethen **25**.

Die beschriebenen Routen werden zunächst für die Synthese symmetrischer Diarylethene verfolgt. In weiterführenden Experimenten sollen durch gezielte Einstellung der Reaktionsbedingungen Monofunktionalisierungen an den Kerneinheiten vorgenommen werden. Auch die Synthese von Diarylethenen mit zwei unterschiedlichen Funktionalitäten ist angestrebt.

Die entwickelten Diarylethene sollen auf ihre Tauglichkeit für Methoden zur Auflösungserhöhung von Fluoreszenzmikroskopie hin getestet werden. Dazu werden in Vorversuchen nicht kovalent verknüpfte Diarylethen-Farbstoff-Systeme verwendet, indem definierte Komponentenmischungen in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen auf die Effizienz des Fluoreszenzlöschprozesses untersucht werden. Anfänglich sollen dabei Systeme in Lösung betrachtet werden. In weiteren Studien sollen Schaltzyklen in Polymerfilme eingebetteter Komponentenmischungen durch Weitfeldmikroskopie auf Einzelmolekülebene betrachtet werden. Diese Arbeiten geschehen in Kooperation mit dem Arbeitskreis SAUER (Fakultät für Physik, *Laserphysik und Diagnostik*, Universität Bielefeld).

In weiterführenden Untersuchungen sollen die synthetisierten Photoschalter in rhodamin-funktionalisierte Siliziumoxid-Nanopartikel eingebracht werden. Das Schaltverhalten dieser Partikel und die damit verbundene Fluoreszenzlöschung der im Partikel befindlichen Farbstoffe soll ebenfalls mikroskopisch untersucht werden. Hauptaugenmerk soll hierbei auf die Darstellung von Partikeln gelegt werden, die keine kovalente Verknüpfung zwischen Schalter und Fluorophor aufweisen. Solche Systeme wurden in der Literatur bisher nicht untersucht. Die Arbeiten hierzu werden in Kooperation mit den Arbeitskreisen SAUER und LATTERINI (Fakultät für Chemie, Chemische *Reaktivitäten und Katalyse*, Universität Perugia, Italien) durchgeführt.

Im Anschluss an die Voruntersuchungen von Fluorophor/Farbstoff-Mischungen in Lösung können anhand der gewonnen Erkenntnisse neue Diarylethen/Farbstoff-Systeme entwickelt werden, bei denen eine kovalente Bindung zwischen Fluorophor und Schalter besteht.

Hierfür ist es nötig, geeignete funktionelle Gruppen in die photochromen Systeme einzubringen, ohne die photochromen Eigenschaften zu verschlechtern. Dadurch soll zum einen eine Anknüpfungsstelle für Fluoreszenzfarbstoffe geschaffen werden und zum anderen kann der Schalter durch geeignete Modifikationen an zu untersuchende Strukturen, wie Proteine oder Zellbestandteile, angebracht werden.

Die im Vorfeld entwickelten und optimierten Synthesemethoden sollen dahingehend auf ihre Toleranz gegenüber funktionalisierter Reaktions-Komponenten untersucht werden. Hierbei wird im Speziellen auf Carbonsäurefunktionen eingegangen, die sehr geeignet für das Anbringen eines Fluoreszenzfarbstoffes sind.

Carbonsäurefunktionalisierte,  $\pi$ -erweiterte Systeme können im Anschluss mit Fluoreszenzfarbstoffen versehen werden. Hierfür soll ein aminofunktionalisiertes Rhodamin B für eine Kupplung an die Diarylethene verwendet werden. Hauptziel hierbei ist die Synthese von photoschaltbaren Fluoreszenzfarbstoffen, die mit Licht einer Wellenlänge von  $\lambda \geq 400$  nm geschaltet werden können.

Die erhaltenen Photoschalter-Farbstoff-Konjugate sollen auf ihre Effizienz, sowie die Reversibilität des Fluoreszenzlöschungsprozesses bei Schaltung der Diarylethene hin untersucht werden, um eine potentielle Eignung der Konjugate für RESOLFT-Verfahren feststellen zu können. Diese Untersuchungen werden ebenfalls in Kooperation mit dem Arbeitskreis SAUER durchgeführt. Schaltprozesse der Konjugate sollen auch hier zum einen in Lösung und zum anderen in Polymerfilmen untersucht werden.

Messungen sollen dabei speziell zur Ermittlung von Schaltraten der An- bzw. Aus-Prozesse durchgeführt werden. Weiterhin sind Langzeitmessungen zur Untersuchung der thermischen bzw. der photochemischen Stabilität der Konjugate angestrebt.

## 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 4.1 Modifikation photochromer Diarylethene

Als Kerneinheit aller in dieser Arbeit beschriebenen Diarylethene wurde das erstmalig von FERINGA *et al.* dargestellte photochrome, cyclopenten-basierende System verwendet (s. Abb. 2.13). Die weiterführenden Modifikationen dieser Kerneinheit wurden ausgehend von der Dichloro-Verbindung **18** bzw. dem zweifach formylierten Diarylethen **25** durchgeführt, welches durch zweifache Lithierung des Chlorschalters **18** mit  $t$ BuLi bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in THF und anschließender Umsetzung mit DMF erhalten wurde (s. Abb. 4.1).<sup>[55]</sup>

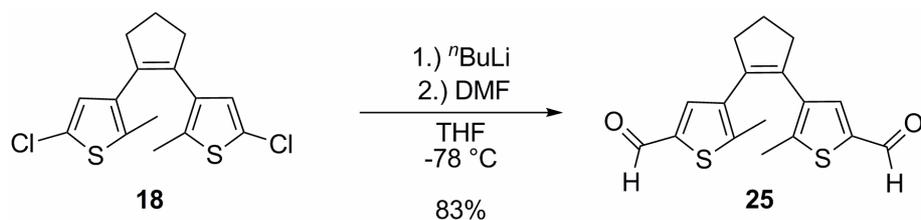


Abb. 4.1: Synthese eines Diformylphotoschalters **25** ausgehend von Verbindung **18**.

Verbindung **18** konnte mit Licht der Wellenlänge 300 nm oder weniger geschaltet werden. Hierbei trat eine Farbänderung der Lösung von farblos zu gelb auf. Jedoch besaß dieser Schalter keine hohe Photostabilität. So waren schon nach einer Bestrahlung für wenige Sekunden bei 254 nm die typischen Diarylethenbanden im UV/Vis-Spektrum nicht mehr zu erkennen. Stattdessen zeigte das UV/Vis-Spektrum einen nahezu exponentiellen Abfall der Messkurve beginnend bei etwa 200 nm (s. Abb. 4.2). Die bestrahlte Lösung wurde zwar gelb, aber dieser Prozess war nicht reversibel. Somit ist davon auszugehen, dass es unter diesen Bedingungen zu einer Zersetzung des Schalters **18** kommt.

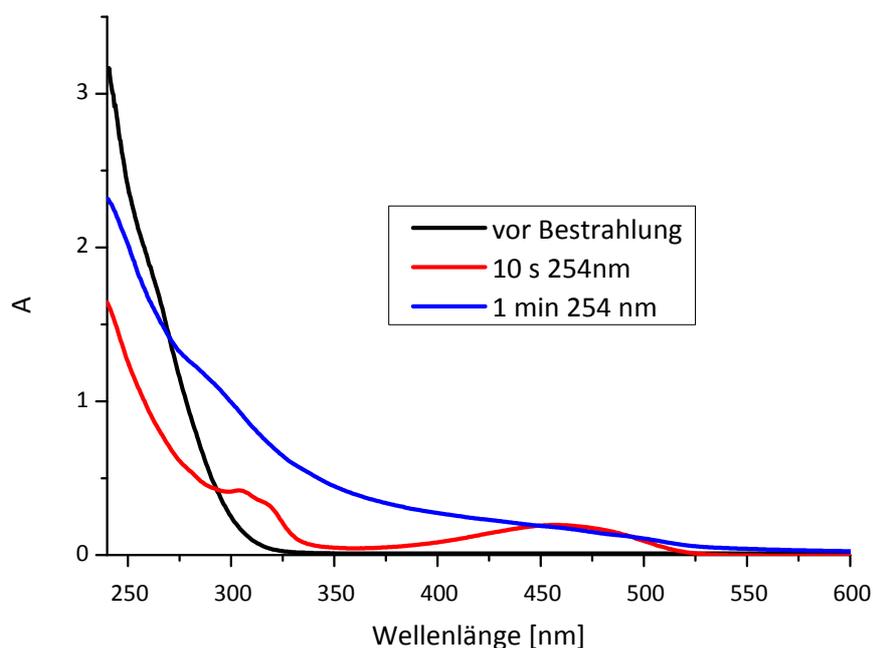


Abb. 4.2: UV/Vis-Spektren von **18** in Cyclohexan bei verschiedenen Bestrahlungszeiten. Eine irreversible Photoreaktion trat nach längerer Bestrahlungszeit auf (blaue Kurve).

Anders verhielt sich die Kerneinheit nach Substitution der Chloridfunktionalitäten. So wies z.B. die zweifach formylierte Verbindung **25** eine wesentlich höhere Photostabilität auf als die Dichloreinheit. Der Schaltzyklus dieses Diarylethens konnte sehr häufig durchlaufen werden, ohne dass Veränderungen zum Ausgangsspektrum erkennbar waren. Diese Beobachtung war auf alle hier beschriebenen Schalter übertragbar. Sobald Chlorsubstituenten an der Diaryletheneinheit vorhanden waren, sank die Photostabilität stark ab. Vermutlich war dieser Ermüdungseffekt auf die Entstehung von Chlorradikalen zurückzuführen, die eine irreversible Veränderung am Schalter bewirkten.

Weiterhin war nach der Substitution der Chloride durch Formylgruppen eine deutliche Verschiebung der Absorptionsbanden hin zu höheren Wellenlängen erkennbar. Eigene Messungen bestätigten die von FERINGA gemessene Verschiebung des Absorptionsmaximums von 33 nm in der offenen Form des Diarylethens **25** verglichen mit dem von **18**.<sup>[56]</sup> Somit zeigte sich, dass schon die Erweiterung des konjugierten Systems der Kerneinheit um nur eine weitere Doppelbindung eine signifikante bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden hervorrufen konnte.

### 4.1.1 Reaktionskontrolle bei Diarylethensynthesen

Viele der hier beschriebenen Synthesen und Verbindungen sind im Rahmen dieser Arbeit optimiert oder neu entwickelt worden. Ohne eine feststehende Reaktionszeit war eine präzise Kontrolle der Reaktion nötig, um zu erkennen, wann sie abgeschlossen war.

Hierzu wurden geringe Mengen der Reaktionslösung entnommen und einer Aufarbeitung im Mikromaßstab unterworfen. Gängige Methoden zur Kontrolle des erhaltenen Gemischs sind GC, MALDI oder DC. Im Falle der Diarylethene gab es einige Besonderheiten bei der Detektion der Zielverbindungen, die die Reaktionskontrolle erheblich vereinfachten.

Ein erstes Indiz dafür, dass eine Reaktion an den verwendeten Diarylethenen ablief, war durch Bestrahlung der Reaktionsprobe zu erhalten. Oftmals war nach dem Bestrahlen ein Farbumschlag der Lösung hin zu einer intensiven Färbung zu erkennen, die von der Ausgangsverbindung abwich. So zeigte zum Beispiel eine Lösung des Dichlorschalters **18** eine gelbe Färbung. Nach oben beschriebener Umsetzung mit  $t$ BuLi und DMF zeigte die Kontrolllösung hingegen eine blaue Färbung, die auf die Entstehung von **25** hindeutete. In Abbildung 4.3 sind verschiedene in DCM gelöste Diarylethene vor und nach einer Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 300 nm dargestellt.

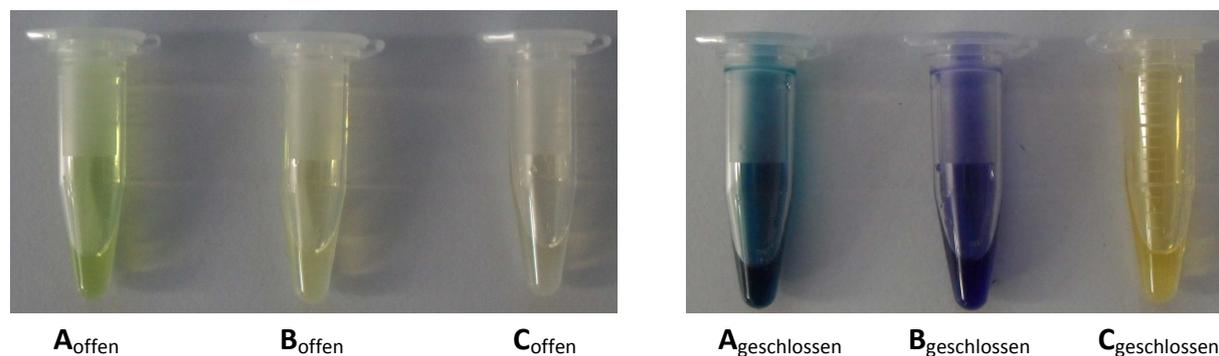


Abb. 4.3: Verschiedene Diarylethene (**A**, **B** und **C**) in DCM vor Bestrahlung (links) und nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 300 nm (rechts).

Weiterhin konnte der Reaktionsverlauf der meisten hier beschriebenen Synthesen von Diarylethenen sehr einfach durch Dünnschichtchromatographie verfolgt werden. Die durch das geeignete Laufmittel separierten Spots konnten auf der Kieselgeloberfläche der DC-Platte durch Bestrahlung unter einer UV-Lampe mit Licht der Wellenlänge 254 nm geschaltet werden. So verriet zumeist schon die Farbe der geschalteten Verbindungen auf der Platte, wie weit die Reaktion fortgeschritten ist. In dem oben beschriebenen Fall der Synthese von **25** konnte zu Beginn der Reaktion nach Bestrahlung der DC-Platte (aufgetragen wurde eine wässrig aufgearbeitete Reaktionsprobe) noch ein gelber Spot für den eingesetzten Dichlorschalter **18** bzw. sein dechloriertes Derivat erkannt werden. Im Laufe der Reaktion waren weitere Spots zu erkennen. Zunächst ein violetter, bei dem es sich um eine einfach

formylierte Verbindung handelt. Zuletzt konnte ein blauer Spot beobachtet werden, der das Produkt **25** anzeigt. Sobald weder gelbe noch violette Punkte zu sehen waren, wurde die Reaktion aufgearbeitet. Eine DC der verschiedenen in Abbildung 4.3 dargestellten Diarylethene ist in Abbildung 4.4 gezeigt.

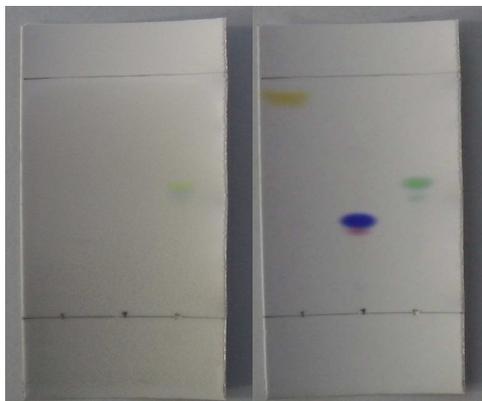


Abb. 4.4: Dünnschichtchromatogramm der verschiedenen Diarylethenen aus Abbildung 4.3 in offener (links) und geschlossener Form (rechts). Die Reihenfolge der Verbindungen ist von links nach rechts: **C**, **B**, **A** (s. Abb. 4.3).

Diese Methode wurde für alle unten beschriebenen Diarylethene zum Fortschritt des Reaktionsverlaufs herangezogen. Auch gab die Farbe der Spots einen ersten Hinweis auf die Größe der spektralen Verschiebung. Je weiter die Verbindung zum blauen Bereich des Spektrums hin verschoben war, desto höher war die Wahrscheinlichkeit, dass sie auch mit sichtbarem Licht zu schalten war. Teilweise färbten sich die Lösungen und DC-Platten sogar bei längerer Lagerung auf der Laborbank.

### 4.1.2 Modifikation von Diarylethenen mittels Suzuki-Kupplung

#### Bisheriger Kenntnisstand

Für die Verlängerung der  $\pi$ -Konjugation bei Diarylethenen um mehr als nur eine Doppelbindung eignet sich eine Übergangsmetallvermittelte C-C-Kupplung, bei der das bestehende  $\pi$ -System durch eine Aryleinheit erweitert wird und somit eine  $\pi$ -Konjugationserweiterung um drei Doppelbindungen erfährt.

Von Übergangsmetallvermittelten C-C-Kupplungen an Diarylethenen wurde in der Literatur schon zahlreich berichtet.<sup>[57,58,59]</sup> Die Ausgangsverbindung für diese Synthese – der Dichlorschalter **18** – eignet sich gut für eine Suzuki-Kupplung<sup>[60]</sup> und kann auch auf einfachem Wege in das noch leichter reagierende Diiodderivat überführt werden.<sup>[61]</sup>

1995 berichtete IRIE erstmalig über die Modifikation von Diarylethenen durch eine Negishi-Kupplung.<sup>[62]</sup> Hierbei fand die Kupplung allerdings zunächst an einer Vorstufe **26** statt. Das erhaltene Kupplungsprodukt **27** wurde nach einer Bromierung im folgenden Schritt in die Diaryletheneinheit **28** überführt (s. Abb. 4.5).

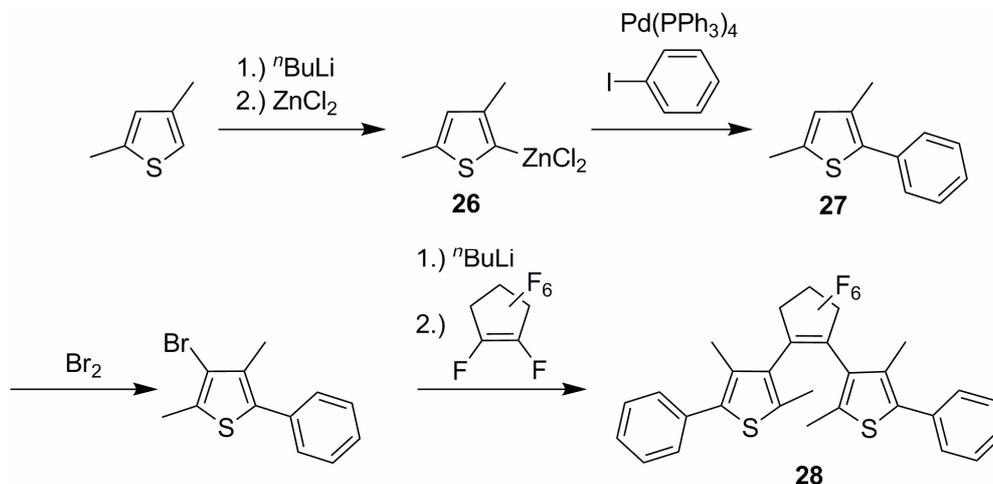
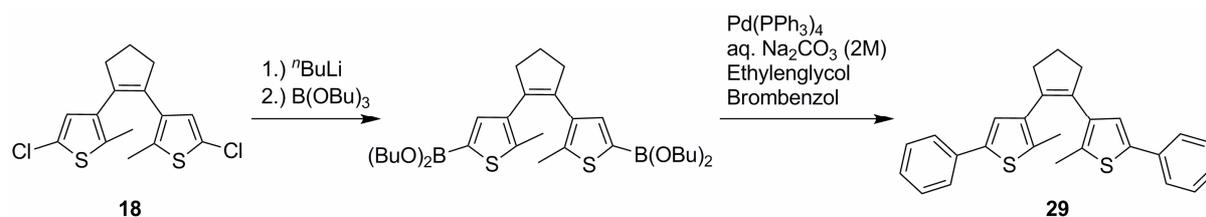


Abb. 4.5: Suzuki-Kupplung zu  $\pi$ -erweiterten Diarylethenen nach IRIE.

Durch die von FERINGA *et al.* etablierte Syntheseroute, die den Ringschluss von Diarylethenen durch McMurry-Kupplung beschrift<sup>[18,19]</sup>, war es auf einfachem Wege möglich Diarylethen zu synthetisieren, an denen Suzuki-Kupplungen direkt an der Kerneinheit der Schalter durchgeführt werden konnten. Hierzu beschrieben FERINGA *et al.* eine Vielzahl von Beispielen.<sup>[63]</sup> Die Kupplung von **18** mit Brombenzol ist in Abb. 4.6 exemplarisch dargestellt.

Abb. 4.6: Suzuki-Kupplung von Brombenzol an **18** nach FERINGA.

In den folgenden Jahren sind eine Reihe von ähnlichen Synthesen an Diarylethen veröffentlicht worden.<sup>[64,65]</sup> Hierbei reichen die Variationen der Substituenten von kleinen aromatischen Einheiten bis hin zu sterisch anspruchsvollen Terpyridylsubstituenten.<sup>[66]</sup>

### Eigene Studien

Für die Verlängerung des konjugierten Systems von Diarylethenen durch Suzuki-Kupplungen wurde in dieser Arbeit die von FERINGA beschriebene Syntheseroute verfolgt.<sup>[63]</sup> Hierbei konnten ausgehend von der Dichlorverbindung **18** verschiedene funktionalisierte Aromaten eingeführt werden. Der Vorteil dieser Syntheseroute ist die Möglichkeit, die Kupplungsreaktionen als Eintopfreaktionen durchzuführen. Auftretende Zwischenprodukte müssen nicht isoliert werden, sondern werden direkt durch sukzessive Zugabe der anderen Reaktanden weiter umgesetzt.

Bezüglich Änderungen der spektralen Eigenschaften der Diarylethenkerneinheit durch die Einführung aromatischer Reste berichteten FERINGA *et al.* über eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 36 nm verglichen mit der Dichlorgrundeinheit **18** bei Einführung von zwei unfunktionalisierten Phenyleinheiten, wie bei Verbindung **29** in Abbildung 4.6.<sup>[56]</sup> Eine Anregung des Schalters im sichtbaren Wellenlängenbereich konnte mit dieser Modifikation jedoch nicht ermöglicht werden, wohl aber eine weitere bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 9 nm verglichen zu dem zweifach formylierten Diarylethen **25**. Aus diesem Grund wurde zunächst der Einfluß verschiedener Substituenten an der Phenyleinheit auf die Absorptionsbanden des Diarylethensystems untersucht. Als erstes wurde der Einfluss von elektronenziehenden Substituenten betrachtet. Eine Nitrogruppe in *para*-Position zur Anknüpfungstelle (aus 1-Brom-4-nitrobenzol) wurde als elektronenziehende Gruppe gewählt.

Bei der von FERINGA entwickelten Syntheseroute findet zunächst durch  ${}^n\text{BuLi}$  ein zweifacher Halogen-Metall-Austausch am Dichlorschalter **18** statt. Die Lithierung wurde unter Luft- und Wasserausschluss bei Raumtemperatur in trockenem THF durchgeführt. Nach 30 min wurde Tributylborat ebenfalls bei Raumtemperatur zugegeben. Der entstehende Diarylethenboronsäureester wurde nicht aufgearbeitet oder isoliert, sondern die Reaktionsmischung

direkt zu den restlichen Komponenten der Kupplung (1-Brom-4-nitrobenzol, Tetrakis(triphenylphosphan)palladium, Natriumcarbonatlösung (2M in Wasser) und Ethylenglycol) gelöst in THF gegeben und die Mischung zum Rückfluss erhitzt. Nach vier Stunden war die Reaktion abgeschlossen. Die Mischung wurde wässrig aufgearbeitet und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer Mischung aus Cyclohexan und Ethylacetat 10:1 aufgereinigt, wobei die in Abbildung 4.7 dargestellte Verbindung **30** in 33%iger Ausbeute erhalten werden konnte.

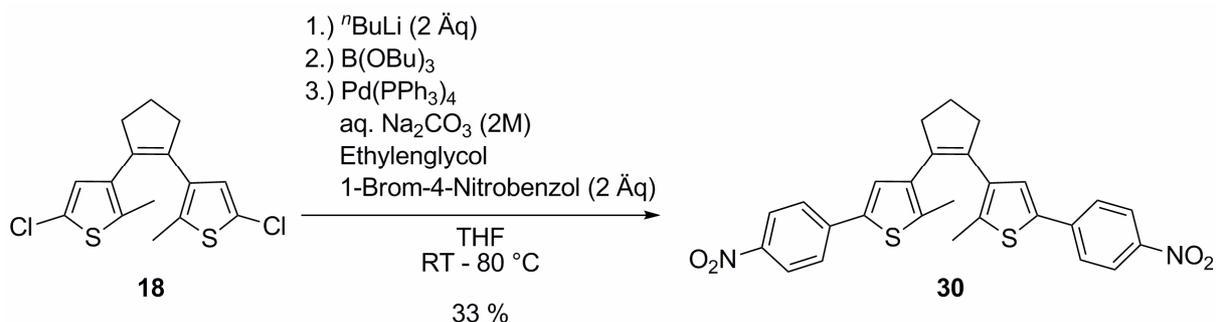


Abb. 4.7: Suzuki-Kupplung von **18** mit 1-Brom-4-nitrobenzol zu einem symmetrischen,  $\pi$ -erweiterten Diarylethen **30**.

Weiterhin war es möglich den Schalter aus einer Cyclohexan/Ethylacetat-Mischung (10:1) zu kristallisieren und eine Kristallstruktur der Verbindung zu erhalten (s. Abb. 4.8).

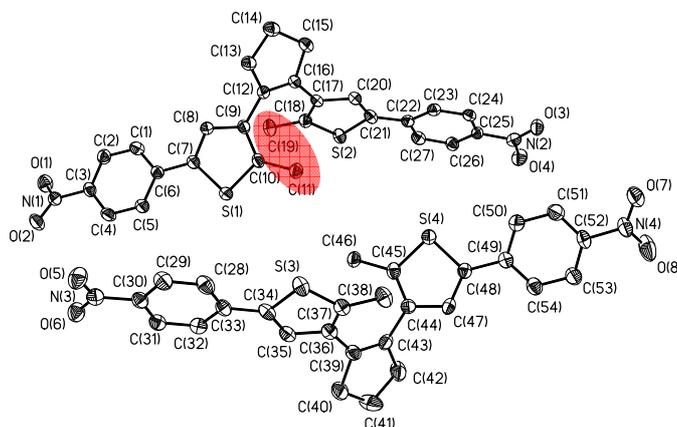


Abb. 4.8: Kristallstruktur von Verbindung **30**. Die farbige Markierung hebt die antiparallele Anordnung der Methylgruppen im Kristall hervor.

Aus der Kristallstruktur von **30** ist deutlich zu erkennen, dass das Molekül in der antiparallelen Konformation vorliegt. Die beiden Kohlenstoffatome C(11) und C(19) (rote Markierung in Abbildung 4.8) weisen dabei zu unterschiedlichen Seiten der C-C-Doppelbindungsebene. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich im Kristall die Thiophen- und Benzolringe, sowie auch die Sauerstoffe der

Nitrogruppen nahezu planar anordnen. Somit ist eine Konjugation unter diesen drei Einheiten gewährleistet. In der geschlossenen Form ist davon auszugehen, dass sich das Molekül zu einer komplett konjugierten nahezu planaren Einheit anordnet. Dieser Befund im Kristallverband kann auch auf eine Schaltung in Lösung übertragen werden, da nur bei einer planaren Anordnung die für die starke Rot-Verschiebung verantwortliche Konjugation ausgebildet werden kann. Bei einer Verdrehung des Systems wäre die Konjugation unterbrochen. Die für **30** gemessenen Daten sprechen jedoch für eine stark ausgedehnte Konjugation. So unterscheiden sich die photochemischen Eigenschaften von **30** stark von dem von FERINGA beschriebenen Diphenylsystem **29**, bei dem aufgrund der auftretenden bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden ebenfalls von einer planaren Anordnung der aromatischen Einheiten ausgegangen werden kann.<sup>[56]</sup> Das gemessene Absorptionsmaximum ( $\lambda_{\text{max}} = 369 \text{ nm}$ ) der offenen Form von **30** ist im Vergleich zu **29** um 89 nm bathochrom verschoben (Messungen in Acetonitril). Anhand von **30** konnte daher gezeigt werden, dass durch Modifikation von  $\pi$ -erweiterten Diarylethenen durch elektronenziehende, konjugationserweiternde Gruppen eine signifikante bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden erreicht werden kann.

Der erhaltene Photoschalter **30** kann mit sichtbarem Licht der Wellenlänge 420 nm in die geschlossene Form überführt werden. Die Verbindung lässt sich reversibel zwischen den beiden Zuständen schalten, wobei sich die zuvor leicht gelbe Lösung blau färbt. Ein Zurückschalten ist mit einer Wellenlänge von 590 nm möglich. In Abbildung 4.9 sind UV/Vis-Spektren von **30** bei verschiedenen Bestrahlungszeiten gezeigt. Dargestellt ist ein kompletter Schaltzyklus. Nach dem Schalten des Diarylethens **30** mit Licht der Wellenlänge 420 nm und darauffolgendem Einstrahlen von 590 nm ist das Endspektrum nahezu identisch mit dem Ausgangsspektrum. Dies spricht für ein hohes Maß an Photostabilität. Deutlich sind in den Spektren drei isosbestische Punkte (258, 324 und 400 nm) zu erkennen, die auch bei längeren Bestrahlungszeiten erhalten bleiben. Auch das zeigt an, dass die erhaltene Verbindung **30** sehr photostabil ist. Sollten Sekundärprozesse, wie etwa eine Zersetzung des Schalters auftreten, so würden die Absorptionskurven die isosbestischen Punkte nicht mehr durchlaufen.

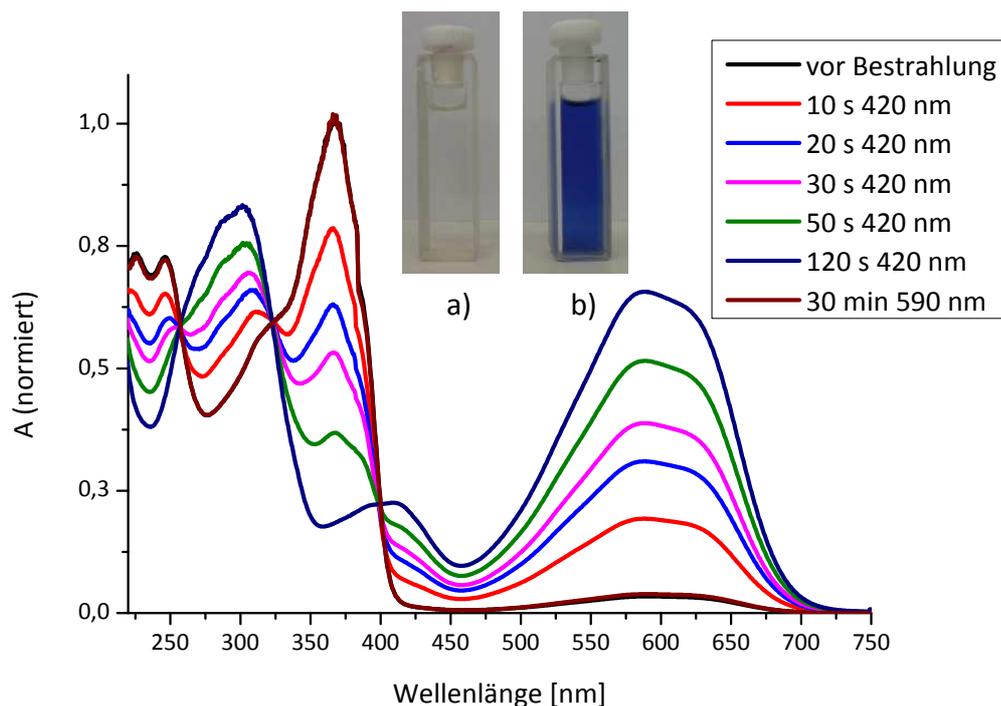


Abb. 4.9: UV/Vis-Spektren von **30** bei verschiedenen Bestrahlungszeiten in Cyclohexan, sowie Farbumschlag der bestrahlten Lösung in Küvetten (a) vor Bestrahlung, b) nach 120 s bei 420 nm).

Das Schließen des Photoschalters verlief auch bei vergleichbarer Bestrahlungsleistung wesentlich schneller als die Ringöffnung. Diese Tatsache war auf alle in dieser Arbeit vorgestellten Diarylethen übertragbar. Die benötigte Bestrahlungsdauer für den Ringschluss betrug meist nur einige Sekunden bis keine Änderung mehr im UV/Vis-Spektrum auftrat. Für die vollständige Rückreaktion wurden mehrere Minuten benötigt. Eine Quantifizierung der Schaltgeschwindigkeit wird in Kapitel 4.2.4 durchgeführt.

Die Einführung einer Nitrophenyleinheit legt also den Grundstein für die Synthese weiterer mit sichtbarem Licht schaltbarer Diarylethene. In weiteren Versuchen wurde die Möglichkeit untersucht neben der Nitrophenyleinheit auch andere Funktionalitäten in das System einzuführen, aber gleichzeitig die bathochrome Verschiebung zu erhalten.

Mit der oben beschriebenen Synthesemethode (s. Abb 4.7) wurde versucht ein gemischtes Diarylethen zu synthetisieren, bei dem zwei unterschiedlich funktionalisierte Phenyleinheiten an die Zentraleinheit gekuppelt wurden. Hierzu wurde im abschließenden Schritt der Kupplung die Borsäureester-Lösung zu einer Katalysator-Mischung gegeben, die 1-Brom-4-nitrobenzol und 4-Iodbenzonitril im Verhältnis 1:1 enthielt (s. Abb. 4.10). Auch hier war die Reaktion nach etwa

4 Stunden beendet. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte die angestrebte Verbindung **31** lediglich in 3%iger Ausbeute erhalten werden, da die statistisch in der Reaktion entstandenen Produkte (**31**, die Dinitroverbindung **30** und mit hoher Wahrscheinlichkeit ein zweifaches Nitril) nur schwer voneinander zu trennen waren. Aus dieser Reaktion konnte ebenfalls der Dinitroschalter **30** isoliert werden. Eine Isolierung der potentiell möglichen Dinitrilverbindung gelang jedoch nicht.

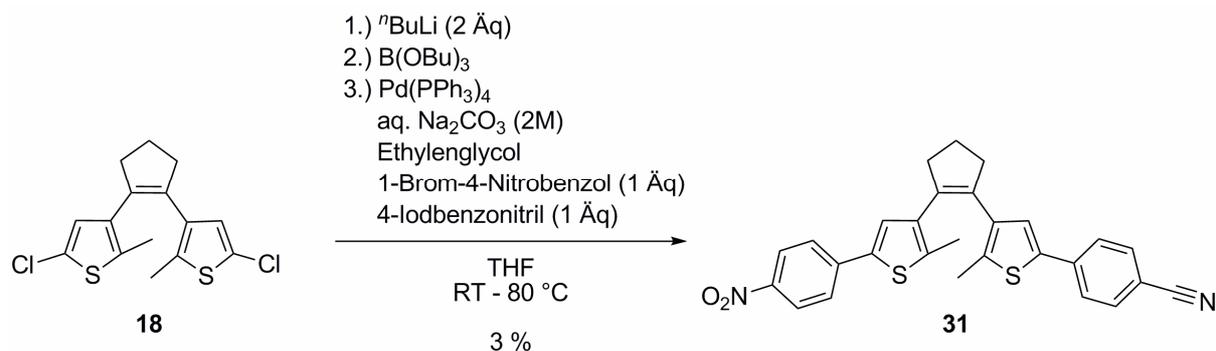


Abb. 4.10: Synthese eines unsymmetrisch funktionalisierten Diarylethens **31** durch Suzuki-Kupplung von **18** mit einem Gemisch aus 1-Brom-4-nitrobenzol und 4-Iodbenzonitril.

Der erhaltene unsymmetrische Schalter wies ebenfalls ein verglichen mit **18** weit bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum bei 334 nm auf und konnte ebenfalls mit einer Wellenlänge von 420 nm in die geschlossene Form überführt werden. Auch dieser Prozess war reversibel und ließ sich mit einer Wellenlänge von 590 nm umkehren. Bei dieser Verbindung lag ein isosbestischer Punkt bei 395 nm vor, der von allen Absorptionskurven auch nach längerer Bestrahlungszeit durchlaufen wurde (s. Abb. 4.11).

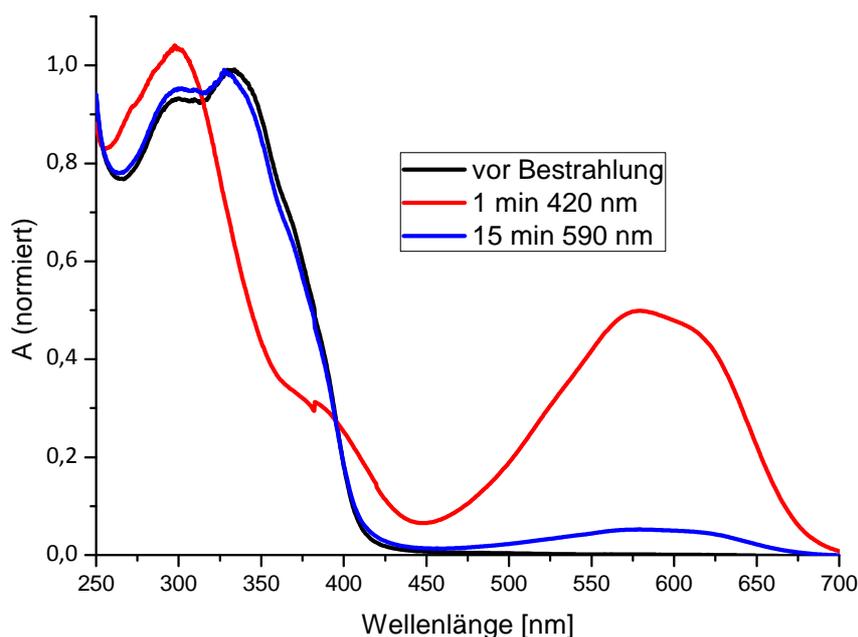


Abb. 4.11: UV/Vis-Absorptionsspektren von Verbindung **31** in Cyclohexan bei verschiedenen Bestrahlungszeiten.

Die Absorptionsbande der geschlossenen Form zwischen 250 und 400 nm war in diesem Fall verglichen mit **30** leicht verbreitert und wies eine Schulter auf, da sich die Bande anteilig aus der Bande, die durch die Thiophen-Nitrophenyl-Einheit hervorgerufen wurde, und der durch die Thiophen-Benzonitril-Einheit resultierende Bande zusammensetzt.

### **Zusammenfassung der Suzuki-Route**

Die hier beschriebene Route baut auf den von FERINGA *et al.* beschriebenen Synthesen auf und verlief in nur mäßigen Ausbeuten. Allerdings wurden zwei Diarylethene **30** und **31** erhalten, die eine starke Verschiebung ihrer Absorptionsbanden in den sichtbaren Wellenlängenbereich aufwiesen. Somit ist es gelungen Diarylethene zu entwickeln, die mit sichtbarem Licht schaltbar sind.

Weiterhin gelang im Falle von **31** die Synthese eines unsymmetrisch modifizierten Diarylethens, dessen Nitrilgruppe potentiell nach Reduktion zum Amin für eine Anknüpfung an Fluoreszenzfarbstoffe geeignet wäre.

Durch Suzuki-Kupplung geeigneter Halogenaryle an Diarylethene können somit große bathochrome Verschiebungen der Diarylethenbanden im Absorptionsspektrum hervorgerufen werden. Allerdings ist während der Synthese unter absolutem Luftausschluss zu arbeiten, was mit experimentellem

Aufwand und der nötigen Laborausstattung einhergeht. Weiterhin ist der verwendete Katalysator auf Palladiumbasis teuer und empfindlich, was eine Lagerung erschwert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Zugänge zu  $\pi$ -erweiterten Diarylethenen entwickelt, die auf einfachen Reaktionsbedingungen und einfach zu synthetisierenden oder günstig erhältlichen Verbindungen beruhen.

### 4.1.3 Modifikation von Diarylethenen mittels Wittig-Reaktion

#### Bisheriger Kenntnisstand

Mittels Wittig-Reaktionen<sup>[67]</sup> kann das konjugierte  $\pi$ -System der Diarylethen-Grundeinheit durch Einführung von zusätzlichen Doppelbindungen erweitert werden. Dies führt wie auch die Modifikationen in 4.1.2 zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum.

Auf dem Gebiet der Modifikation von thiophenbasierenden Diarylethenen durch Wittig-Reaktionen sind nur wenige Beispiele bekannt. Eins der ersten Beispiele wurde von LEHN *et al.* im Jahre 1995 veröffentlicht.<sup>[68]</sup> Hierbei wurde der Einfluss von push-pull-Wechselwirkungen der eingeführten Substituenten auf die Absorptionseigenschaften der Schalter untersucht. Die von LEHN dargestellten Verbindungen konnten in einem Zweiphasensystem aus Wasser und DCM in Ausbeuten zwischen 21 und 32% erhalten werden. Eines der synthetisierten Systeme ist in Abbildung 4.12 dargestellt.

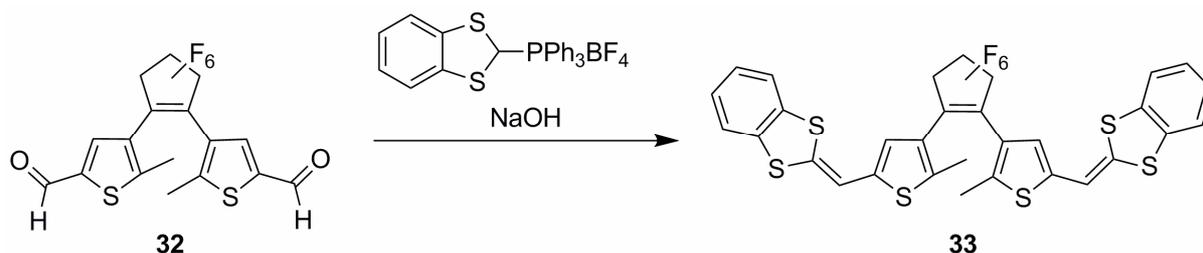


Abb. 4.12: Durch eine Wittig-Reaktion an einem zweifach formylierten Diarylethen **32** erhaltener Photoschalter **33** mit erweiterter Konjugation nach LEHN.

Weitere Funktionalisierungen von Diarylethenen durch Wittig-Reaktionen wurden in den folgenden Jahren durchgeführt. KRYSCHI *et al.* beschäftigten sich mit dem Einfluss sterisch anspruchsvoller Substituenten auf die Cyclisierungsreaktion.<sup>[69]</sup> LIU *et al.* und GUO *et al.* erweiterten ihre Systeme durch Liganden, die für die Komplexierung von Übergangsmetallen genutzt werden konnten.<sup>[70,71]</sup> Alle auf diesem Wege synthetisierten Photoschalter wurden ausgehend von den jeweiligen (fluoriert oder nicht fluoriert) Photoschalteraldehyden **32** und **25** erhalten.

Teile der hier vorgestellten Arbeiten zu durch Wittig-Reaktionen erhaltener konjugationserweiterter Diarylethene wurden bereits veröffentlicht.<sup>[72]</sup>

**Eigene Studien**

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Wittig-Reaktion dazu genutzt die angestrebte Verschiebung der Schalterabsorptionsbanden in den sichtbaren Wellenlängenbereich zu ermöglichen. Weiterhin sind die Reaktionsbedingungen einer Wittig-Reaktion wesentlich milder als zum Beispiel die Suzuki-Kupplungen, so dass die Einführung verschiedener funktioneller Gruppen für eine spätere Anknüpfung der Photoschalter an Farbstoffe angestrebt werden konnte.

Durch Verwendung von Phosphoniumsalzen mit unterschiedlicher Konjugationslänge konnte der Einfluss der Länge des  $\pi$ -Systems auf die Verschiebung der Spektralbanden untersucht werden. Die Phosphoniumsalze wurden aus den korrespondierenden Bromiden durch Erhitzen in Gegenwart von Triphenylphosphin in Toluol und anschließendem Absaugen der ausfallenden Salze synthetisiert. Die Ausbeuten hierbei lagen üblicherweise über 90% und fielen teilweise quantitativ aus. Ein Schema der in dieser Arbeit verwendeten Phosphoniumsalze **34**, **35** und **36** ist in Abbildung 4.13 gezeigt. Die Verbindungen **35** und **36** wurden während dieser Arbeit synthetisiert, Verbindung **34** ist kommerziell erhältlich.<sup>[73]</sup>

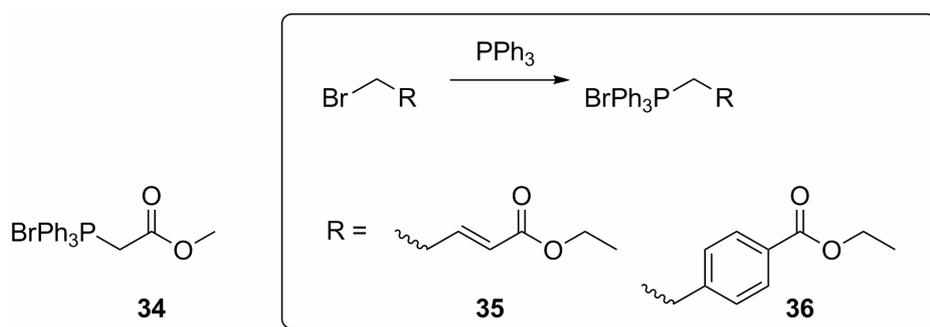


Abb. 4.13: Für Wittig-Reaktionen an Diarylethenen genutzte Phosphoniumsalze **34-36** und Synthese der Phosphoniumsalze **35** und **36** aus den entsprechenden Bromverbindungen und Triphenylphosphin.

Die Synthese der Schalter durch Wittig-Reaktionen wurde angelehnt an die von Guo *et al.* beschriebene Synthesevorschrift.<sup>[71]</sup>

Die Umsetzung der Phosphoniumsalze **34-36** mit dem Dialdehyd **25** erfolgte in allen Fällen in DCM bei Raumtemperatur. Alle Komponenten wurden als Feststoffe vorgelegt. Ein Entgasen der Verbindungen oder der Lösungsmittel war nicht nötig. Die eigentliche reaktive Spezies, das Ylen, wird hierbei durch Zugabe von Kaliumtertbutylat als Base *in situ* erzeugt. Die Reaktionen lassen sich wie auch in 4.1.1 beschrieben sehr einfach durch Dünnschichtchromatographie verfolgen. Neue Verbindungen lassen sich sofort durch einen Farbumschlag der Spots auf der DC-Folie nach Bestrahlung mit UV-Licht detektieren.

Die Reaktionszeit bei den durchgeführten Wittig-Reaktionen lag zwischen 12 und 24 h bei RT. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Ansätze wässrig aufgearbeitet und säulenchromatographisch die gewünschten Diarylethene **37-39** isoliert (s. Abb.4.14).

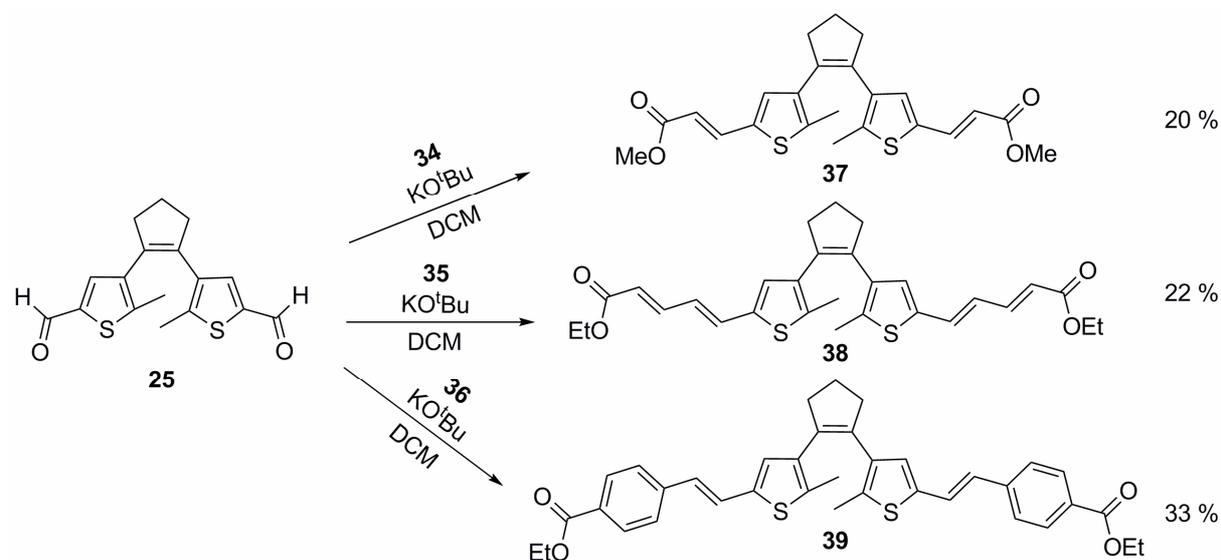


Abb. 4.14: Synthese der  $\pi$ -erweiterten Diarylethene **37-39** durch Umsetzung von **25** mit den Phosphoniumsalzen **34-36** und  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in DCM.

Die hier beschriebene Methode führte auf einfachem Wege zu Diarylethenen mit erweiterten  $\pi$ -Systemen. Bei dieser Syntheseroute wurden in mehreren Fällen bis zu drei Isomere gebildet. Für die im Folgenden verwendete Bezeichnung dieser Isomere wurden die Konfigurationen an den durch die Wittig-Reaktion gebildeten Doppelbindungen betrachtet. So kam es zur Ausbildung von *E-E*-, *E-Z*- und *Z-Z*-Isomeren (s. Abb. 4.15).

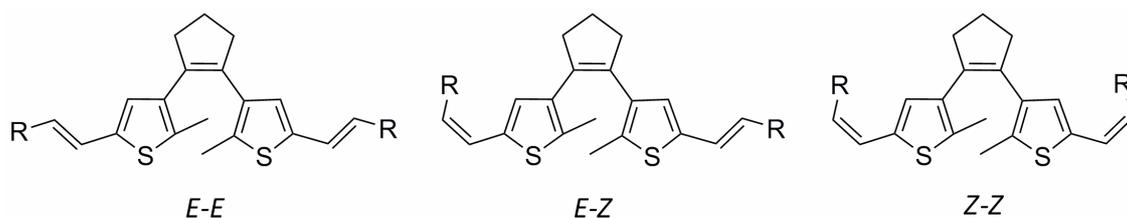


Abb. 4.15: Mögliche Isomere bei den durchgeführten Wittig-Reaktionen.

Diese Isomere ließen sich über chromatographische Methoden nur schwer trennen, sind aber im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch die Kopplungskonstante der Doppelbindungen leicht zu identifizieren (s. Abb. 4.16). Kopplungskonstanten für eine *E*-konfigurierte Doppelbindung liegen bei etwa 15-16 Hz, die für eine *Z*-Konfiguration bei etwa 11-12 Hz.<sup>[72,74]</sup>

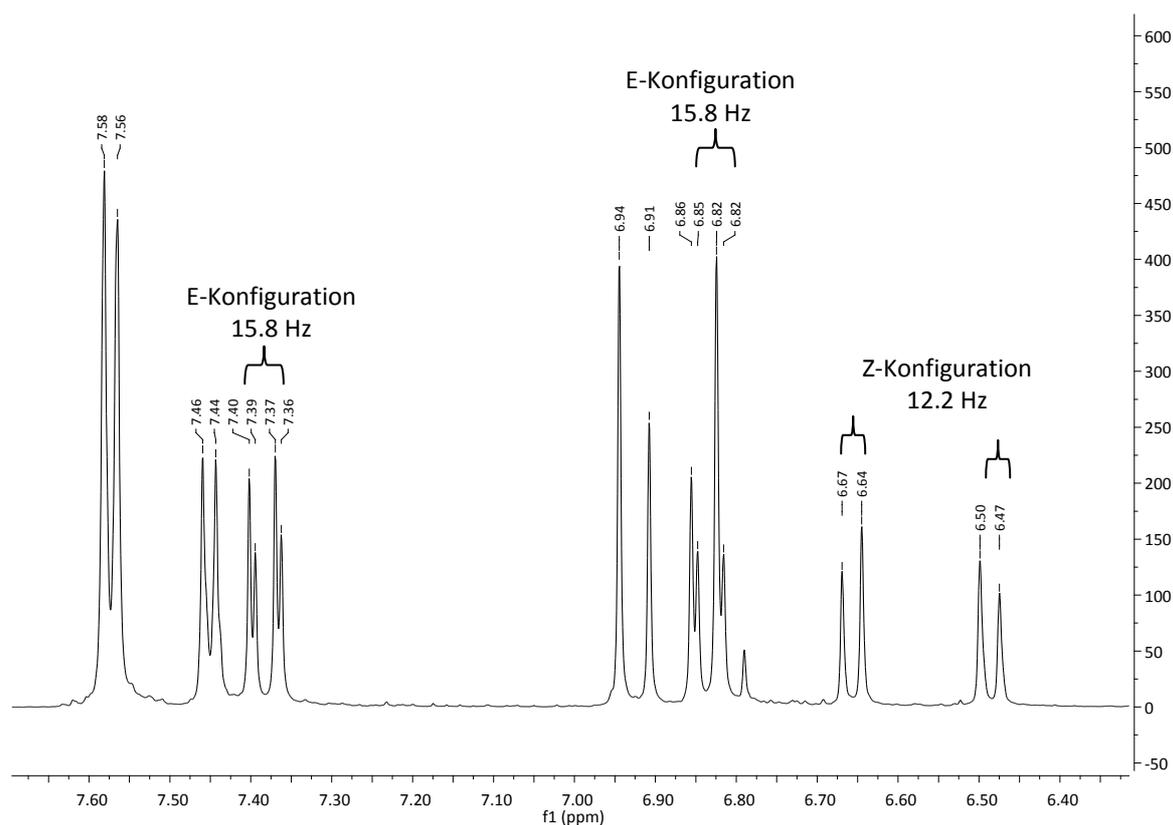


Abb. 4.16:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **39** in *E-Z*-Konfiguration (Messung in  $\text{CDCl}_3$ ).

Verbindung **37** konnte auf dieser Syntheseroute als reines *E-E*-Isomer mit 20% Ausbeute isoliert werden. Weiteres Produkt lag als Isomerengemisch aller drei möglichen Isomere vor.

Im Falle der Verbindung **38** bleibt die *E*-Konfiguration des eingesetzten Phosphoniumsalzes **35** erhalten. Es kam aber zur Ausbildung der drei erwarteten Isomere (*E-E-E-E*, *E-Z-E-E* und *E-Z-Z-E* (Konfigurationen der Doppelbindungen werden hierbei von links nach rechts beschrieben)). Es gelang durch Säulenchromatographie das *E-Z-E-E*-Isomer in 22%iger Ausbeute zu isolieren.

Auch für **39** konnte das Produkt zu einem Großteil nur als Isomerengemisch erhalten werden. Säulenchromatographisch konnte das reine *E-E*-Isomer in 33%iger Ausbeute isoliert werden.

Zur Optimierung der Syntheseroute wurde versucht, anstatt von Phosphoniumsalze als Vorstufe direkt die jeweiligen Ylene zu verwenden. So wurde der Dialdehydschalter **25** mit kommerziell erhältlichen Triphenylphosphoranylidenssäureethylester (**40**) in einem THF/Wasser-Gemisch umgesetzt. Die Reaktion verlief innerhalb von einer Stunde fast vollständig ab und das verlängerte Diarylethen **41** konnte durch Filtration über Kieselgel mit einer Lösungsmittelmischung aus Cyclohexan und Ethylacetat (4:1) in 97%iger Ausbeute isoliert werden. Bei dem erhaltenen Produkt handelt es sich ausschließlich um das *E-E*-Isomer. Dies stellt eine extreme Verbesserung zu der Synthese der vergleichbaren Verbindung **37** dar. Es konnten sowohl die Ausbeute erhöht als auch die Stereoselektivität verbessert werden. Über ähnliche stereoselektive und unter hohen Ausbeuten

verlaufende Synthesen berichteten auch Bergdahl *et al.*, die vergleichbare Reaktionen an aromatischen Aldehyden durchführten.<sup>[75]</sup>

Ebenfalls konnten gute Ergebnisse bei der Umsetzung des Dialdehyds **25** mit einem weiteren Ylen, 1-Triphenylphosphoranylidenpropan-2-on (**42**), erzielt werden. Hierbei wurden die beiden Verbindungen in Toluol fünf Stunden refluxiert. Das entstandene Diarylethen **43** konnte nach Filtration über Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) in einer Ausbeute von 90% erhalten werden. Auch hier ist im <sup>1</sup>H-NMR nur das *E-E*-Isomer zu erkennen.

Somit stellt die Verwendung von Ylenen an Stelle der Phosphoniumsalzvorstufe in einigen Fällen eine starke Verbesserung zu der bisherigen Route dar. Ein Syntheschema der beiden Reaktionen mit den Ylenen **40** und **42** ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

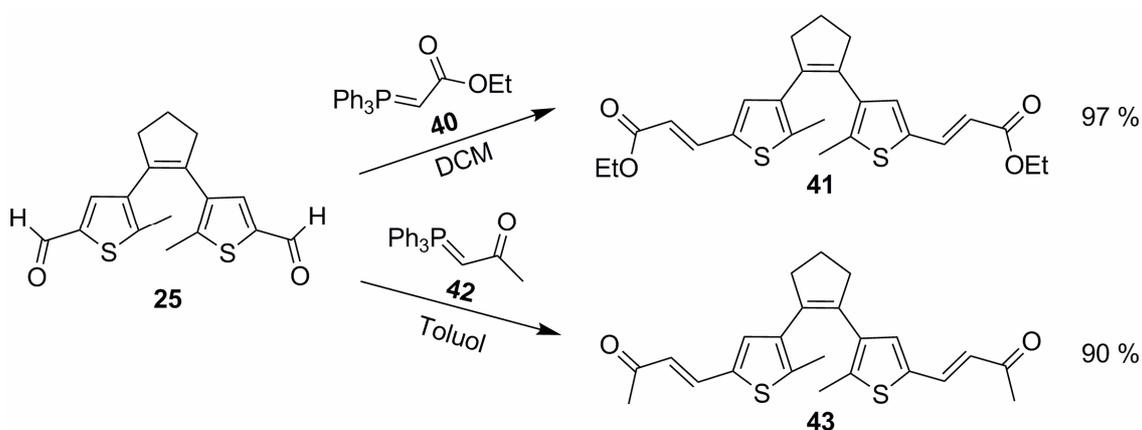


Abb. 4.17: Alternative Syntheseroute für konjugationserweiterte Diarylethene durch Umsetzung von **25** mit den Ylenen **40** und **42** zu **41** und **43**.

Alle durch eine Wittig-Reaktion synthetisierten Diarylethene mit verlängertem  $\pi$ -konjugiertem System ließen sich mit einer Wellenlänge von 350 nm oder weniger in die geschlossene Form überführen. Verbindungen **38** und **39** konnten sogar mit einer Wellenlänge von 420 nm geschaltet werden. Eine Zusammenstellung der erforderlichen Schaltwellenlänge, sowie Absorptionsmaxima der offenen und der geschlossenen Form sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Absorptionsmaxima in offener und geschlossener Form und mögliche Bestrahlungswellenlängen der durch Wittig-Reaktionen erhaltenen Verbindungen **37-39**, **41** und **43**. Zum Vergleich der Absorptionseigenschaften ist die zweifach formylierte Diarylethenverbindung **25** mit aufgeführt.

Verbindung	offen $\lambda_{\max}$ [nm]	Bestrahlungswellenlänge $\lambda$ [nm]	geschlossen $\lambda_{\max}$ [nm]
<b>25</b>	272	300	587
<b>37</b>	300, 343	350	598
<b>38</b>	363	420	635
<b>39</b>	363	420	611
<b>41</b>	298, 339	350	594
<b>43</b>	307, 352	420	614

Um eine mögliche Nebenreaktion durch *E-Z*-Isomerisierung der neu eingeführten Doppelbindungen während der Bestrahlung auszuschließen, wurde das Verhalten der Schalter bei längerer Bestrahlung mit der Schaltwellenlänge untersucht, da eine Isomerisierung der Doppelbindung ebenfalls photochemisch induziert werden kann. Zu diesem Zweck wurde eine NMR-Probe der Verbindungen mehrere Minuten mit Licht der Wellenlänge 350 nm bestrahlt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden die Kopplungskonstanten der Doppelbindungsprotonen sowohl in der offenen, als auch in der geschlossenen Form bestimmt. Dabei konnte auch bei längerer Bestrahlungszeit keine Änderung der Konfiguration festgestellt werden und somit eine *E-Z*-Isomerisierung für die erhaltenen Systeme ausgeschlossen werden.

Auch bei exemplarischer Aufnahme von UV/Vis-Spektren der Verbindung **37** in DCM nach sukzessiver Bestrahlung mit 350 nm Licht konnte keine irreversible Änderung in den Spektren beobachtet werden, die auf einen sekundären Prozess bei der Bestrahlung, wie etwa eine *E-Z*-Isomerisierung, zurückzuführen wäre. In dem Spektrum von **37** ist ein klar definierter isosbestischer Punkt bei 369 nm zu erkennen, der sich bei längerer Einstrahlung nicht verschiebt, wie es beim Auftreten eines Sekundärprozesses der Fall sein würde (s. Abb. 4.18).

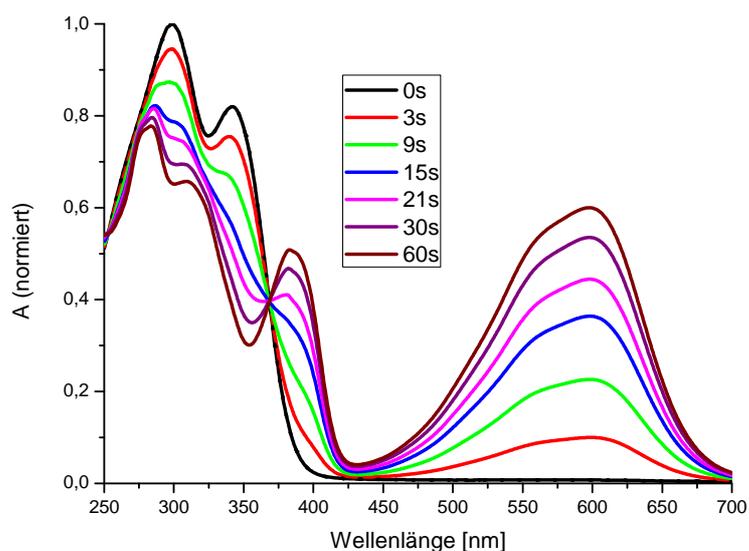


Abb. 4.18: UV/Vis-Spektren von **37** in DCM bei verschiedenen Bestrahlungszeiten mit Licht der Wellenlänge 350 nm.

Der Einfluss der  $\pi$ -Konjugationslänge auf die spektralen Eigenschaften der Schalter ist bei den synthetisierten Verbindungen deutlich zu erkennen. Hierbei ist ausgehend von dem Dialdehydschalter **25** durch sukzessive Erweiterung der Konjugation um jeweils eine Doppelbindung zu Verbindung **37** bzw. zu Verbindung **39** eine bathochrome Verschiebung von 28 bzw. 91 nm in der offenen Form der Schalter zu beobachten. Diese Verschiebungen sind in Abbildung 4.19 graphisch dargestellt.

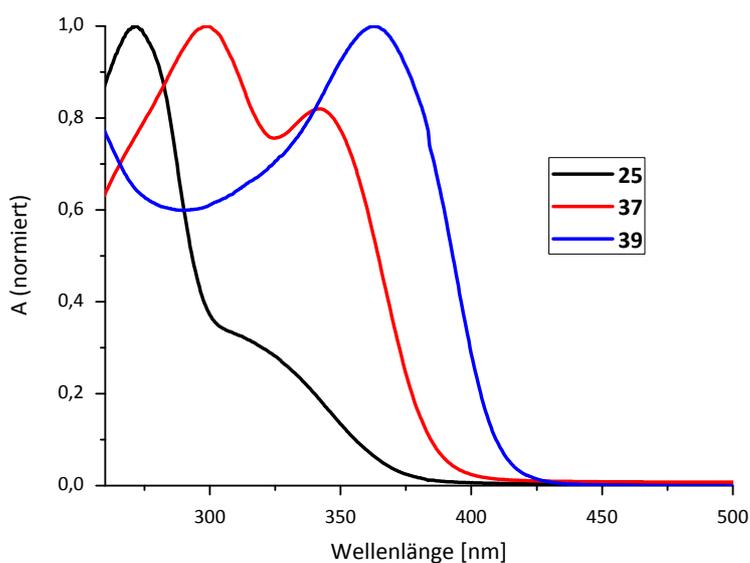


Abb. 4.19: UV/Vis-Spektren ausgewählter Diarylethene in DCM vor Bestrahlung.

Die auftretenden Verschiebungen der Absorptionsbanden in der geschlossenen Form sind im Gegensatz zur offenen Form weniger ausgeprägt. So wiesen die Verbindungen verglichen mit **25** lediglich eine Verschiebung von 11 (**37**) bzw. 34 nm (**39**) auf. Die graphische Darstellung der UV/Vis-Spektren dieser ausgewählten Verbindungen nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 350 nm ist in Abbildung 4.20 gezeigt.

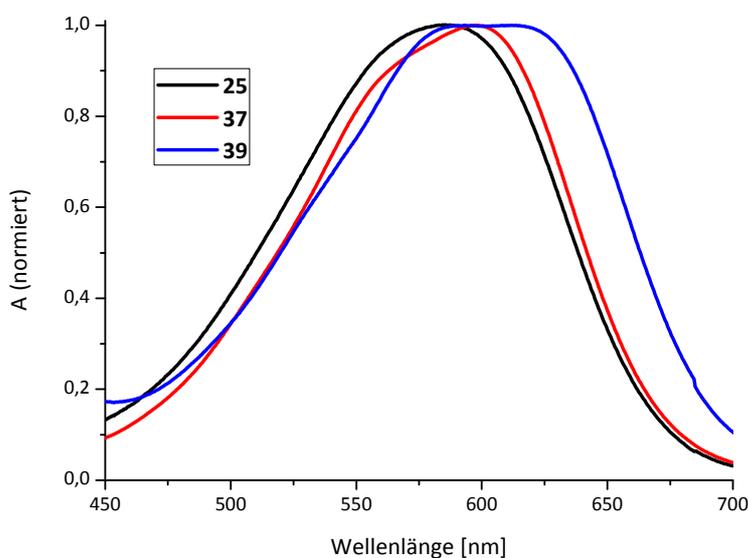


Abb. 4.20: UV/Vis-Spektren ausgewählter Verbindungen in DCM nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 350 nm.

### Zusammenfassung der Wittig-Route

Durch Wittig-Reaktionen ausgehend von der von FERINGA *et al.* vorgestellten Dialdehydverbindung **25** konnten eine Reihe von Diarylethenen synthetisiert werden. Alle diese Verbindungen sind photochrom und weisen Absorptionsbanden in der Nähe des sichtbaren Wellenlängenbereichs auf. Bei zwei der Verbindungen (**38** und **39**) konnte sogar durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 420 nm die gewünschte Photocyclisierung initiiert werden. Die Verbindungen sind stabil gegenüber längeren Bestrahlungszeiten und zeigen keine auftretenden Sekundärreaktionen wie *cis-trans*-Isomerisierungen.

Bei der Synthese erhaltene Isomerenmischungen konnten teilweise in die einzelnen Doppelbindungsisomere aufgetrennt werden und diese  $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch charakterisiert werden. Durch Optimierung der Syntheseroute konnte unter Verwendung von zwei Ylenen **40** und **42** anstelle von Phosphoniumsalzen stereoselektiv nur ein Isomer der konjugationsverlängerten Schalter (**41** und **43**) in hohen Ausbeuten erhalten werden.

Weiterhin konnten esterfunktionalisierte Diarylethene (**37-39** und **41**) dargestellt werden, die durch Verseifung auf einfachem Wege in die entsprechenden Säuren überführt wurden. Diese Säuren konnten für Anknüpfungen an Fluoreszenzfarbstoffe genutzt und auf ihre Effizienz zur Fluoreszenzlöschung hin untersucht werden (s. Kapitel 4.2.4).

#### **4.1.4 Modifikation von Diarylethenen mittels Aldolkondensation**

##### ***Bisheriger Kenntnisstand***

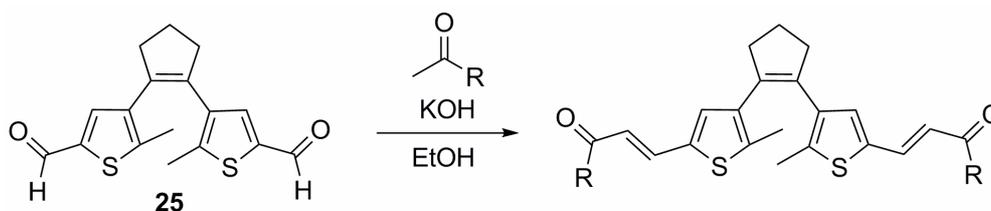
Die Aldolreaktion gehört schon seit weit über 100 Jahren zum Standardrepertoire des organischen Chemikers und wurde 1872 zeitgleich von WURTZ und BORODIN entdeckt.<sup>[76]</sup> Völlig neuartig ist allerdings die Anwendung dieser gut etablierten Reaktion auf den Bereich der Diarylethene. Die hier beschriebene Synthese der durch Aldolkondensation erhaltenen Schalter, sowie ihre spektroskopischen Eigenschaften konnten bereits veröffentlicht werden.<sup>[74]</sup>

##### ***Eigene Forschung***

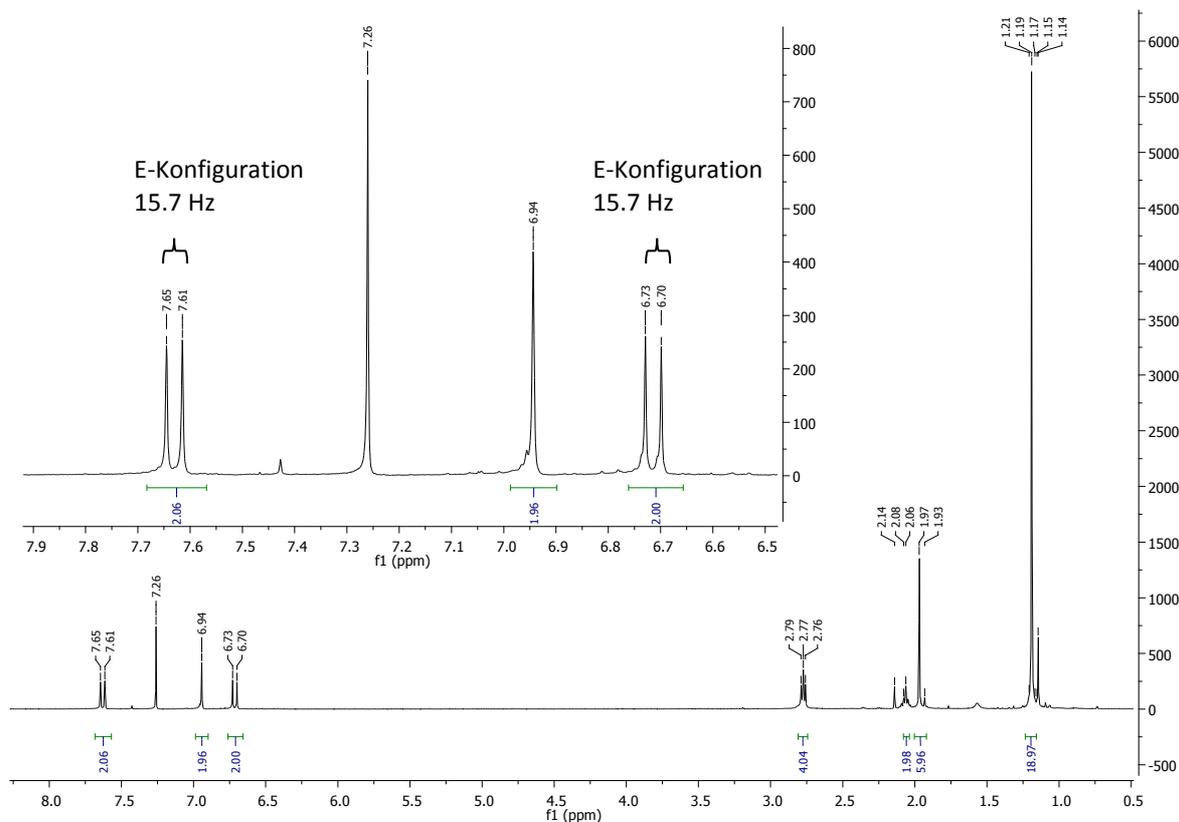
Durch Aldolkondensationen von Acetylkomponenten an die zweifach formylierte Verbindung **25** konnte, wie auch schon bei der Wittig-Reaktion, Doppelbindungen in die Diaryletheneinheiten eingeführt werden, wobei  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone (Chalcone) gebildet wurden. Alle durchgeführten Reaktionen konnten nach einem zuvor entwickelten Syntheschema durchgeführt werden.

Für die Synthese wurde der Dialdehydschalter **25** in Ethanol zusammen mit der jeweiligen Acetylkomponente und KOH gelöst. Nach jeweils einer Stunde wurde eine DC des Reaktionsgemisches angefertigt. Zeigte diese einen neuen photochromen Spot, so wurde die Reaktionslösung bei Raumtemperatur belassen. Konnte kein Umsatz erkannt werden, so wurde die Mischung unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wurde solange Wasser zugegeben bis kein Feststoff mehr ausfiel. Der Feststoff wurde isoliert und konnte in den meisten Fällen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch als reines Produkt identifiziert werden. In Fällen, in denen der erhaltene Feststoff letzte Verunreinigungen enthielt, konnte die Substanz säulenchromatographisch rein isoliert werden.

Diese Standardvorschrift konnte auf alle verwendeten Acetylkomponenten in moderaten bis guten Ausbeuten angewendet werden und bot einen einfachen und effizienten Weg zu  $\pi$ -erweiterten Diarylethenen. Ein allgemeines Syntheschema der Aldolkondensation an Diarylethenen ist in Abbildung 4.21 gezeigt.

Abb. 4.21: Allgemeines Syntheschema der Aldolkondensation an Diarylethen **25**.

Ein Vorteil dieser Syntheseroute gegenüber der Wittig-Variante war die hohe Stereoselektivität der Aldolkondensationen. Bedingt durch den Reaktionsverlauf, dessen wichtiger Bestandteil eine *anti*-Eliminierung von Wasser ist, kam es in allen Fällen ausschließlich zur Ausbildung von *E*-konfigurierten Doppelbindungen und somit nur zu einem einzigen Isomer. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten die Doppelbindungsprotonen in den meisten Fällen einfach zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten dieser Protonensignale liegen in allen Fällen bei etwa 15 Hz und befinden sich somit in einem typischen Bereich für eine *E*-konfigurierte Doppelbindung.<sup>[72]</sup> Das Auftreten einer *Z*-orientierten Doppelbindung konnte NMR-spektroskopisch aufgrund der hohen Stereoselektivität der Reaktion nicht beobachtet werden. Exemplarisch ist ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines der synthetisierten Chalcone in Abbildung 4.22 dargestellt.

Abb. 4.22:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Diarylethen-Chalcone **44** in  $\text{CDCl}_3$  in der offenen Form. Der Bildausschnitt zeigt die Signale der vier Doppelbindungsprotonen in *E*-Konfiguration.

Weiterhin war es nur in sehr wenigen Fällen nötig, die erhaltenen Produkte aufzureinigen. Außerdem ist die Reaktion unempfindlich gegenüber Wasser und Sauerstoff. Die entwickelte Methode bietet die Möglichkeit eine Vielzahl von Komponenten einzusetzen, um so zu einer großen Bandbreite verschiedener Diarylethene zu gelangen.

Auf diesem Reaktionsweg konnten eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen synthetisiert werden. Diese Verbindungen **44-52** sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Eine Zusammenstellung der verwendeten Acylkomponenten **53-61**, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Synthesen sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

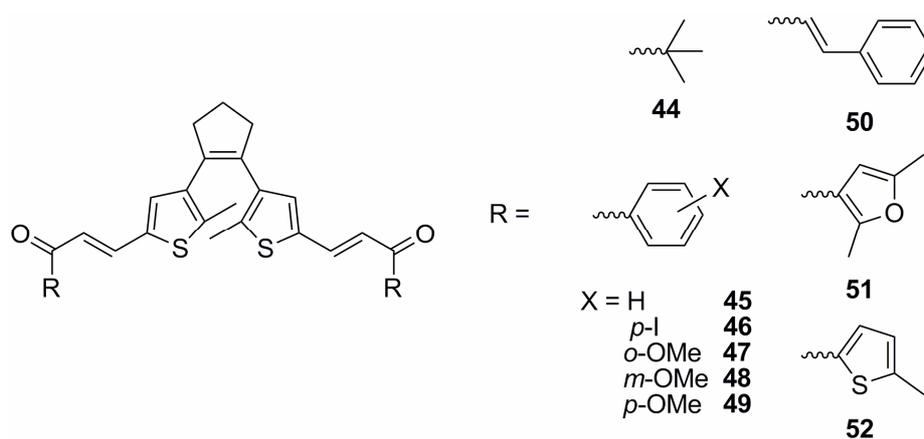
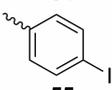
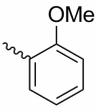
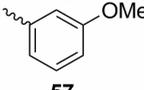
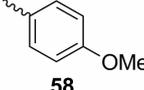
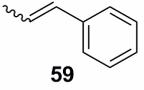
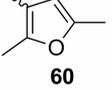


Abb. 4.23: Auflistung der durch Aldolkondensation an Dialdehyd **25** erhaltenen Chalkone **44-52**.

Tabelle 4.2: Acetylkomponenten **53-61** für die Aldolkondensation an Diarylethenen **25**, Reaktionszeiten und Ausbeuten.

 R =	Reaktionszeit [h]	Chalcon	Ausbeute [%]
 <b>53</b>	8 <sup>[a]</sup>	<b>44</b>	73
 <b>54</b>	6 <sup>[a]</sup>	<b>45</b>	55
 <b>55</b>	6 <sup>[a]</sup>	<b>46</b>	27
 <b>56</b>	20 <sup>[a]</sup>	<b>47</b>	65
 <b>57</b>	72 <sup>[b]</sup>	<b>48</b>	75
 <b>58</b>	7 <sup>[a]</sup>	<b>49</b>	75
 <b>59</b>	48 <sup>[b]</sup>	<b>50</b>	30
 <b>60</b>	9 <sup>[a]</sup>	<b>51</b>	24
 <b>61</b>	8 <sup>[a]</sup>	<b>52</b>	60

<sup>[a]</sup> Die Reaktionslösung wurde unter Rückfluss erhitzt; <sup>[b]</sup> Die Reaktionslösung wurde bei RT gerührt.

Alle so erhaltenen Verbindungen sind photochrom und können mit sichtbarem Licht der Wellenlänge 400 nm geschaltet werden. Dabei zeigte sich, dass die Absorptionseigenschaften der Chalone **44-52** weitestgehend unabhängig von den verwendeten Acetylkomponenten **53-61** sind (s. Tabelle 4.3).

Durch die Aldolkondensation entsteht ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton, welches in die  $\pi$ -Konjugation des Diarylethens einbezogen ist. Alle Reste auf der anderen Seite dieser Ketoinheit sind nicht in die Diarylethen-Konjugation einbezogen und wirken sich nur durch ihre elektronischen Eigenschaften auf die Lage der Absorptionsbanden aus. So waren innerhalb der Gruppe der aryl- oder heteroaryl-funktionalisierten Schalter (**45-52**) nur sehr geringe Unterschiede in den Absorptionsmaxima zu

erkennen. Auch die Einführung einer weiteren Doppelbindung, wie in **50**, führte zu keiner signifikanten Änderung des Absorptionsmaximums. Die Verwendung aliphatischer Gruppen, wie in **44**, führt verglichen mit aromatischen Einheiten zu einer geringeren spektralen Verschiebung. Die hier synthetisierte *tert*-Butyl-Verbindung **44** wies ähnliche spektroskopische Eigenschaften auf wie die in Teil 4.1.3 beschriebene Verbindung **43**, die über die Wittig-Syntheseroute synthetisiert wurde. Dies zeigt, dass auch in der Gruppe der aliphatisch funktionalisierten Diarylethenchalcone ähnlich wie bei aromatischer Funktionalisierungen kaum Unterschiede in den spektroskopischen Eigenschaften auftreten. Der Unterschied in den Absorptionsmaxima zwischen aliphatisch und aromatisch modifizierten Verbindungen beträgt etwa 20 nm. In Tabelle 4.3 sind die jeweiligen Absorptionsmaxima der offenen und der geschlossenen Form der synthetisierten Chalcone **44-52** aufgeführt.

Tabelle 4.3: Absorptionsmaxima der Chalcone **44-52** in Ethanol (offene und geschlossene Form), sowie Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) am jeweiligen Absorptionsmaximum.

Chalcon	$\lambda_{\max}$ (offen) [nm] ( $\epsilon$ [ $10^3 \text{ Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ])	$\lambda_{\max}$ (geschlossen) [nm] ( $\epsilon$ [ $10^3 \text{ Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ]) <sup>[a]</sup>
<b>44</b>	354 (29.2)	612 (17.5)
<b>45</b>	379 (10.2)	644 (7.0)
<b>46</b>	388 (36.9)	650 (9.5)
<b>47</b>	370 (33.3)	634 (13.8)
<b>48</b>	381 (38.1)	644 (24.1)
<b>49</b>	375 (34.3)	638 (20.0)
<b>50</b>	390 (34.1)	652 (19.1)
<b>51</b>	372 (19.4)	635 (4.8)
<b>52</b>	383 (12.5)	644 (5.5)

<sup>[a]</sup> Die Werte für  $\epsilon$  wurden am photochemischen Gleichgewicht bestimmt (Zustand maximaler Umwandlung in die geschlossene Form).

Ein Vergleich der Absorptionseigenschaften einer Auswahl von Chalcon-Verbindungen (R = aliphatisch, aromatisch, konjugiert aromatisch oder heteroaromatisch) ist spektroskopisch in Abbildung 4.24 dargestellt. Hierbei ist die große Übereinstimmung der Absorptionsbanden der Verbindungen zu erkennen. Lediglich Verbindung **44** ist weniger langwellig verschoben.

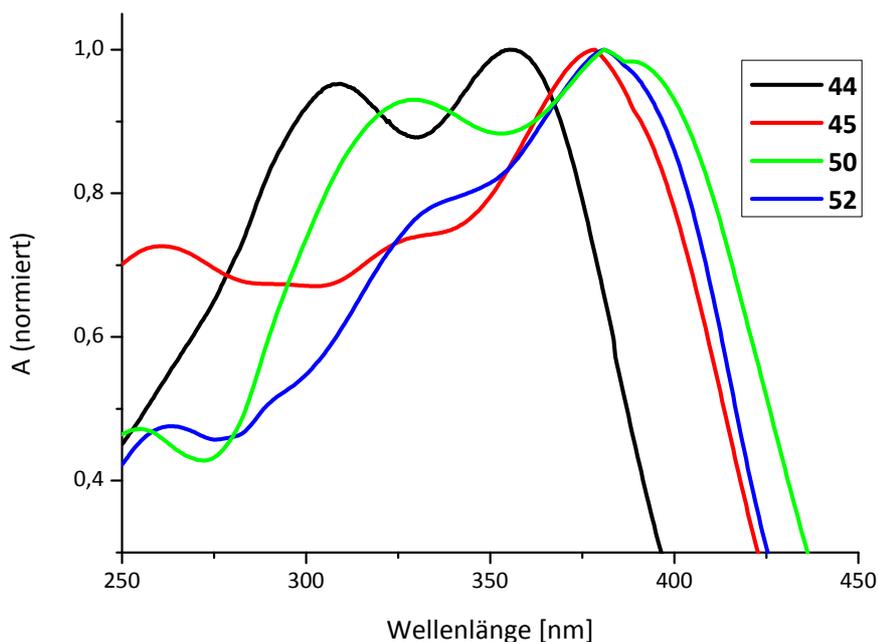


Abb. 4.24: Vergleich der Absorptionsbanden der Verbindungen **44**, **45**, **50** und **52** in Ethanol (offene Form).

Wie auch schon in Abschnitt 4.1.3 erwähnt, ist es durch die Anwesenheit weiterer Doppelbindungen innerhalb des Photoschalters denkbar, dass es zu Sekundärprozessen durch *E-Z*-Isomerisierungen kommen kann. Dieses konnte für die Chalconschalter in  $^1\text{H-NMR}$ -Bestrahlungsexperimenten ausgeschlossen werden. Nach mehrminütiger Bestrahlung von NMR-Lösungen konnte nur das jeweilige *E*-konfigurierte Isomer der offenen und der geschlossenen Form beobachtet werden. Die Kopplungskonstanten der Protonen an der Doppelbindung betragen jeweils 15 Hz und liegen somit in einem für *E*-konfigurierte Doppelbindungsprotonen typischen Bereich.<sup>[72]</sup>

Auch UV/Vis-spektroskopisch konnte bei einer sukzessiven Bestrahlung kein Sekundärprozess erkannt werden. Für **44** als Beispiel ist ein isosbestischer Punkt im UV/Vis-Spektrum bei 387 nm zu erkennen, den alle Kurven bei den verschiedenen Bestrahlungszeiten ohne Abweichung durchlaufen (s. Abb. 4.25).

Die Chalone können reversibel in ihre offene oder geschlossene Form überführt werden, ohne dass eine Veränderung zum Ausgangsspektrum auftritt. Dabei verläuft der Schaltprozess innerhalb weniger Sekunden vollständig, wohingegen der Rückschaltprozess um ein Vielfaches langsamer verläuft. So wurde etwa eine Bestrahlungszeit von 45 min bei 590 nm benötigt, um Verbindung **44** wieder vollständig in die offene Form zu überführen. Der umgekehrte Prozess war nach 30 sekundiger Bestrahlung bei 400 nm mit vergleichbarer Leistung bereits vollständig abgelaufen. Von ähnlichen Beobachtungen wurden in der Literatur bei einer großen Anzahl von Diarylethenen

berichtet. So ist in den meisten Fällen die Quantenausbeute (s. Glossar) für den Rückschaltprozess um ein Vielfaches, teilweise zwei bis drei Zehnerpotenzen, geringer, und somit benötigt der Rückschaltprozess bei einer vergleichbaren Bestrahlungsleistung eine längere Schaltdauer.<sup>[77]</sup> Die Quantenausbeute des Rückschaltprozesses ist abhängig von der Länge des konjugierten Systems und nimmt mit dessen Verlängerung teilweise dramatisch ab.<sup>[78]</sup> Der zeitliche Verlauf eines Schaltzyklus der Verbindung **44** ist in Abb. 4.25 dargestellt.

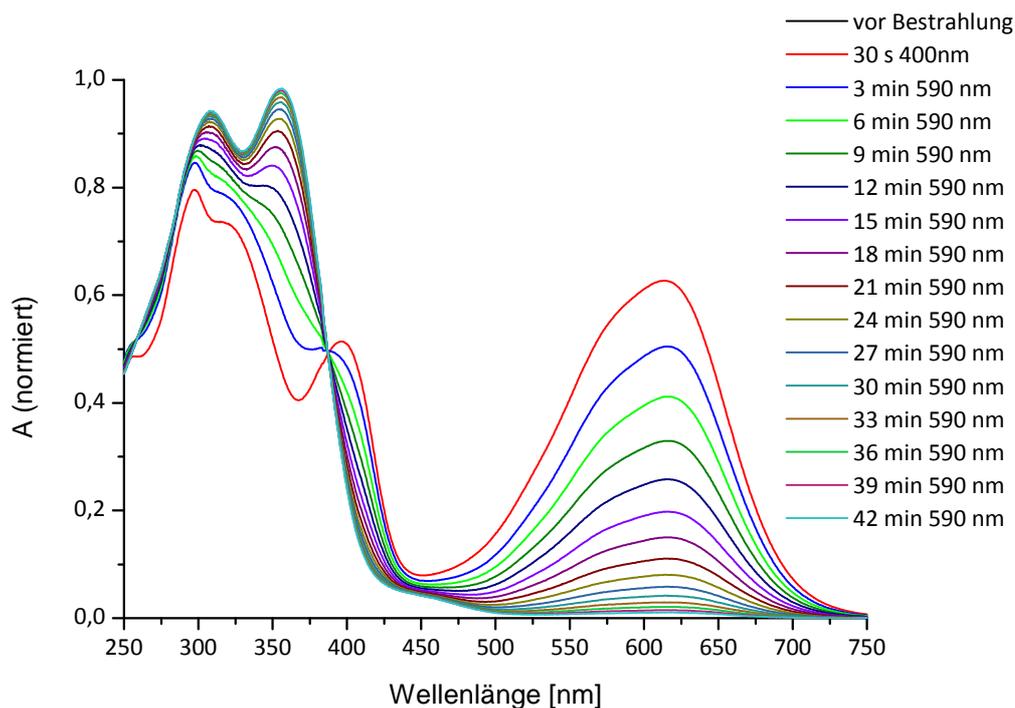


Abb. 4.25: Zeitlicher Verlauf eines Schaltzyklus von Verbindung **44** in Ethanol.

### Zusammenfassung der Aldolkondensationsroute

Mit der unter 4.1.4 dargestellten Syntheseroute konnte die gut etablierte Aldolkondensation erstmalig in der Literatur an Diarylethenen durchgeführt werden. So konnte eine große Anzahl neuer photochromer Verbindungen erhalten werden.

Die Synthese verläuft völlig stereoselektiv zu nur einem Doppelbindungsisomer und es lassen sich gute bis moderate Ausbeuten erzielen. Die Synthese ist auf sehr einfachem und kostengünstigem Weg möglich.

Alle hier beschriebenen Verbindungen waren mit sichtbarem Licht schaltbar und wiesen einen reversiblen Schaltprozess auf. Die Verbindungen zeigten eine hohe Stabilität gegenüber längerer

Bestrahlungszeit und es konnten keine Sekundärreaktionen, wie *cis-trans*-Isomerisierungen, beobachtet werden.

Weiterhin konnte in Vergleichsstudien der Einfluss verschiedener Substituenten am eingeführten Acetylrest bestimmt werden. So wurde durch Variation der Substituenten an einem aromatischen Rest kaum ein Einfluss auf die Absorptionseigenschaften detektiert. Damit kann eine große Bandbreite an funktionellen Gruppen in die Diarylethene eingeführt werden, ohne deren photochromen Eigenschaften zu verändern. Lediglich die Einführung aliphatischer Gruppen bewirkt eine signifikante Änderung der Absorptionseigenschaften verglichen zu aromatischen Resten.

Die erhaltenen Verbindungen wurden im Folgenden für Fluoreszenzlöschungsversuche in nicht kovalent verknüpften Schalter/Farbstoff-Systemen verwendet.

### 4.1.5 Synthese unsymmetrischer Diarylethene

#### Bisheriger Kenntnisstand

Durch eine Verlängerung des konjugierten  $\pi$ -Systems von Diarylethenen ist es wie oben beschrieben möglich die Absorptionsbanden der Verbindungen in den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu verschieben. Es wurden Überlegungen angestellt, ob es ausreichend ist, nur einen der Thiophenringe des Schalters mit einem erweiterten  $\pi$ -System zu modifizieren, um eine Schaltung im sichtbaren Wellenlängenbereich zu ermöglichen. Dabei würde die Absorptionsbande der verlängerten Diarylethenseite in den angestrebten Bereich verschoben und könnte Energie absorbieren, während die andere Seite im UV-Bereich absorbiert und keine Anregung erfährt.

Für die Synthese von unsymmetrisch funktionalisierten Diarylethenen sind prinzipiell zwei verschiedene Herangehensweisen denkbar. Zum einen können die Schalter modular aus verschiedenen Komponenten aufgebaut werden, zum anderen kann ein symmetrischer Schalter selektiv nur an einer Funktionalität modifiziert werden.

Für die erste Herangehensweise bietet sich die Synthese von fluorierten Diarylethenen an, da die modifizierten Aryleinheiten erst im letzten Schritt der Synthese mit Perfluorocyclopenten zum fertigen Diarylethen gekuppelt werden.

Pu et al. konnten so beispielsweise ein fluoriertes Diarylethen **62** synthetisieren, bei dem zwei unterschiedliche Heteroaromaten – Pyrrol und Thiophen – als Aryleinheiten eingefügt wurden.<sup>[79]</sup> Für die Synthese wurden zunächst die entsprechenden bromierten Pyrrole bzw. Thiophene synthetisiert. Als erstes wurde das bromierte Pyrrol **63** mit  $n$ BuLi lithiiert und mit Perfluorocyclopenten umgesetzt. Bei richtiger Wahl der Reaktionsbedingungen konnte so Perfluorocyclopenten nur einfach modifiziert werden und der erhaltene „Halbschalter“ in einer zweiten Reaktion mit der lithiierten Thiophenspezies **64** umgesetzt werden. Die Synthese eines unsymmetrischen Schalters nach Pu ist in Abbildung 4.26 dargestellt.

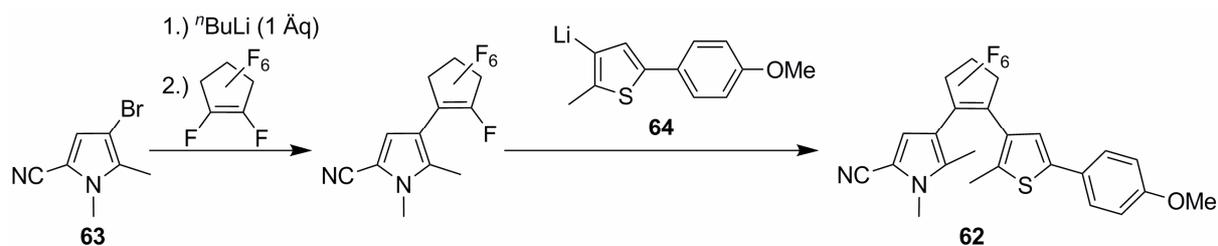


Abb. 4.26: Modulare Synthese eines unsymmetrischen Diarylethens **62** nach Pu.

BRANDA *et. al* berichteten über eine alternative Syntheseroute zu unsymmetrischen Diarylethenen durch selektive Einfachmodifikation der Dichlorverbindung **18**.<sup>[80]</sup> Hierbei wurde ausgenutzt, dass bei Zugabe von nur einem Äquivalent <sup>t</sup>BuLi zu einer Lösung des Diarylethens **18** in THF bei -78 °C dieses sehr selektiv nur einfach lithiiert werden kann. BRANDA nutzte dies aus, um zu unsymmetrischen Schaltern zu gelangen, die nur einfach chlosubstituiert sind. So konnte unter anderem ein Monoaldehyd **65** aus der Dichlorverbindung **18** durch Umsetzung der einfach lithiierten Spezies mit DMF erhalten werden (s. Abb. 4.27).

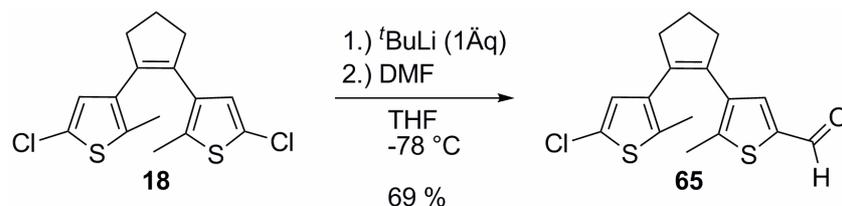


Abb. 4.27: Synthese eines unsymmetrisch funktionalisierten Diarylethens **65** aus einer symmetrischen Verbindung **18**.

### Eigene Studien

Für die Synthese unsymmetrischer Schalter wurde in dieser Arbeit die Einfachfunktionalisierung bestehender symmetrischer Schalter verwendet, da die modulare Herangehensweise für eine Modifikation eines nicht fluorierten Schalters nur schwer zu realisieren war.

Als Ausgangspunkt der Studien wurde die von BRANDA *et al.* beschriebene Einfachlithiierung von **18** genutzt. Diese konnte sowohl bei der Suzuki-Methode, als auch bei der Wittig-Route unter vorheriger Synthese des von BRANDA beschriebenen Aldehyds **65** genutzt werden.

So konnte analog zu den oben beschriebenen Suzuki-Kupplungen eine Monofunktionalisierung des Dichlorschalters **18** erreicht werden. Dafür wurde im ersten Schritt der Kupplung – der Lithiierung des Dichlorschalters **18** – nur ein Äquivalent an <sup>n</sup>BuLi verwendet. Alle folgenden Schritte wurden wie unter 4.1.2 beschrieben durchgeführt. Unter Einsatz von einem Äquivalent 1-Brom-4-nitrobenzol konnte Verbindung **66** in 29 %iger Ausbeute erhalten werden. Die unsymmetrisch funktionalisierte Verbindung **66** wurde NMR-spektroskopisch, sowie massenspektrometrisch identifiziert. Das Syntheschema dieser Reaktion ist in Abbildung 4.28 dargestellt.

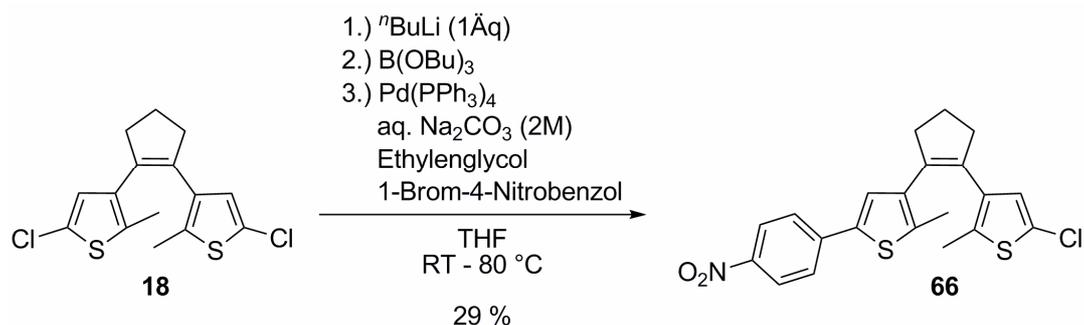


Abb. 4.28: Synthese von **66** aus **18** mittels Suzuki-Kupplung nach vorangegangener unsymmetrischer Lithiierung der Dichlorverbindung **18**.

Verbindung **66** weist wie auch die in 4.1.2 beschriebene Dinitroverbindung **30** eine starke bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden bis hin zu sichtbaren Wellenlängenbereichen auf. Die Absorptionsspektren der Diarylethene **66** und **30** sind dabei im Bereich von 350 bis 400 nm nahezu identisch. Erst im Bereich höherer Energien, wo die Absorptionsbanden der chlorierten Thiopheneinheit zu erwarten sind, treten Unterschiede auf (s. Abb. 4.28).

In der geschlossenen Form weist die unsymmetrische Verbindung **66** eine deutlich geringere bathochrome Verschiebung der vis-Bande auf als die symmetrische **30**, was auf das im Vergleich kürzere konjugierte System zurückzuführen ist.

Die unsymmetrische Verbindung **66** konnte mit Licht der Wellenlänge 420 nm geschaltet werden. Gegenüber dieser Wellenlänge besitzt die Verbindung trotz des Chlorids am Thiophen eine hohe Photostabilität. Nach mehrminütiger Bestrahlung waren keine irreversiblen Veränderungen in den Spektren zu erkennen. Durch Einstrahlung von Licht einer Wellenlänge von 590 nm konnte die Rückreaktion eingeleitet werden und die UV/Vis-Absorptionskurve war nach einem Schaltzyklus (offen-geschlossen-offen) nahezu identisch mit dem Ausgangsspektrum. Im Gegensatz zu Verbindung **30** verfärbt sich die Lösung von **66** von gelb zu violett anstatt zu blau, was auf das kürzere  $\pi$ -System im geschlossenen Zustand zurückzuführen ist. Somit konnte gezeigt werden, dass es für die Synthese von mit sichtbarem Licht schaltbarer Diarylethene ausreicht lediglich die  $\pi$ -Konjugation einer Seite des Schalter zu erweitern. UV/Vis-Spektren von **66** bei verschiedenen Bestrahlungszeiten, sowie ein Vergleich zu **30** sind in Abbildung 4.29 dargestellt.

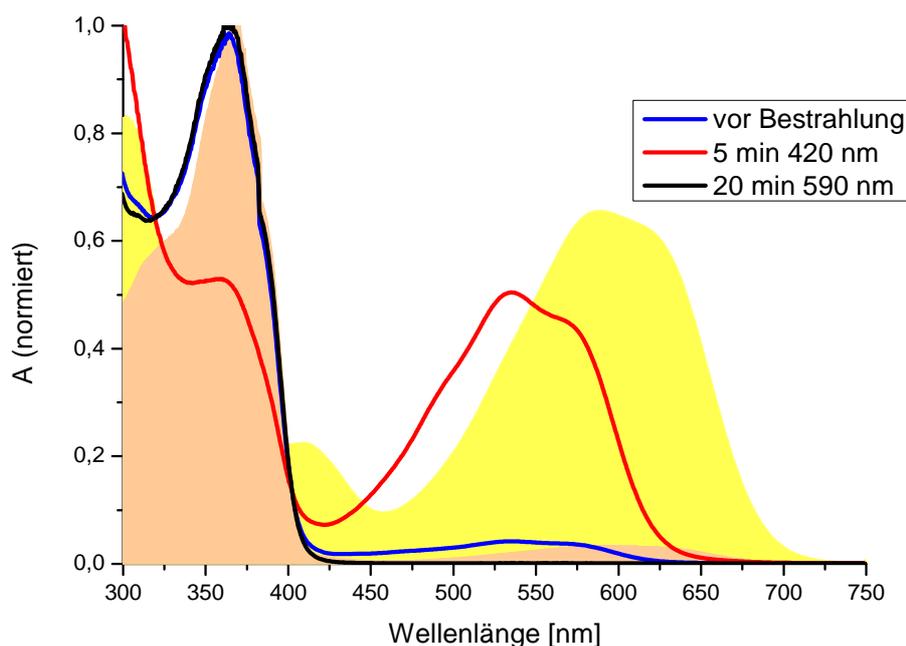


Abb. 4.29: UV/Vis-Spektren von Verbindung **66** in Cyclohexan bei verschiedenen Bestrahlungszeiten. Zum Vergleich der Absorptionseigenschaften sind die UV/Vis-Spektren von **30** in Cyclohexan vor (orange) und nach (gelb) der Bestrahlung farbige hinterlegt.

In weiteren Untersuchungen wurde versucht einen Zugang zu einer Monofunktionalisierung durch Reaktionen an dem von BRANDA beschriebenen Monoaldehyd **65** zu bewerkstelligen. Hierbei wurde die Vorschrift von BRANDA leicht modifiziert.<sup>[80]</sup> Durch Zugabe von einem Äquivalent <sup>t</sup>BuLi zu einer Lösung von **18** in trockenem THF bei -78 °C und anschließender Zugabe von DMF konnte nach leichter Modifikation der wässrigen Aufarbeitung Verbindung **65** in hoher Reinheit erhalten werden, wodurch eine säulenchromatographische Reinigung überflüssig wurde (s. Abb. 4.27). Verbindung **65** wurde im Vergleich mit der Literatur anhand eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums identifiziert.

Der Monoaldehyd **65** konnte für eine Wittig-Reaktion genutzt werden und mit dem zuvor synthetisierten Phosphoniumsalz **36** unter den gleichen Bedingungen wie unter 4.1.3 beschrieben umgesetzt werden (s. Abb. 4.30). Nach Säulenchromatographie wurde der korrespondierende  $\pi$ -verlängerte Schalter **67** in einer Ausbeute von 70 % erhalten. Die Verbindung konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch, sowie massenspektrometrisch identifiziert werden.

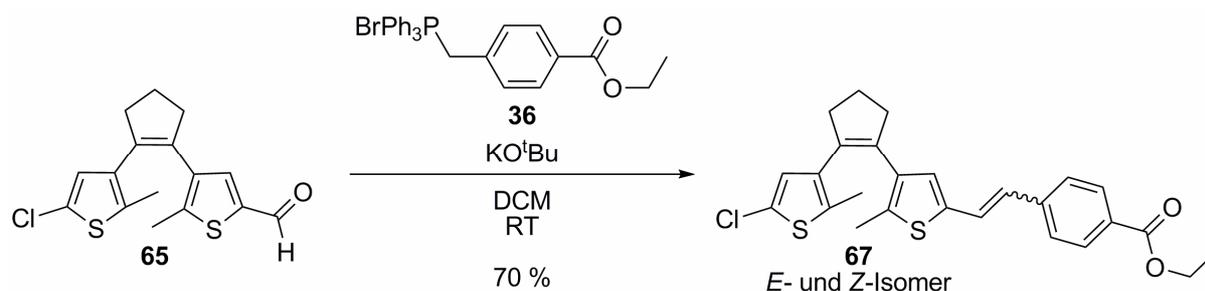


Abb. 4.30: Wittig-Reaktion **65** unter Verwendung des Phosphoniumsalzes **36** zu der unsymmetrischen konjugations-verlängerten Verbindung **67**.

Wie schon bei den unter 4.1.3 beschriebenen Wittigreaktionen trat auch hier die Bildung von verschiedenen Isomeren auf. In diesem Fall konnte nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit einer Lösungsmittelmischung aus Cyclohexan und Ethylacetat (20:1) das reine *E*-Isomer von **67** isoliert werden. Eine Isolierung des *Z*-Isomers gelang nicht. Dieses lag als Mischung mit dem restlichen *E*-Isomer vor.

Im UV/Vis-Spektrum konnte eine Verschiebung der Absorptionsbanden verglichen mit dem Monoaldehyd **65** beobachtet werden. Allerdings war bei dieser Verbindung nur ein schwach ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei etwa 350 nm zu erkennen. Die zugehörige Absorptionsbande erstreckt sich bis in den sichtbaren Bereich hinein.

Eine Schaltung des Diarylethens **67** war mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm möglich. Die Umkehrung des Schaltprozesses konnte durch Einstahlung von Licht der Wellenlänge 590 nm erreicht werden (s. Abb. 4.31). Allerdings ist die Verbindung **67** bei der Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm nicht über lange Zeit photostabil. Eine Bestrahlungsdauer von wenigen Minuten bei 365 nm führt zu irreversiblen Änderungen in den Spektren. Dies ist vermutlich auf den Einfluss des Chloridsubstituenten zurückzuführen, der auch zur geringen Photostabilität der Dichloroverbindung **18** führt.

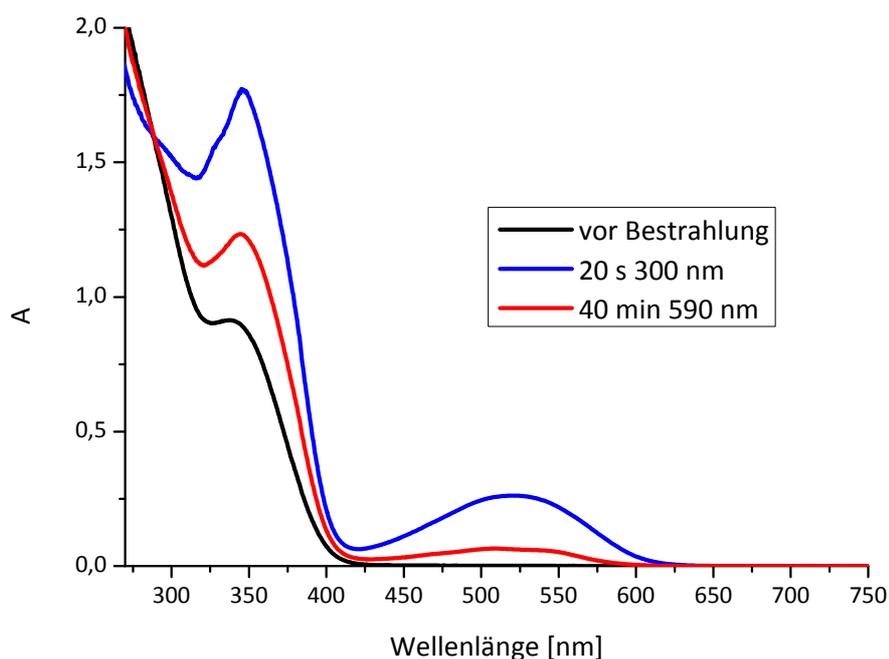


Abb. 4.31: UV/Vis-Spektren von Verbindung **67** bei unterschiedlichen Bestrahlungszeiten in Ethanol.

Um eine photostabilere, unsymmetrische Verbindung zu erhalten, wurde eine andere Herangehensweise gewählt. Hierbei wurde versucht den symmetrischen Dialdehydschalter **25** durch geeignete Wahl der Synthesebedingungen nur auf einer Seite durch eine Wittig-Reaktion zu modifizieren. Eine solche unsymmetrische Modifikation von Diarylethenen ist in der Literatur bisher nur bei zwei Beispielen von Yin *et al.* und Lehn *et al.* bekannt.<sup>[70,81]</sup> Bei diesen Methoden wurden jeweils Phosphoniumsalze verwendet.

Für diese statistische Synthesemethode musste eine Wittig-Reaktion gewählt werden, die möglichst schnell abläuft. Die Verwendung des in 4.1.3 beschriebenen Ylens, Triphenylphosphoranylidenessigsäureethylester **68**, stellte sich hierbei aufgrund der schnellen, wie auch stereoselektiven Reaktion als potentiell geeignet dar. Eine solche unsymmetrische Modifikation von Diarylethenen mit Ylenen ist in der Literatur bisher nicht beschrieben. Die Reaktion wurde unter langsamer Zugabe des Ylens **68** zu einer verdünnten Lösung des Dialdehydschalters **25** in DCM durchgeführt und auf diesem Weg ein einfach funktionalisierter Aldehydschalter **69** synthetisiert (s. Abb. 4.32). Das Produkt **69** konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel mit einer Mischung aus Cyclohexan und Ethylacetat (4:1) in 15 %iger Ausbeute erhalten werden und wurde NMR-spektroskopisch wie auch massenspektrometrisch identifiziert.

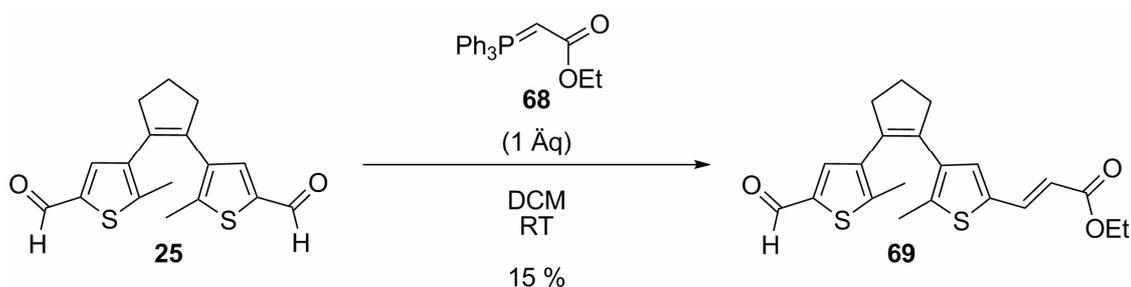


Abb. 4.32: Synthese eines monofunktionalisierten Aldehydschalters **69** durch Umsetzung der symmetrischen Verbindung **25** mit einem Äquivalent des Ylens **68**.

Im UV/Vis-Spektrum zeigte sich, dass Verbindung **69** tatsächlich eine höhere Photostabilität als **67** aufwies. Auch bei längerer Bestrahlung mit 300 nm und nach mehreren Schaltzyklen verlief der Schaltprozess reversibel, ohne erkennbare Zersetzung. Ein isosbestischer Punkt bei 359 nm wurde von allen Spektren bei verschiedenen Bestrahlungszeiten durchlaufen. In Abbildung 4.33 sind exemplarisch vier UV/Vis-Spektren bei vollständiger Schaltung (offene und geschlossene Form) des Diarylethens **69** dargestellt.

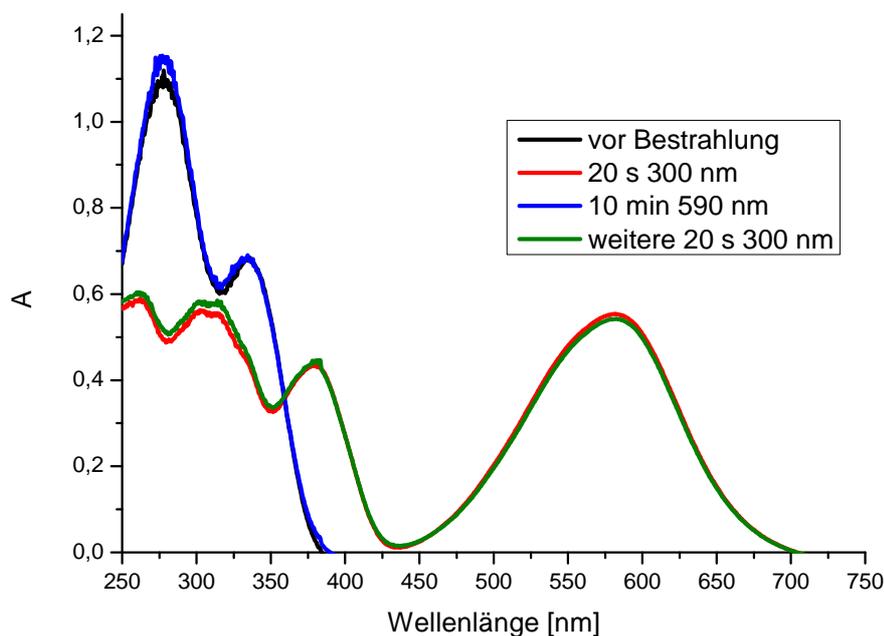


Abb. 4.33: UV/Vis-Spektren von Verbindung **69** in Ethanol bei verschiedenen Bestrahlungszeiten in Ethanol.

In Abbildung 4.33 ist zu erkennen, dass die Absorptionskurve der offenen Form von Verbindung **69** einer Mischung aus den Absorptionsspektren des Dialdehyds **25** sowie der in 4.1.3 beschriebenen konjugationsverlängerten Verbindung **41** entspricht. Die beiden Absorptionsmaxima der offenen Form von **69** (278 und 334 nm) sind nahezu identisch mit denen der beiden Schalter (**25**: 272 nm;

**41**: 339 nm (s. Tabelle 4.1)). Dies war zu erwarten, da sich der unsymmetrische Schalter aus zwei Aryleinheiten zusammensetzt, die Bestandteile der beiden symmetrischen Schalter **25** und **41** sind und deshalb auch die gleichen Absorptionseigenschaften aufweisen.

In einer dritten Herangehensweise zur Synthese unsymmetrischer Diarylethene wurde versucht in einer Eintopf-Reaktion ein „kurzes“ Diarylethen zu synthetisieren, welches unterschiedliche Anknüpfungsstellen aufweist. Hierzu wurde der Dichlorschalter **18** bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in THF mit  $t\text{BuLi}$  zweifach lithiiert und zunächst mit einem Reaktionsäquivalent Chlorameisensäuremethylester umgesetzt. Dann wurde nach einigen Minuten ein Überschuss an DMF zugegeben. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit einer Mischung aus Cyclohexan und Ethylacetat (4:1) konnten ein unsymmetrisch funktionalisiertes Diarylethen mit einer Ester- und einer Formylgruppe in 21 %iger Ausbeute isoliert werden. Die Verbindung **70** wurde  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisch identifiziert und im Anschluss für weitere Funktionalisierungen (4.2.4) mit KOH in Ethanol zur Carbonsäure **71** verseift (Ausbeute 33%), welche NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert wurde. Ein komplettes Syntheschema hin zu Verbindung **71** ist in Abbildung 4.34 dargestellt.

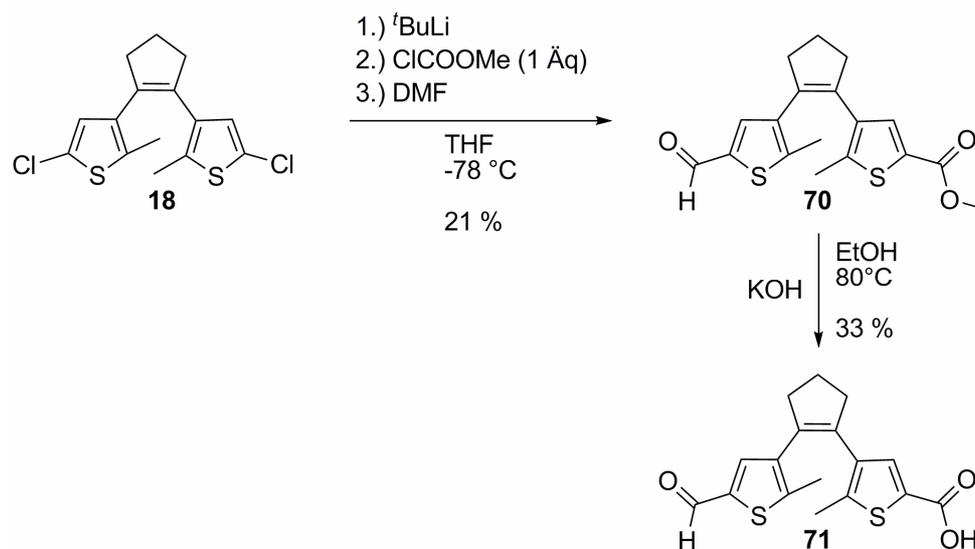


Abb. 4.34: Synthese des unsymmetrischen Schalters **70** aus **18** durch zweifache Lithiierung und sukzessiven Umsatz mit Chlorameisensäuremethylester und DMF. Anschließende Verseifung der Esterfunktion führt zu **71**.

Verbindung **71** ist photochrom und konnte unerwarteterweise mit einer Wellenlänge von 385 nm in die geschlossene Form überführt werden. Bei einem so kurzen konjugierten System ist eine Schaltbarkeit mit sichtbarem Licht ungewöhnlich. Interessanterweise zeigten die Absorptionsbanden des Schalters bei 385 nm nur eine äußerst geringe Absorption. Dieser geringe Teil schien aber für eine Anregung mit der Wellenlänge auszureichen. Auch bei Bestrahlungen mit geringeren Wellenlängen, wie z. B. 300 nm, zeigten die Verbindungen **70** und **71** erst nach langen Bestrahlungszeiten Ermüdungserscheinungen, was allerdings bei so energiereicher Strahlung zu

erwarten ist. UV/Vis-Spektren der Verbindungen **70** und **71** sind in Abbildung 4.35 und 4.36 dargestellt.

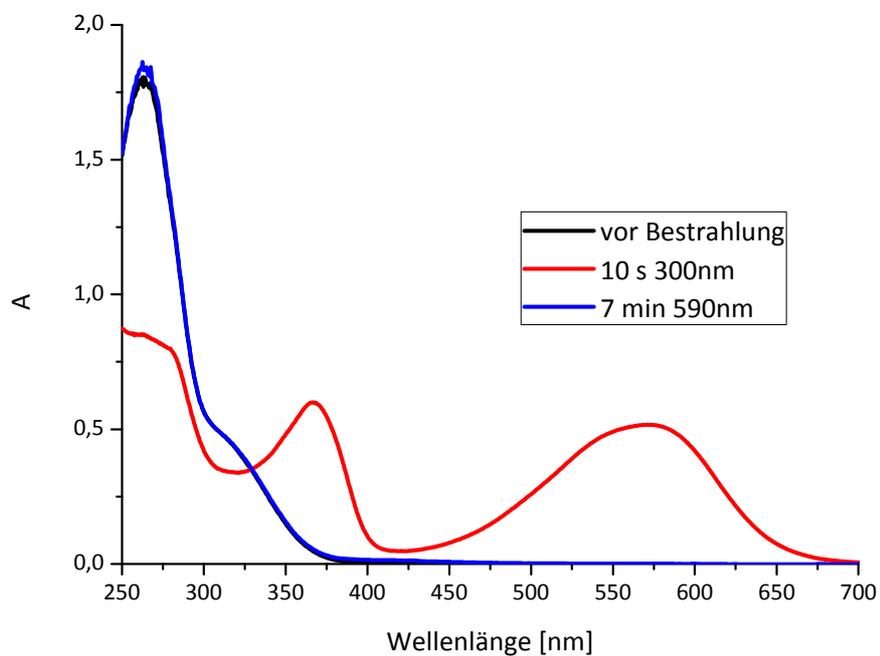


Abb. 4.35: UV/Vis-Spektren von Verbindung **70** bei verschiedenen Bestrahlungszeiten in Ethanol.

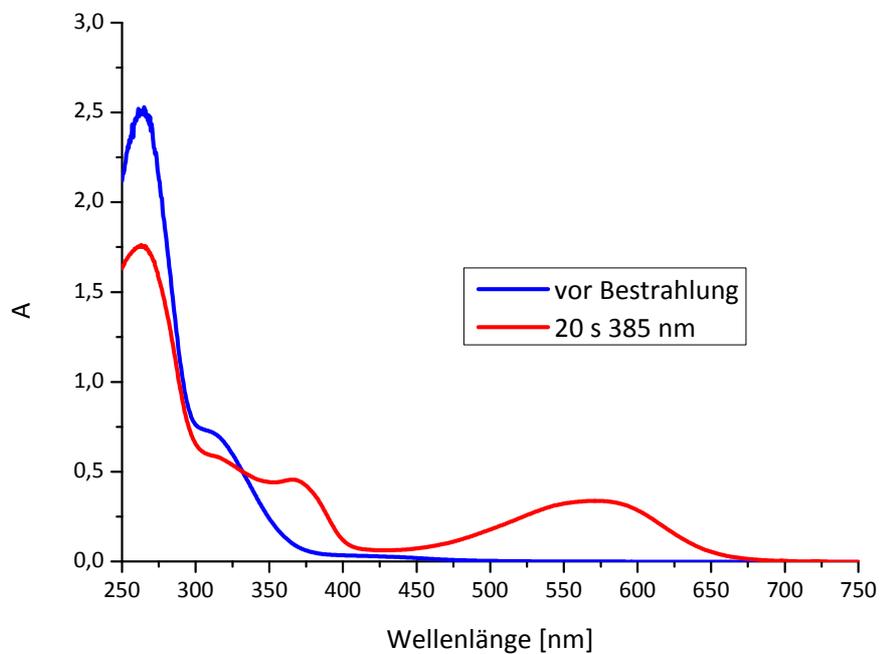


Abb. 4.36: UV/Vis-Spektren von **71** in Ethanol vor und nach Bestrahlung mit 385 nm.

Das so erhaltene Diarylethen **71** weist zwei potentielle reaktive Funktionalitäten auf. In dieser Arbeit wurde eine Funktionalisierung am Carbonsäureterminus des Systems vorgenommen (4.2.4).

### Zusammenfassung der Synthese von unsymmetrischen Schaltern

Auf drei unterschiedlichen Zugangswegen ist es gelungen, symmetrische Diarylethene gezielt unsymmetrisch zu funktionalisieren.

Durch Suzuki-Kupplung konnte ein mit sichtbarem Licht schaltbares Diarylethen **66** dargestellt werden, welches trotz Chloridsubstituenten eine hohe Photostabilität aufweist.

Weiterhin konnte aufbauend auf dem von FERINGA beschriebenen Monoaldehyd-Diarylethen **65** eine Konjugationserweiterung durch eine Wittig-Reaktion erreicht werden. Die erhaltene Verbindung **67** weist eine Verschiebung der Absorptionsbanden in den sichtbaren Spektralbereich auf, besitzt allerdings nur eine geringe Photostabilität. Alternativ konnte die Wittig-Synthese für eine Einfachfunktionalisierung des symmetrischen Dialdehyds **25** genutzt werden. Die erhaltene Verbindung **69** erwies sich als photostabil und wies bathochrom verschobene Absorptionsbanden auf. Eine analoge Monofunktionalisierung des Dialdehydschalters **25** mittels Aldolkondensation wurden in ersten Vorversuchen durchgeführt, führte bisher aber zu keinen akzeptablen Ergebnissen. Eine Anwendung der bestehenden Syntheseroute auf eine Monosubstitution steht bislang noch aus.

In einer Eintopf-Reaktion konnte durch sukzessive Umsetzung eines lithiierten Schalters mit Chlorameisensäuremethylester und DMF der unsymmetrische Schalter **70** mit einer Formyl- und einer Esterfunktion synthetisiert werden. Dieser besaß ebenfalls bathochrom verschobene Absorptionsbanden und eine Schaltbarkeit im sichtbaren Wellenlängenbereich. Diese Verbindung konnte weiterführend in ein Carbonsäurederivat **71** überführt werden, welches im Folgenden weiter funktionalisiert wurde. Funktionalisierungen am Formylterminus sollten auf den oben beschriebenen Synthesewegen zur Modifikation von Aldehyden möglich sein, wurden aber in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Hauptaugenmerk lag auf der Anknüpfung des „kurzen“ Schalters an Fluoreszenzfarbstoffe (s. 4.2.4).

## 4.2 Untersuchungen zu photoschaltbarer Fluoreszenzlöschung

In den vorangegangenen Kapiteln wurden zahlreiche neue photochrome Verbindungen beschrieben. Diese wurden durch gezielte Modifikationen für eine potentielle Anwendung in RESOLFT-Methoden (s. 2.4 und 2.5) synthetisiert. Bei den Synthesen standen vor allem die Schaltbarkeit mit sichtbarem Licht, hohe Photostabilität und die Möglichkeit zur Anbringung von Fluoreszenzfarbstoffen im Vordergrund.

### 4.2.1 Fluoreszenzlöschung in Lösung

Die unter 4.1 beschriebenen photochromen Verbindungen sollten im Folgenden auf ihre Eignung als Akzeptoreinheit in RESOLFT-Methoden untersucht werden. Erste Experimente zur Untersuchung von Fluoreszenzlöschungseffekten wurden an nicht-kovalent verknüpften Fluorophor/Diarylethen-Systemen in Lösung durchgeführt. Hierzu wurde aufgrund seiner leichten Zugänglichkeit und geringerer Kosten zunächst Fluorescein (**72**) als Fluorophor verwendet (s. Abb. 4.37).

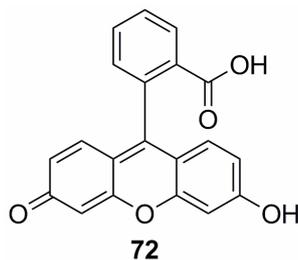


Abb. 4.37: Fluorescein (**72**).

Für die Messungen wurde eine Mischung des Fluoreszenzfarbstoffs **72** und unterschiedlicher Diarylethene in definierten Mischungsverhältnissen fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Betrachtet wurde hierbei die Änderung der Fluoreszenzintensität nach Schaltung des zugegebenen Photoschalters durch Bestrahlung mit einer passenden Wellenlänge.

Fluorescein (**72**) wurde in einer für den Detektor des Spektrometers geeigneten Konzentration von  $10^{-5}$  mol/L in Ethanol gelöst. Bei einer Anregungswellenlänge von 330 nm besitzt Fluorescein (**72**) ein Emissionsmaximum bei 517 nm.

Für eine der ersten Messungen wurde die in Abschnitt 4.1.3 beschriebene Verbindung **39** zunächst verseift, um direkt die Eigenschaften der resultierenden Säure **73** zu untersuchen, welche sich durch die freie Säurefunktion für die Modifikation mit Fluoreszenzfarbstoffen eignet. Die Verseifung des Diesters **39** wurde durch Refluxieren in Ethanol mit einem zehnfachen Überschuss an KOH erreicht

(s. Abb. 4.38). Die Säure **73** wurde durch Ansäuern der Lösung nach vorheriger Wasserzugabe als leicht gelblicher Feststoff in 70%iger Ausbeute erhalten.

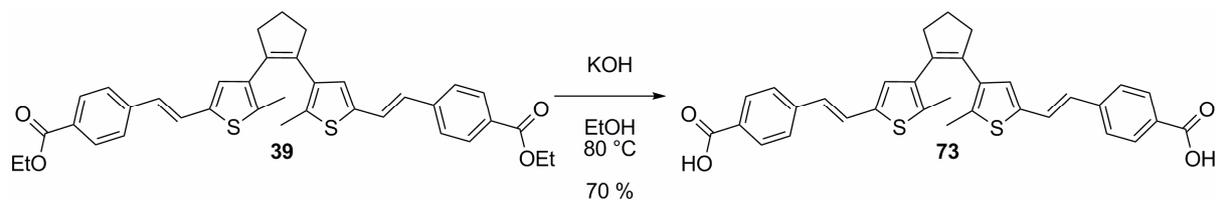


Abb. 4.38: Verseifung des Diesters **39** mit KOH in Ethanol zu der Disäure **73**.

Das Diarylethen **73** wurde anschließend in einem hundertfachen Überschuss ( $10^{-3}$  mol/L) zu einer ethanolischen Lösung von Fluorescein (**72**) ( $10^{-5}$  mol/L) gegeben. Die Ausgangsfluoreszenz wurde bestimmt und die Lösung für 30 Sekunden mit Licht einer Wellenlänge von 350 nm bestrahlt. In der anschließenden Messung konnte eine Verringerung der Fluoreszenzintensität festgestellt werden. Die Fluoreszenz konnte durch die Bestrahlung auf etwa 15% des Ausgangswertes abgesenkt werden. Eine geringe Restfluoreszenz blieb auch nach einer längeren Bestrahlungsdauer erhalten.

Die Reversibilität des Prozesses konnte ebenfalls gezeigt werden, indem eine Lösung des Schalters **73** in der geschlossenen Form mit einer Wellenlänge von 590 nm bestrahlt wurde. Die Ringöffnung ist auch in diesem Fall, wie schon in Kapitel 4.1.4 dargestellt, um ein Vielfaches langsamer als der Ringschluss des Schalters. So wurde eine Bestrahlungszeit von 130 min benötigt, um das Diarylethen komplett wieder zu öffnen. In den in Abbildung 4.39 dargestellten Spektren kann ein Ansteigen der Fluoreszenz nach 130 min bei 590 nm verglichen mit der Ausgangsfluoreszenz beobachtet werden. Dies ist auf das bei langer Bestrahlung auftretende Verdampfen des Lösungsmittels zurückzuführen.

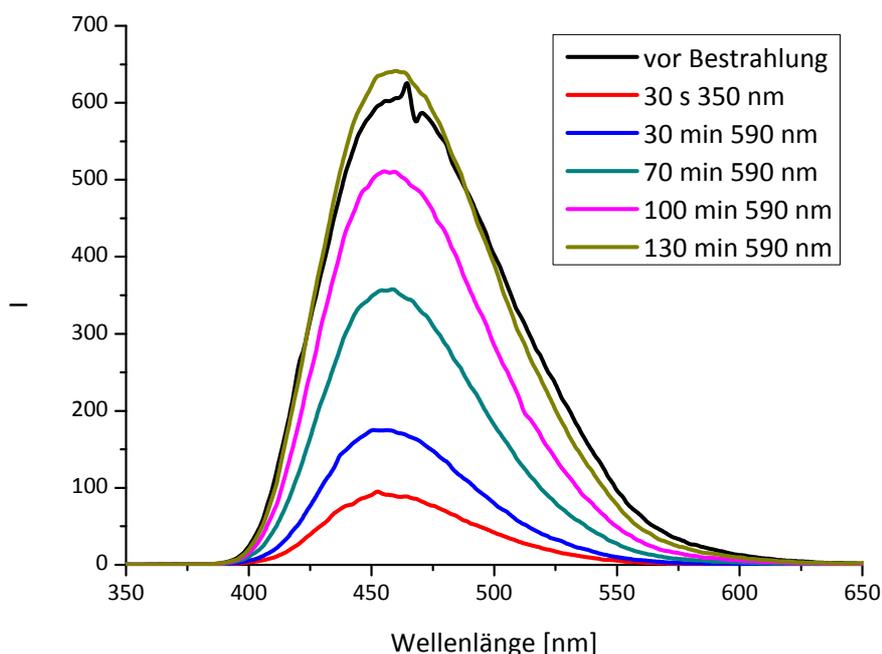


Abb. 4.39: Emissionsspektren einer Lösung von Fluorescein (**72**) ( $10^{-5}$  mol/L) zusammen mit Diarylethen **73** ( $10^{-3}$  mol/L) in Ethanol bei verschiedenen Bestrahlungszeiten. Die Fluoreszenzanregung fand bei 330 nm statt.

Eine analoge Messung gelang bei der Verwendung des Chalcones **45** im gleichen Mischungsverhältnis mit Fluorescein (**72**). Hierbei war eine Löschung der Fluoreszenz bis auf 30% der Ausgangsfluoreszenz möglich.

Durch die Untersuchung von Diarylethen/Fluoreszenzfarbstoff-Lösungen konnte gezeigt werden, dass die synthetisierten Systeme eine reversible Photoschaltung der Fluoreszenz ermöglichten. Allerdings war nach diesen Experimenten nicht geklärt, nach welchem Mechanismus dieser Lösprozess ablief. Die emittierte Fluoreszenz könnte zum einen strahlungslos durch einen FRET-Prozess gelöscht werden, bei dem allerdings eine räumliche Nähe der beiden Komponenten nötig ist. Zum anderen kann aber auch ein Filtereffekt auftreten, bei dem die geschalteten Diarylethene in der Lösung emittiertes Licht beim Weg durch die Küvette absorbieren und somit das Licht abfangen wird (s. Abb. 4.40).

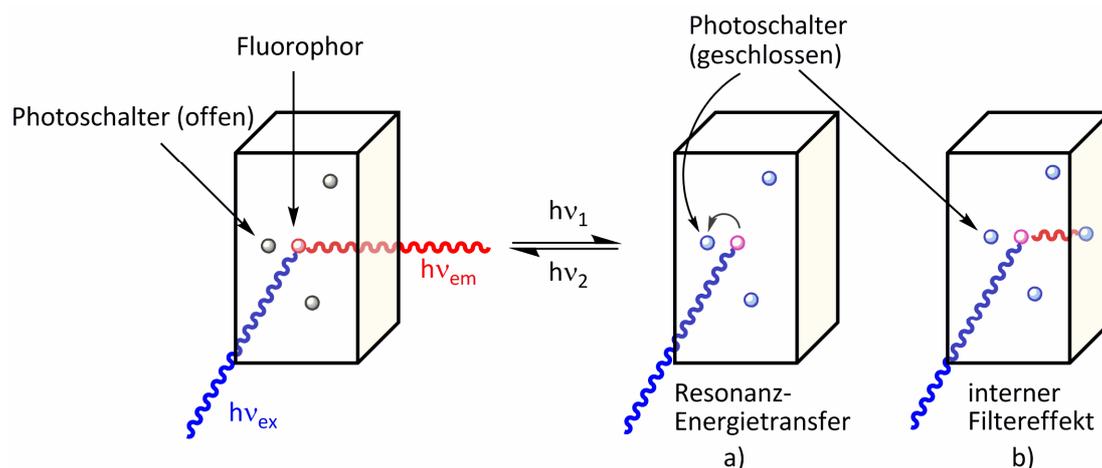


Abb. 4.40: Mögliche Fluoreszenzlöschungsprozesse durch Verwendung von Diarylethen/Fluorophorgemischen. Emission  $h\nu_{em}$  wird entweder durch Energietransferprozesse gelöscht (Energie wird strahlungslos vom Fluorophor auf den Schalter übertragen) (a) oder durch im Strahlengang befindliche Moleküle reabsorbiert (b).

Unter den gewählten Versuchsbedingungen mit einem hundertfachen Schalterüberschuss war aber mit hoher Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass die Fluoreszenzlöschung zu einem großen Anteil durch Filtereffekte hervorgerufen wurde. In der hier verwendeten Schalterkonzentration von  $10^{-3}$  mol/L wiesen die verwendeten bestrahlten Schalterlösungen eine signifikante Absorption im Emissionsbereich des Fluorophors auf, so dass ein Großteil des emittierten Lichts reabsorbiert werden konnte.

Durch Veränderung des Schalter/Farbstoff-Verhältnisses auf 1:1 konnte gezeigt werden, dass mit dieser Mischung keine Fluoreszenzlöschung stattfand, da in einer solch verdünnten Lösung eine räumliche Nahorientierung von Schalter und Farbstoff statistisch sehr unwahrscheinlich ist, so dass es weder zu einem FRET-Prozess noch aufgrund der Verdünnung zu einem Filtereffekt kommen konnte.

In einem umgekehrten Experiment, einer Änderung des Schalter/Fluorophor-Verhältnisses von 100:1 zu 1000:1, wurde eine Mischung aus Diarylethen **45** als Photoschalter und Rhodamin B (**74**) als Fluorophor in DCM verwendet (Strukturen s. Abb. 4.41). Rhodamin B (**74**) wurde verwendet, da sowohl die nötige Anregungs- als auch die Emissionwellenlänge im Bereich der Absorptionsbande der geschlossenen Form von **45** liegt. Diese Voraussetzungen wurden gewählt, um den im folgenden beschriebenen Effekt zu veranschaulichen.

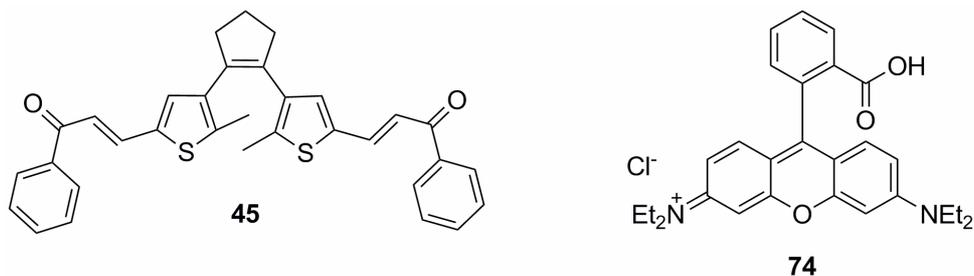


Abb. 4.41: Strukturen von Diarylethen **45** und Rhodamin B (**74**), die für Fluoreszenzmessungen mit einem hohen Schalterüberschuss ( $\geq 100:1$ ) eingesetzt wurden.

Bei der Messung war im Emissionsspektrum zu erkennen, dass neben dem emittierten Fluoreszenzlicht auch die Bande, welche durch das Streulicht des Anregungslichts hervorgerufen wurde, gelöscht wurde (s. Abb. 4.42). Dies ist ebenfalls ein deutliches Zeichen dafür, dass bei Versuchen in Lösung ein hoher Anteil der Fluoreszenzlöschung auf interne Filtereffekte und somit Reabsorption zurückzuführen ist.

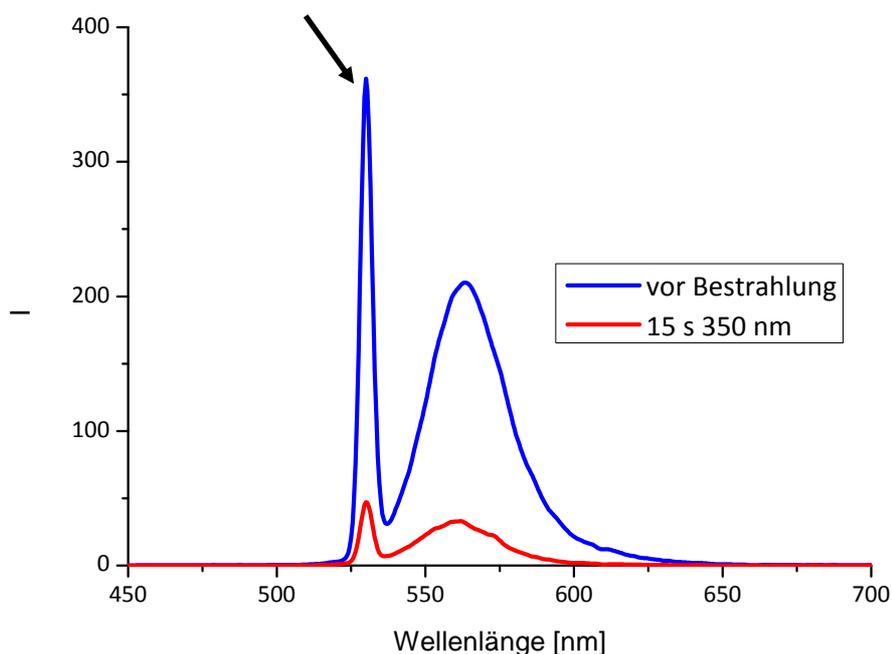


Abb. 4.42: UV/Vis-Spektren einer Lösung von **45** ( $10^{-3}$  mol/L) und Rhodamin B (**74**) ( $10^{-6}$  mol/L) in DCM vor und nach einer Bestrahlung bei 350 nm. Die Fluoreszenzanregungswellenlänge beträgt 530 nm. Die markierte Bande bei 530 nm ist die Streulichtbande.

Für den Ausschluss interner Filtereffekte ist nach HELL, wie auch unter 2.5 beschrieben, ein maximaler Absorptionwert der Lösung von 0.02 als Obergrenze anzunehmen, der bei den hier

vermessenen Systemen aufgrund der hoch zu wählenden Schalterkonzentration nicht zu realisieren war.<sup>[43]</sup> Ein großer Überschuss an Schalter war nötig, um FRET-Prozesse zwischen zwei Molekülen in dem relativ großen Messvolumen überhaupt möglich zu machen. Bei nicht kovalenten Systemen ist daher eine gewisse Mindestkonzentration erforderlich.

Aus diesem Grund wurde im Weiteren versucht, durch Minimierung des Durchtrittsweges des eingestrahlten und emittierten Lichts den Einfluss eines Filtereffekts auszuschließen. Hierfür wurden ähnliche Schalter/Farbstoff-Mischungen in dünne Gelschichten gebracht und die Löschung der Fluoreszenz optisch auf Einzelmolekülebene mit wesentlich geringeren Konzentrationen untersucht (s. 4.2.2).

Ein interessanter Fall von Fluoreszenzlöschung in Lösung konnte jedoch bei Verbindung **73** beobachtet werden. Dieses Diarylethen zeigte in der offenen Ringform eine geringe Eigenfluoreszenz, so dass anhand dieses Beispiels untersucht werden konnte, ob auch die synthetisierten Photoschalter ohne zusätzliche Fluorophore für RESOLFT-Methoden genutzt werden konnten. In diesem Fall wurde auch versucht, eventuelle Filtereffekte durch Verwendung einer geringeren Konzentration zu minimieren. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindung **73** war aber so gering, dass eine Konzentration von  $10^{-5}$  mol/L gewählt werden musste, um eine Fluoreszenz zu detektieren. Auch bei dieser Konzentration zeigte die Lösung eine sehr geringe Absorption, so dass Filtereffekte auszuschließen waren.

Bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm emittierte der Schalter in Ethanol mit einem Emissionsmaximum von 461 nm. Nach Bestrahlung dieser Lösung mit Licht einer Wellenlänge von 350 nm für 15 Sekunden konnte ein starker Rückgang der Fluoreszenz auf 17% der Ausgangsintensität beobachtet werden. Durch Einstrahlen von Licht einer Wellenlänge von 620 nm konnte die ursprüngliche Intensität wieder hergestellt werden. Die Rückschaltung benötigte in diesem Fall 25 Minuten und ein Überschreiten der Ausgangsintensität war auch hier wieder auf ein Verdampfen des Lösungsmittels zurückzuführen. Es konnte in der vermessenen Lösung keine Veränderung der Streulichtbande nach Schaltung des Moleküls beobachtet werden, obwohl in diesem Bereich eine Änderung der Absorptionsbanden während der Schaltung auftritt. Somit war davon auszugehen, dass bei diesen Messungen Filtereffekte nicht für eine Fluoreszenzlöschung verantwortlich waren. Die aufgenommenen Fluoreszenzspektren von Verbindung **73** sind in Abbildung 4.43 dargestellt.

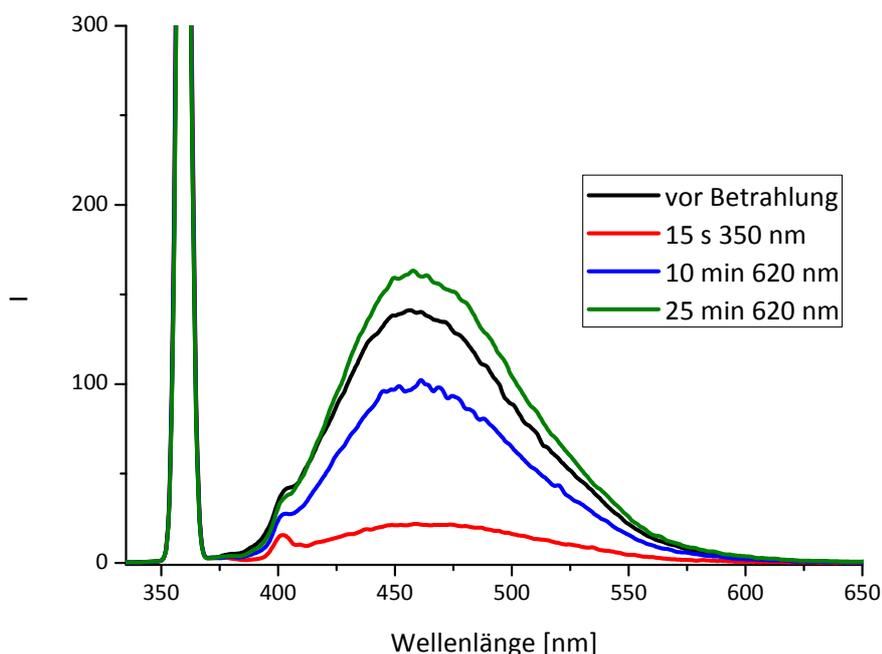


Abb. 4.43: Fluoreszenzspektren von Diarylethen **73** bei verschiedenen Bestrahlungszeiten in Ethanol (10<sup>-5</sup> mol/L). Eine Anregung der Fluoreszenz erfolgt bei 360 nm.

Die Verringerung der Fluoreszenzintensität konnte in diesem Fall mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Veränderung des konjugierten Systems während der Schaltung zurückgeführt werden. Dabei werden durch Erweiterung des Systems in der geschlossenen Form die Orbitale, in die eine Anregung und aus denen die Emission erfolgt, energetisch verschoben, so dass bei der eingestrahnten Anregungswellenlänge keine Fluoreszenz möglich ist.

Für Einzelmolekülaufnahmen dieser Verbindung unter dem Fluoreszenzmikroskop war die Fluoreszenzintensität nicht ausreichend, so dass keine Messungen in Polymerfilmen durchgeführt werden konnten.

### **4.2.2 Fluoreszenzlöschung im Polymerfilm**

Für Einzelmoleküluntersuchungen der nicht kovalent verknüpften Schalter/Fluorophor-Systeme wurden die beiden Komponenten zunächst in eine gesättigte Lösung von PMMA in Chloroform gegeben. Die so erhaltene Polymer-Lösung wurde auf einen schnell rotierenden Objektträger aufgetropft, um auf diese Weise eine Polymerschicht zur erhalten (spin coating), in die Diarylethen und Fluoreszenzfarbstoff eingeschlossen und fixiert sind. Bei den hier verwendeten Methoden war die effektive Konzentration der Schalter und Fluorophore im Polymerfilm durch den spin coating-Prozess nicht bekannt. Für die Messungen war lediglich das Verhältnis zwischen Schalter und Fluorophor relevant.

Durch die Verwendung extrem dünner Schichten (ca. 150 nm) sollte es ermöglicht werden, näherungsweise alle Farbstoffmoleküle und Schalter in eine Ebene zu bringen und so eine Reabsorption der Fluoreszenz durch andere Farbstoffe zu vermeiden. Weiterhin ist eine Fixierung der Moleküle wichtig, um die Fluoreszenzaufnahmen nicht durch auftretende Diffusionsbewegungen zu stören und auch um Schalter und Farbstoffe in räumlicher Nähe zu einander anzuordnen. Auch Photobleaching der Fluorophore und Ermüdungsprozesse der Schalter sollten durch den Einschluss der Moleküle in eine Polymermatrix verhindert werden, da Sauerstoff als Oxidationsmittel nicht in die Filme eindringen kann.

Die Untersuchungen von Fluoreszenzlöschungsprozessen auf Einzelmolekülebene in Polymerschichten mittels konfokaler Mikroskopie (Abrastern der Probe mit einem stark fokussiertem Laserstrahl) ist ein zeitaufwendiger und wenig effektiver Prozess. Stattdessen wurde für die Betrachtung der präparierten Schichten ein Weitfeldmikroskopieaufbau verwendet. Ein Vorteil der Weitfeldmikroskopie ist die Möglichkeit einen großen Bereich der Probenfläche gleichmäßig auszuleuchten. Hierbei wird zur effektiven Ausleuchtung der Probe ohne störende Streueffekte, die bei der herkömmlichen Transmissionsmethode (Durchstrahlen der gesamten Probenfläche mit der Anregungswellenlänge) auftreten, der Effekt der totalen internen Reflexion (TIRF) genutzt. Bei dieser Methode wird der Fluoreszenzanregungslaser durch spezielle Spiegel- und Linsensysteme in einem Winkel auf den Probenträger gelenkt, in dem er total reflektiert wird. Über dem Reflexionsmedium (in diesem Fall ein Objektträger) wird dabei ein evaneszentes (lat. *evanescere* = *verschwinden, sich verflüchtigen*) Feld erzeugt, in dem die Fluorophore in der Polymerschicht auf dem Objektträger angeregt werden. Die Laserintensität nimmt innerhalb dieses Feldes mit steigendem Abstand zum Objektträger exponentiell ab. Daher können nur Schichten direkt auf dem Objektträger angeregt werden.<sup>[82]</sup> Die Emission von im Probenfilm enthaltenen Farbstoffmolekülen wird mit Hilfe einer CCD-Kamera (s. Glossar) detektiert. Eine schematische Darstellung der TIRF-Methode ist in Abbildung 4.44 dargestellt.

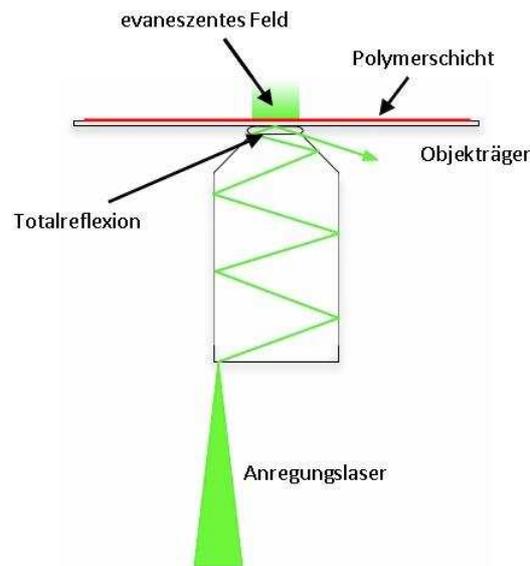


Abb. 4.44: Schematische Darstellung der auf TIRF basierenden Weitfeld-Fluoreszenzmikroskopie.

Bei den durchgeführten Messungen wurde ATTO 594 als Fluorophor verwendet. Hierbei handelt es sich um einen auf Rhodamin basierenden Fluoreszenzfarbstoff mit aus patentrechtlichen Gründen nicht veröffentlichter Struktur.<sup>[83]</sup> Dieser Farbstoff wurde für die Experimente aufgrund seiner hohen Photostabilität und Quantenausbeute ausgewählt. Somit ist es möglich die Oberflächen lange Zeit zu bestrahlen, ohne ein Photobleaching des Farbstoffs zu detektieren, welches die Messergebnisse verfälschen würde. Des Weiteren wies der Farbstoff eine Emissionsbande auf, welche im Bereich der Absorptionsbanden vieler hier vorgestellter Diarylethene lag. Somit war eine gute Überlappung dieser Banden gewährleistet ist, was eine effektive Fluoreszenzlöschung ermöglichte. Ein hohes Überlappungsintegral führt wie in der Literatur beschrieben zu einem guten Energieübertrag von dem Fluorophor auf das Diarylethen.<sup>[84]</sup>

Die präparierten, beschichteten Objektträger wurden unter dem Weitwinkel-Fluoreszenzmikroskop mittels Anregung durch einen 565 nm Laser untersucht. Bei geeigneter Konzentration der ATTO-Moleküle ( $10^{-9}$  mol/L) konnten separierte Molekülreflexe beobachtet werden. Hierbei handelt es sich um einzelne Rhodaminmoleküle, die in dem Polymerfilm eingebettet sind. Bei der Untersuchung der Schichten konnte bei der Fokussierung des Anregungslasers nur eine einzige Schicht aufgefunden werden, welche fluoreszierende Moleküle enthielt. Das bedeutet, dass die durch spin-coating erzeugten Polymerfilme so dünn sind, dass die Fluoreszenzmoleküle nahezu in einer Ebene und nicht übereinander liegen. Hierdurch ist gewährleistet, dass die Fluorophore ihre emittierte Fluoreszenz nicht gegenseitig wieder reabsorbieren. Eine der aufgenommenen Rhodamin-PMMA-Oberflächen ist in Abbildung 4.45 dargestellt.

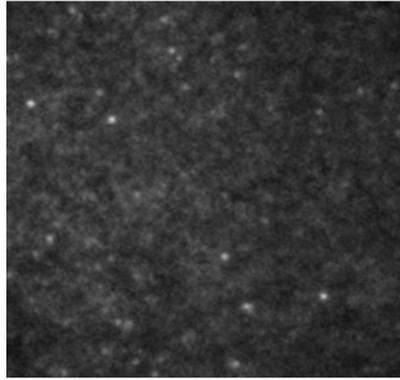


Abb. 4.45: Weitfeld-Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme von in PMMA-Film eingebettetem ATTO 594 bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 565 nm (fahl graue Punkte sind einzelne Rhodaminmoleküle, größere weiße Punkte sind Zusammenlagerungen mehrerer Rhodamine).

Nach dem Einschluss von Photoschaltern in die Polymerschichten kann über deren Lage hingegen keine Aussage getroffen werden. Um beurteilen zu können, ob eine Reabsorption der Fluoreszenz durch die Photoschalter auftreten könnte, wurden die präparierten Schichten mit Licht der Wellenlänge 350 nm bestrahlt, um die enthaltenen Diarylethene in die geschlossene Form zu überführen. Anschließend wurden die Schichten UV/Vis-spektroskopisch untersucht, um deren Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich zu bestimmen. Allerdings war die Detektionsgrenze des verwendeten UV/Vis-Spektrometers nicht empfindlich genug, um eine Absorption des Films zu messen. Da die Absorption der Schicht aber so gering war, konnte mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass eine Reabsorption von emittiertem Licht nur im untergeordneten Maße stattfand. Ähnliche Annahmen wurden von HELL bei den von ihm durchgeführten Fluoreszenzlöschversuchen im Polymerfilm gemacht. Hierbei gilt die Annahme, dass bei einer Absorption der Schicht unter 0.02, eine Reabsorption durch Farbstoffe oder Schalter in der Schicht auszuschließen ist.<sup>[43]</sup> Durch die gewählten Versuchsbedingungen war somit ein interner Filtereffekt durch Fluorophore oder Photoschalter zu vernachlässigen.

Als Referenz wurde ein Polymerfilm, welcher nur ATTO594 enthält, einige Minuten mit Licht der Wellenlänge 378 nm bestrahlt, um zu zeigen, dass kein Photobleaching auftrat. Auch nach längerer Bestrahlung blieb die Intensität der zu beobachtenden Fluoreszenzpunkte gleich. Ein Effekt durch Photobleaching konnte also in den folgenden Versuchen ausgeschlossen werden.

Es wurden verschiedene Oberflächen präpariert, die unterschiedliche Diarylethene und Schalter/Farbstoff-Verhältnisse enthielten. Als Schalter wurden die in 4.1.3 beschriebene Verbindung **39** und das schon bei Fluoreszenzlöschungen in Lösung untersuchte Diarylethen **45** verwendet (s. Abb. 4.46).

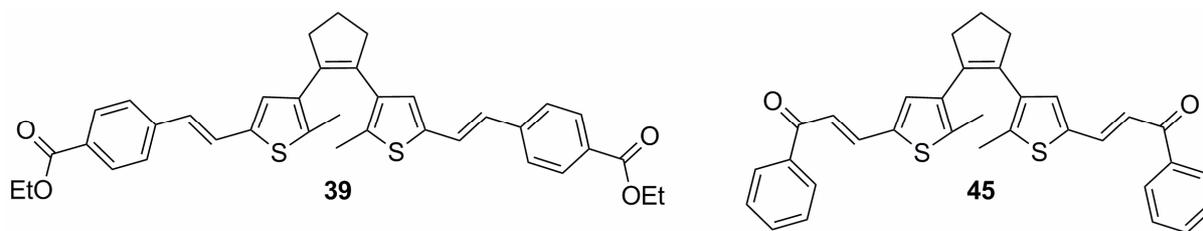


Abb. 4.46: Für die Fluoreszenzlösungs-Messung im PMMA-Film verwendete Photoschalter **39** und **45**.

Beide Schalter konnten in einem 1:1-Gemisch mit ATTO 594 keine Fluoreszenzlöschungseffekte hervorrufen, da bei diesem geringen Farbstoff/Schalter-Verhältnis eine räumliche Annäherung der beiden Komponenten statistisch nicht wahrscheinlich ist. Bei einem Verhältnis von 1000:1 (Diarylethen:ATTO 594) konnten jedoch signifikante Effekte erzielt werden, da hier der Überschuss an Schaltern groß genug war, dass eine räumliche Annäherung der Diarylethene an die Fluorophore bis auf wenige Nanometer (der Försterradius für einen FRET-Prozess liegt für die verwendeten Systemen bei etwa 5 nm; s. Kapitel 4.2.4) für nahezu alle Fluorophore möglich wurde.

Unter dem Weitfeldmikroskop konnten Einzelmolekülreflexe der ATTO-Farbstoffe in den präparierten Oberflächen bei aktivem Anregungslaser (565 nm) detektiert werden. Durch zusätzliche Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 378 nm konnten diese vollständig gelöscht werden. Die Leistung des UV-Lasers wurde dabei etwa doppelt so hoch gewählt wie die der Anregungswellenlänge, um eine Sättigung des Aus-Zustands zu erreichen.

Der Schaltprozess verlief extrem schnell und die Löschung trat sofort nach Einschalten des UV-Lasers auf. Bei Verwendung des Diarylethens **45** verlief auch die Rückreaktion innerhalb von Sekundenbruchteilen. Nach Ausschalten des UV-Lasers kehrten die Reflexe sofort zurück, da die Wellenlänge des Anregungslasers die Ringöffnungsreaktion der Diarylethene bewirkt. In Abbildung 4.47 sind Momentaufnahmen einer Polymeroberfläche mit **45** und ATTO 594 im Verhältnis 1000:1 vor, während und nach der UV-Bestrahlung dargestellt.

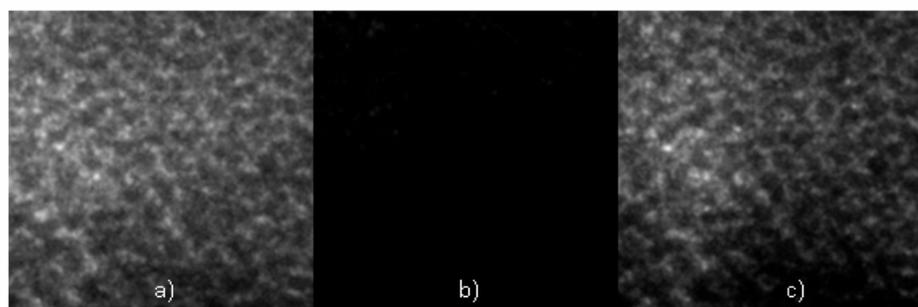


Abb. 4.47: PMMA-Oberfläche mit Verbindung **45** und ATTO 594 im Verhältnis 1000:1. a) Nur mit Anregungswellenlänge (568 nm), b) zusätzliche Einstrahlung mit 378 nm und c) erneut nur mit Anregungswellenlänge.

Analoge Beobachtungen konnten ebenfalls für die mit Verbindung **39** im gleichen Verhältnis zum Farbstoff präparierten Oberflächen gemacht werden. Allerdings war hierbei festzustellen, dass die Ringöffnung signifikant langsamer verlief als bei dem System mit **45**, bei dem die Rückreaktion sofort nach Abschalten des UV-Lasers auftrat. Bei mit **39** versetzten Oberflächen war eine Bestrahlungszeit mit der Fluoreszenzanregungswellenlänge von mehreren Sekunden nötig, um das System in den Ausgangszustand zurück zu versetzen. Diese Beobachtung stimmt auch mit Messungen in Lösung mit 590 nm überein, bei denen Verbindung **45** deutlich schneller wieder in die offene Form zu überführen war, als Verbindung **39**. Momentaufnahmen einer Oberfläche mit Diarylethen **39** und ATTO594 bei verschiedenen Bestrahlungszeiten sind in Abbildung 4.48 dargestellt.

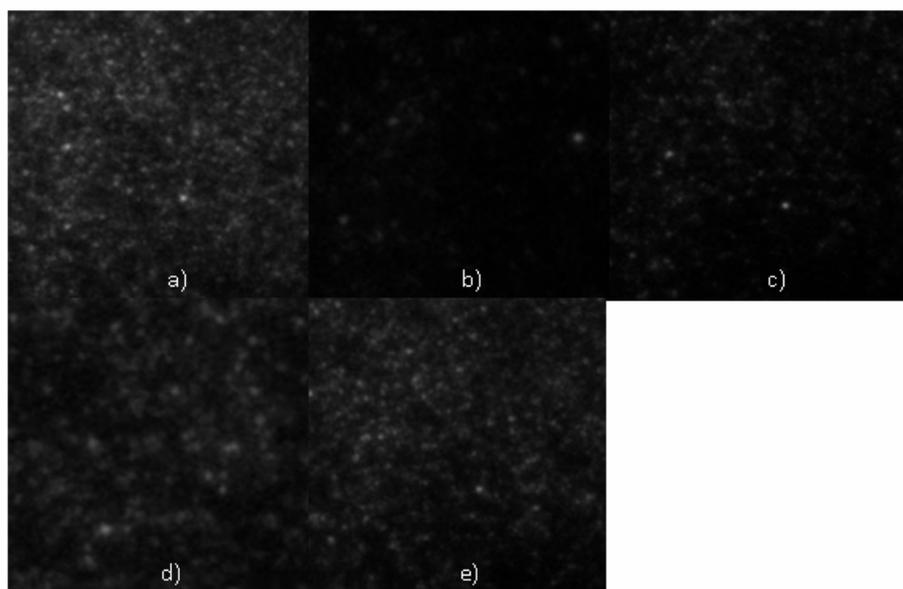


Abb. 4.48: PMMA-Oberfläche mit **39** und ATTO 594 im Verhältnis 1000:1. a) Nur mit Anregungswellenlänge (568 nm), b) zusätzliche Einstrahlung mit 378 nm, c) 2 s, d) 4 s und e) 6 s nach Abschaltung des UV-Lasers (nur Anregungswellenlänge).

Es war also davon auszugehen, dass sich Diarylethene und Fluorophore in der dünnen Schicht bei dem gegebenen hohen Überschuss an Diarylethenen so anordnen, dass ein Energieübertrag vom Donor (Diarylethen) auf den Akzeptor (Fluoreszenzfarbstoff) möglich war. Ebenfalls denkbar war auch eine Fluoreszenzlöschung durch Elektronenübertragung vom Fluorophor auf den Schalter. Jedoch war dies durch das hohe Überlappungsintegral zwischen Absorptionsbande des Schalters und Emissionsbande des Farbstoffes eher ein untergeordneter Prozess (s. Kapitel 4.2.4). Des Weiteren sollte ein Elektronenübertrag von dem schon positiv geladenen Rhodamin unwahrscheinlich sein.

### 4.2.3 Photoschaltbare Nanopartikel

In Polymerfilmen konnte in dieser Arbeit erfolgreich gezeigt werden, dass auch durch die Verwendung von nicht kovalent verknüpften Diarylethen/Fluorophor-Mischungen eine photoschaltbare Fluoreszenz ermöglicht werden kann. Weiterführend wurde versucht das Prinzip der Fluoreszenzlöschung durch Überschüsse an Photoschaltern auf eine Anwendung in Nanopartikeln zu übertragen. Wie in 2.6 beschrieben wurden bereits mit photoschaltbaren Fluoreszenzfarbstoffen „beladene“ Nanopartikel als Sonden für hochaufgelöste Fluoreszenzmikroskopie genutzt. Die Fragestellung ist nun, ob es möglich ist Nanopartikel zu erzeugen, die durch Einbringen von Fluoreszenzfarbstoffen und Diarylethenen ähnliche Eigenschaften bezogen auf die Fluoreszenzlöschung aufweisen wie die in 4.2.2 untersuchten Polymerfilme.

Für die geplanten Arbeiten sollten Siliziumoxid-Partikel verwendet werden, da diese einfach zu erhalten sind und eine gute Bioverträglichkeit aufweisen.<sup>[47]</sup> Dieser Teilarbeitsbereich wurde in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis SAUER und einer italienischen Arbeitsgruppe um LATTERINI bearbeitet. Zur Nanopartikelsynthese wurde dabei von einer *bottom up* Methode ausgegangen. Das bedeutet, dass die Partikel aus molekularen Bestandteilen aufgebaut werden und nicht wie bei der *top down* Methode aus bereits bestehenden makroskopischen Strukturen durch Kugelmühlen auf den Nanometerbereich verkleinert werden.<sup>[85]</sup> Als molekularer Baustein wurde für diese Versuche Kieselsäuretetraethylester (**75**) verwendet. Durch Zugabe von wässriger Ammoniaklösung zu einer ethanolischen Lösung von **75** wurde eine Kondensation zu Siliziumoxid-Nanopartikel initiiert (s. Abb. 4.49). Die Reaktionslösung wurde 24 Stunden gerührt und eine Trübung der Lösung zeigte das Entstehen von Partikeln an, welche abzentrifugiert und gewaschen werden konnten. Diese Methode geht auf STÖBER *et al.* zurück.<sup>[52]</sup>

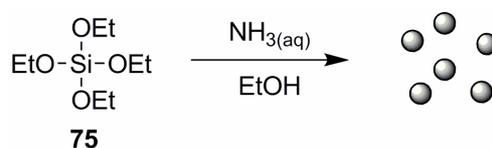


Abb. 4.49: Synthese von Siliziumoxid-Nanopartikeln aus Kieselsäuretetraethylester (**75**).

TEM-Aufnahmen (TEM s. Glossar) bestätigten die Entstehung von Nanopartikeln mit einer scharfen Größenverteilung bei einem Durchmesser von etwa 50 nm. Eine TEM-Aufnahme der erhaltenen Nanopartikel ist in Abbildung 4.50 gezeigt.

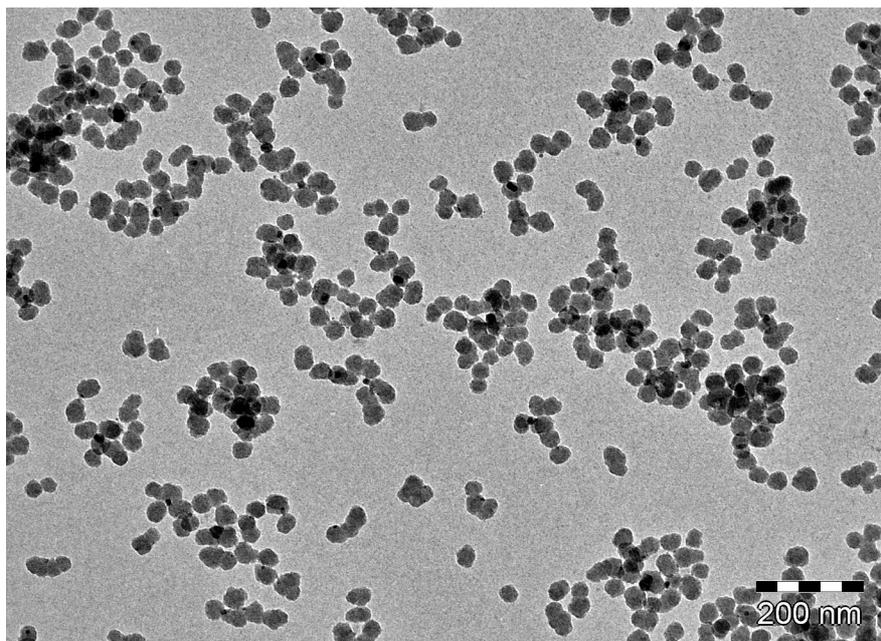


Abb. 4.50: TEM-Aufnahme der durch Kondensation von Kieselsäureethylester **75** erhaltenen Siliziumoxid-Nanopartikeln.

Siliziumoxid-Partikel konnten von der Arbeitsgruppe LATTERINI mit ATTO 594 modifiziert werden. Dazu wurde ATTO 594 über den korrespondierenden NHS-Ester an 3-Aminopropyltriethoxysilan (**76**) gekoppelt, welches dann in verschiedenen Konzentrationen zusätzlich zu dem Kieselsäureethylester **75** in die Reaktionslösung zur Bildung der Siliziumoxid-Nanopartikel gegeben und so mit einkondensiert wurde (s. Abb. 4.51).

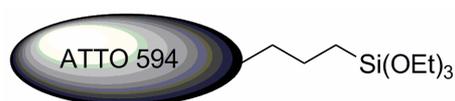


Abb 4.51. Für die Cokondensation mit Kieselsäureethylester (**75**) verwendetes Silylesterderivat des Rhodaminfarbstoffs ATTO 594.

Auf diese Weise konnten fluoreszierende Nanopartikel synthetisiert werden. Andere Fluoreszenzfarbstoffe konnten bereits auf ähnliche Weise von LATTERINI *et al.* in Siliziumoxid-Partikel eingeschlossen werden.<sup>[86,87]</sup>

Für das Einbringen von Diarylethenen in fluoreszierende Partikel wurde in dieser Arbeit eine nicht kovalente Methode gewählt. Hierzu wurden vor der Zugabe von Ammoniak Diarylethene in einer hohen Konzentration ( $10^{-4} - 10^{-3}$  mol/L) zugesetzt. Auf diese Weise sollte der Photoschalter während der Bildung der Nanopartikel in diese eingeschlossen werden. Für die Versuche wurde die auch schon im Polymer erfolgreich eingesetzte Chalconverbindung **45** verwendet (s. Abb. 4.52).

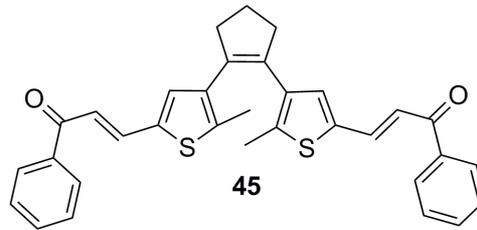


Abb. 4.52: Für die Synthese von photoschaltbaren Nanopartikeln verwendete Chalconverbindung **45**.

Die Konzentration an silylierten Rhodaminen, die bei der Nanopartikelsynthese mit Photoschaltern verwendet wurden betrug  $10^{-6}$  mol/L. Die auf diesem Weg erhaltenen Nanopartikel wurden unter einem Weitfeld-Fluoreszenzmikroskop in ähnlicher Weise untersucht wie die unter 4.2.2 beschriebenen Polymerfilme. Die Synthese der Nanopartikel erfolgte in Kooperationsarbeit der Arbeitsgruppen SAUER und LATTERINI mit den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen. Spektroskopische Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe SAUER durchgeführt. TEM-Bilder wurden von Michael Peter aufgenommen.

Die bei Zugabe von **45** zu der Reaktionslösung erhaltenen Nanopartikel zeigten eine sehr unhomogene Verteilung von fluoreszierenden Punkten unter dem Mikroskop (Schalterkonzentration **45**:  $4 \cdot 10^{-4}$  mol/L, Fluorophorkonzentration:  $10^{-6}$  mol/L). Zu erkennen waren einige Punkte mit dem Durchmesser von einigen Dutzend Nanometern, die jedoch keine schaltbare Fluoreszenz aufwiesen. Weiterhin waren große fluoreszierende kugelförmige Stellen zu erkennen, die sich durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 375 nm ausschalten ließen. Diese Stellen wiesen jedoch einen Durchmesser von mehreren hundert Nanometern auf, was darauf hindeutet, dass es sich hierbei nicht um Nanopartikel handelt, sondern um größere Konglomerate aus Schalter, Farbstoff und Nanopartikeln. TEM-Bilder dieser Nanopartikelchargen zeigen vorwiegend Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 50 nm, aber auch einige Zusammenlagerungen von Partikeln oder amorph polymerisiertem Material, die im TEM als amorphe Wolke auftreten. Innerhalb dieser Wolken wurden mit hoher Wahrscheinlichkeit sowohl Schalter-, als auch Farbstoffmoleküle angereichert und so könnten diese großen Strukturen für die schaltbaren Reflexe unter dem Mikroskop verantwortlich sein. Photoschaltbare Fluoreszenz konnte bei kleineren Partikeln nicht beobachtet werden.

Die photoschaltbaren Areale wurden auf ihr Schaltverhalten hin untersucht. So konnten wie auch schon bei Messungen in den Polymerfilmen eine große Anzahl von Schaltzyklen durchlaufen werden, in denen die Schaltung reversibel vollzogen werden konnte. Ein vollständiger Schaltzyklus eines beobachteten Fluoreszenzpunktes ist in Abbildung 4.53 gezeigt.

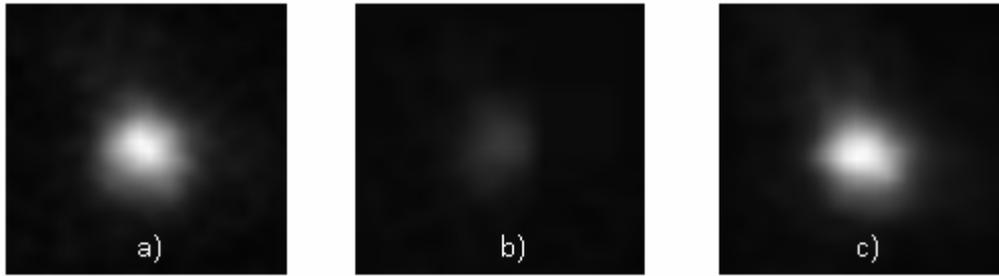


Abb. 4.53: Photoschaltbarer Fluoreszenzpunkt bei einem Nanopartikelansatz mit eingeschlossenem ATTO 594 ( $10^{-6}$  mol/L; kovalent verküpft) und Diarylethen **45** ( $4 \cdot 10^{-4}$  mol/L; nicht kovalent). a) Nur Anregungswellenlänge (568 nm), b) zusätzliche Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 378 nm, c) erneut nur Anregungswellenlänge.

Zu erkennen ist, dass der „Partikel“ nicht vollständig, aber zu einem sehr hohen Prozentsatz erlischt. Diese Restfluoreszenz könnte durch direkt auf der Oberfläche befindliche Farbstoffe hervorgerufen werden, deren Fluoreszenz nicht durch Resonanzenergieübertragung oder Reabsorption durch Photoschalter gelöscht werden konnte.

In Abbildung 4.54 sind über einen Zeitraum von 350 Sekunden An- und Aus-Schaltprozesse eines solchen photoschaltbaren Fluoreszenzpunktes dargestellt. Die Anregung der Fluorophore geschah mit Licht der Wellenlänge 568 nm. Die Schaltung der Diarylethene erfolgte mit 378 nm. Aufgetragen sind dabei die Anzahl der emittierten Photonen gegen die Zeit. Die zeitliche Auflösung der Messreihe beträgt 100 ms zwischen den aufgenommenen Bildern. Bei Einstrahlung der Schaltwellenlänge konnte ein deutlicher und reversibler Rückgang der Fluoreszenzintensität des „Partikels“ beobachtet werden. Bei diesem Experiment konnte ein maximaler Rückgang der Fluoreszenzintensität von etwa 50 % erreicht werden. Eine vollständige Löschung blieb mit hoher Wahrscheinlichkeit durch Ausbildung eines photochemischen Gleichgewichts (s. 4.2.4), sowie nicht löschrare Fluorophore auf der Oberfläche der beobachteten Struktur aus.

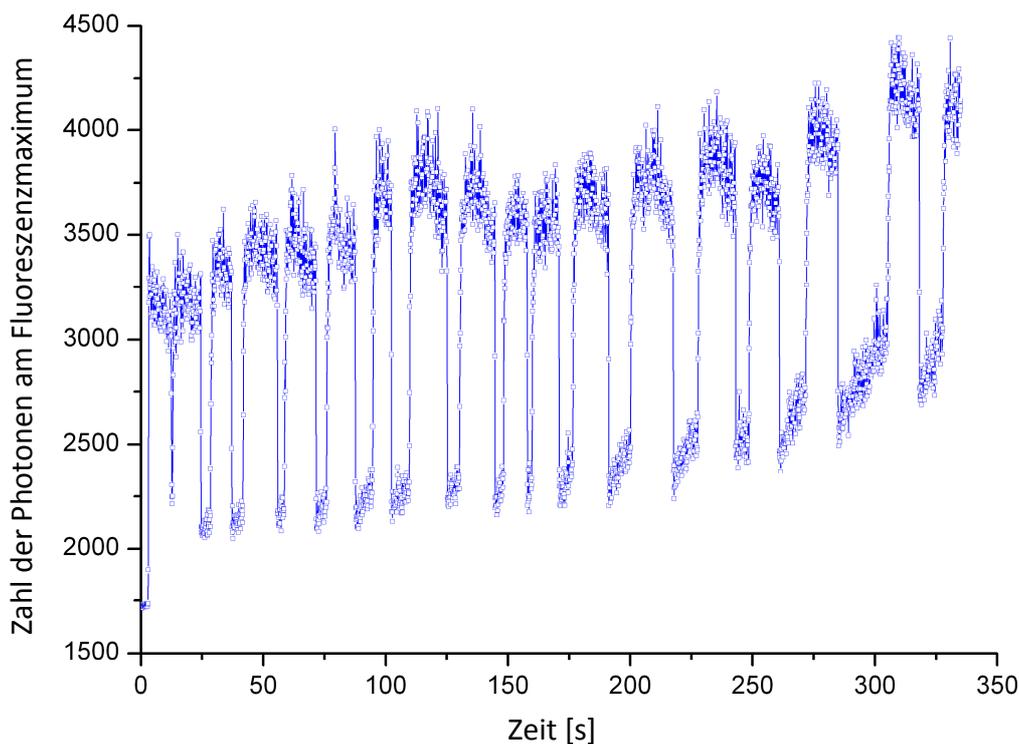


Abb. 4.54: Fluoreszenzschaltprozesse eines in Abbildung 4.52 gezeigten photochromen Spots bei konstanter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 568 nm (Bereich zwischen 3000 und 4000 Photonen) und kurzzeitiger Bestrahlung mit 378 nm (zwischen 2000 und 2500 Photonen). Gemessen wurde die Anzahl der detektierten Photonen. Die zeitliche Auflösung der Messung liegt bei 100 ms zwischen den aufgenommenen Bildern.

Mit der zuvor beschriebenen Methode scheint es nicht möglich, gezielt Nanopartikel zu synthetisieren, die bei kovalentem Einschluss der Farbstoffe gleichzeitig mit genügend Diarylethenen „beladen“ sind, so dass ein Fluoreszenzlöschprozess beobachtet werden kann.

Eine potentielle Lösung bietet die Verwendung silylesterfunktionalisierter Diarylethene. Hierbei sollen sowohl Farbstoff, als auch Diarylethen kovalent in die Nanopartikel einkondensiert werden.

Dazu wurde unter Analogie zu den Arbeiten von LATTERINI *et al.* zunächst untersucht, ob es möglich ist auch Rhodamin B (**74**), welches wesentlich kostengünstiger ist als ATTO 594, in einen Silylester zu überführen. Rhodamin B (**74**) wurde in DCM mit TBTU und Triethylamin versetzt (s. Abb. 4.54). Im Anschluss wurde 3-Aminopropyltriethoxysilan (**76**) zugegeben und die Reaktionslösung nach drei Stunden zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit einem Gemisch aus DCM und Methanol (20:1) säulenchromatographisch aufgereinigt, und **77** konnte in seiner nicht fluoreszierenden Lactam-Form erhalten werden (s. Abb. 4.55).

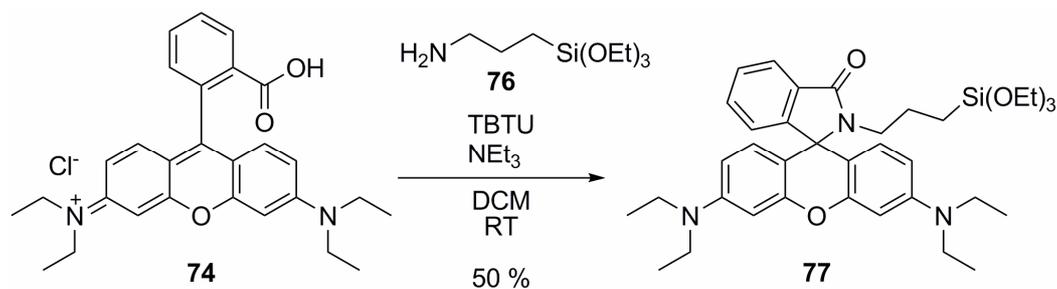


Abb. 4.55: Synthese eines silylierten Rhodaminderivats **77** ausgehend von Rhodamin B (**74**) und **76** durch Amidkupplung mit TBTU.

Die Lactam-Form von **77** stellt ein Problem für die Detektion mittels fluoreszenzspektroskopischen Methoden da, da nur die offene Form des Rhodamins eine signifikante Fluoreszenz aufweist. Die beiden Formen können durch Einstellung des pH-Werts ineinander überführt werden (sauer: offen, basisch: Lactam). Bei der Synthese der Nanopartikel herrschen jedoch basische Bedingungen, so dass Wege gefunden müssen, die Rhodamine nachträglich in die offene Form zu überführen. Alternativen bietet der Einsatz von sekundären Aminen, mit denen die Bildung der Lactam-Form nicht möglich ist. Diesbezügliche Arbeiten konnten bisher jedoch noch nicht durchgeführt werden. Weiterhin könnte eine Carboxyrhodamin-Derivat wie ATTO594 verwendet werden, um eine Amidkupplung an der Rhodamincarboxyfunktion und somit Lactambildungen zu vermeiden.

In Hinsicht auf eine silylierte Diaryletheneinheit wurde die in Abbildung 4.55 für Rhodamin B (**74**) beschriebene Reaktion analog an der Disäure **78** durchgeführt. Diese wurde durch Verseifung von **41** mit KOH in Ethanol unter Reflux erhalten. Die Verseifung war nach 4 h abgeschlossen und das Produkt konnte nach Wasserzugabe durch Ansäuern mit konz. HCl isoliert werden. Beim Ansäuern fiel die Disäure als Feststoff aus und konnte durch Filtration in 85 %iger Ausbeute isoliert werden (s. Abb. 4.56).

Die Säure **78** wurde im Anschluss mit **76** unter den oben beschriebenen Bedingungen umgesetzt. Bei der Synthese konnte eine Verbindung durch Säulenchromatographie mit DCM/Methanol (9:1) isoliert werden, die photochrome Eigenschaften aufwies, bisher aber aufgrund unzureichender Mengen und Reinheitsgraden nicht spektroskopisch identifiziert werden konnte. Weitere Studien zu silylierten Verbindungen zum Einkondensieren in Nanopartikel stehen somit noch aus.

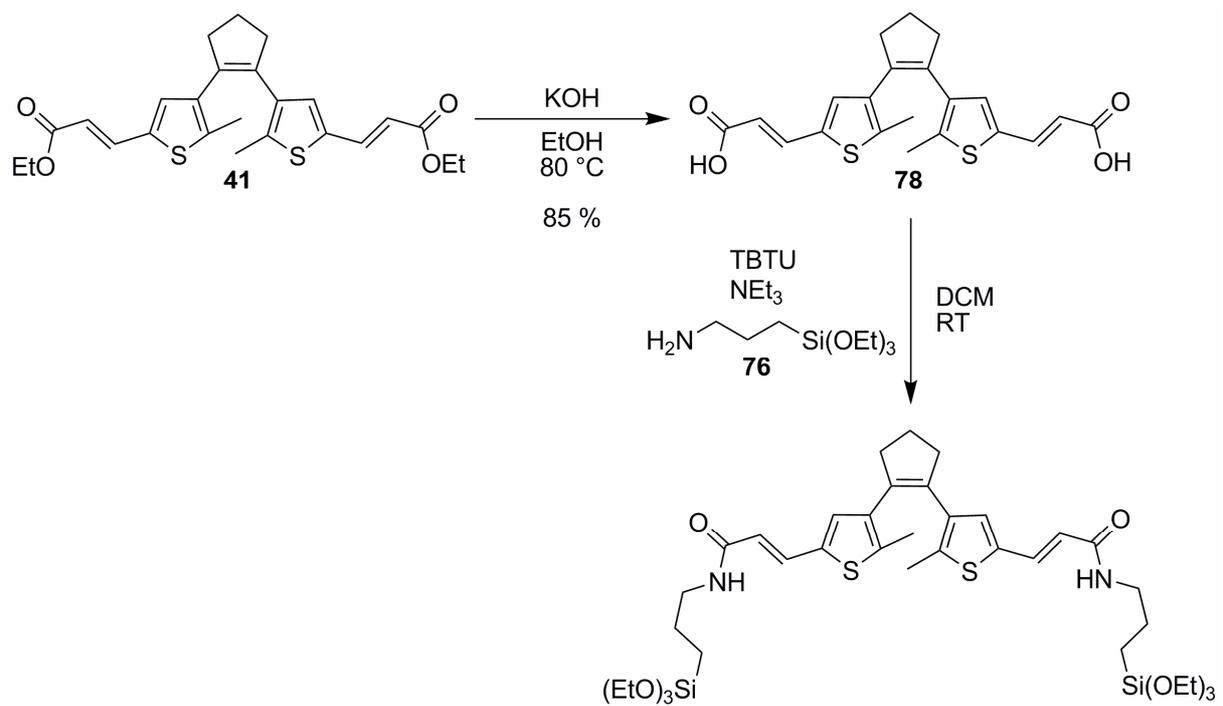


Abb. 4.56: Verseifung von **41** durch Umsatz mit KOH in Ethanol, sowie die geplante Synthese eines Diarylethenkieselsäureesters durch Amidkupplung von Disäure **78** mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (**76**).

### 4.2.4 Fluorophor/Diarylethen-Konjugate

In den bisher untersuchten Diarylethen/Fluoreszenzfarbstoff-Systemen waren die beiden Komponenten nicht kovalent verbunden. Das bedeutet, dass die räumliche Nähe für einen angestrebten FRET-Prozess in hochverdünnten Lösungen, die für ein Messen der Fluoreszenz von intensiv emittierenden Farbstoffen nötig ist, nicht gegeben ist. Wie unter 2.5 gezeigt sind in der Literatur diverse Beispiele für photoschaltbare Fluoreszenzfarbstoffe beschrieben worden. Jedoch sind bisher kaum Beispiele bekannt, bei denen diese Fluorophore mit sichtbarem Licht geschaltet werden können. Bei einer Anwendung für hochauflösende Fluoreszenzmikroskopie, speziell bei *in vivo*-Experimenten, sind aber vor allem solche Systeme von Vorteil, um eine Schädigung der zu untersuchenden Systeme durch hochenergetische Strahlung zu vermeiden.

Mit den in 4.1.3 beschriebenen Photoschaltern wurden für diesen Zweck äußerst geeignete Systeme dargestellt, da sie zum einen ein zu dem Messaufbau optimiertes Absorptionsverhalten im sichtbaren Bereich aufweisen und zum anderen geeignete Funktionalitäten besitzen, die eine Modifikation mit einem Fluoreszenzfarbstoff ermöglichen.

Als Farbstoffe haben sich Rhodamin-Derivate aufgrund ihrer hohen Quantenausbeuten und Photostabilitäten bewährt. Eine hohe Quantenausbeute erhöht die Empfindlichkeit der verwendeten Mikroskopiemethoden. Im Folgenden wird über Untersuchungen bezüglich der kovalenten Verknüpfung dieser beiden Einheiten berichtet, sowie über die Eigenschaften der erhaltenen Konjugate.

Wie auch schon in den vorangegangenen Kapiteln hat sich der Farbstoff ATTO 594 als gut geeignet für die Fluoreszenzlöschungsexperimente erwiesen. Dieser äußerst stabile Rhodamin-Farbstoff könnte durch geeignete Funktionalisierung für eine Kupplung mit den im Vorfeld dargestellten Diarylethensäuren verwendet werden, jedoch sind ATTO 594 und ähnliche Derivate extrem teuer.<sup>[88]</sup>

Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit das kostengünstige Rhodamin B (**74**) verwendet und nach einer Vorschrift von FRANCIS *et al.* mit einer Piperazineinheit versehen.<sup>[89]</sup> Hierzu wurde zunächst eine Lösung von **74** in Ethylacetat mit einer wässrigen NaOH-Lösung (1M) ausgeschüttelt und so in seine lactoide Form überführt. Diese wurde dann in Toluol mit Trimethylaluminium aktiviert und mit Piperazin versetzt. Die Reaktion wurde anschließend gemäß der Vorschrift aufgearbeitet und das Aminoderivat von Rhodamin B **79** wurde mit einer Ausbeute von 64 % über zwei Stufen erhalten. Die Syntheseroute ist in Abbildung 4.57 dargestellt.

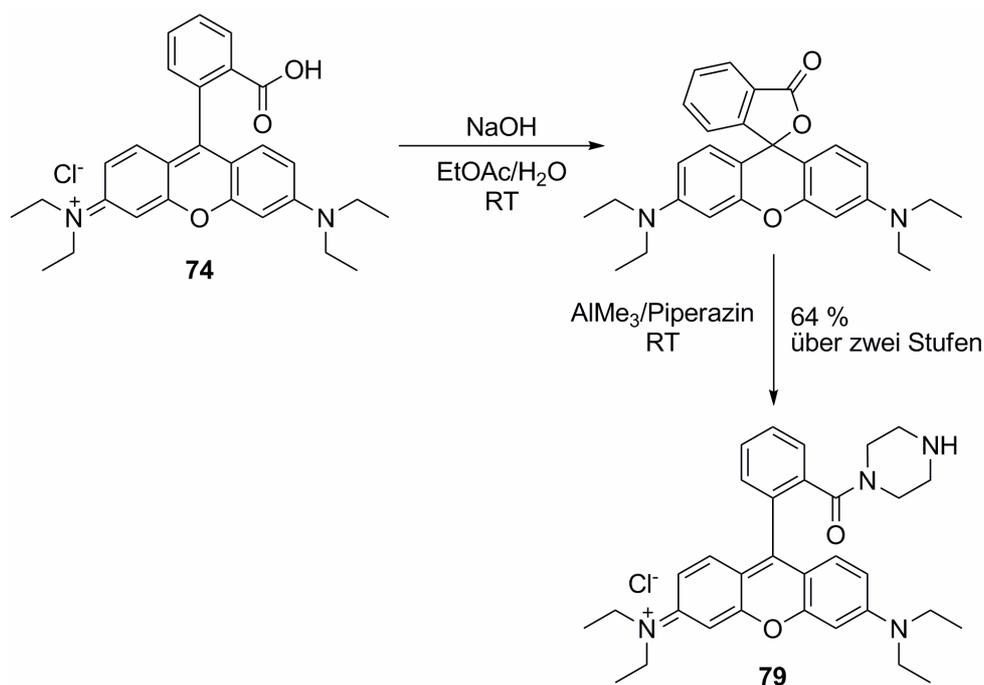


Abb. 4.57: Synthese eines Rhodamin-Piperazinderivats **79** aus Rhodamin B (**74**) nach FRANCIS.<sup>[89]</sup>

Das auf diesem Wege erhaltene sekundäre Amin konnte in einer Amidkupplung leicht unter Verwendung von TBTU und Triethylamin als Base mit den dargestellten Diarylethensäuren **78** und **73** gekuppelt werden. Hierzu wurden die Säuren **78** und **73** in DCM gelöst und TBTU und Triethylamin zur Aktivierung der Säurefunktionen zugegeben. Nach einer halben Stunde bei Raumtemperatur wurde **79** im leichten Überschuss gelöst in DCM zugegeben. Nach Abschluss der Reaktion (DC-Kontrolle) wurde das Lösungsmittel entfernt und die synthetisierten Konjugate konnten über eine Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM/Methanol 6:1 bzw. 9:1) in 25 %iger bzw. 44 %iger Ausbeute isoliert werden (s. Abb. 4.58).

Das erhaltene Konjugat **80** wurde als *E-E*-Isomer erhalten und über <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, sowie massenspektroskopische Methoden identifiziert. Für die Synthese von **81** wurde die Säure **73** als Isomerengemisch aus *E-E*- und *E-Z*-Isomer eingesetzt. Diese Konformation blieb auch im Konjugat erhalten. Durch die Überlagerung der einzelnen Signale im NMR-Spektrum war eine Zuordnung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signal nicht möglich. Diese Verbindung **81** wurde über feinmassenspektrometrische Messungen charakterisiert. Als Gegenion zu der Rhodamineinheit war in allen hier beschriebenen Fällen Chlorid anzunehmen, da bei allen Synthesen darauf geachtet wurde in den letzten Arbeitsschritten mit chlorid-haltigen Reagenzien zu arbeiten (HCl, Brine etc.). Ein Reaktionsschema zu dem Konjugat **80** ist in Abbildung 4.58 dargestellt. Die analog synthetisierte Verbindung **81** ist in Abbildung 4.59 schematisch gezeigt.

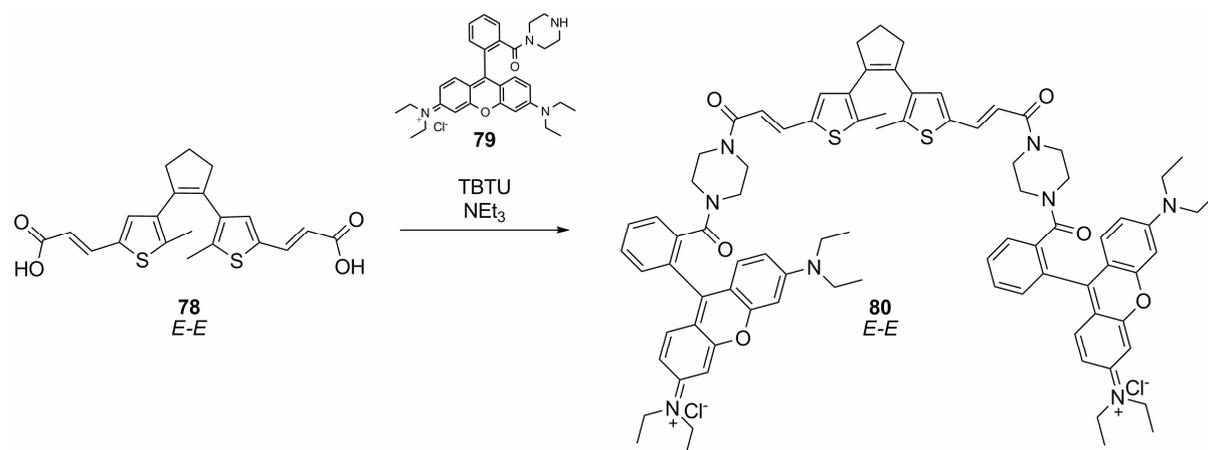


Abb. 4.58: Synthese der Diarylethen/Rhodaminkonjugate **80** (reines *E-E*-Isomer) durch Amidkupplung der Säure **78** mit dem Rhodaminderivat **79**.

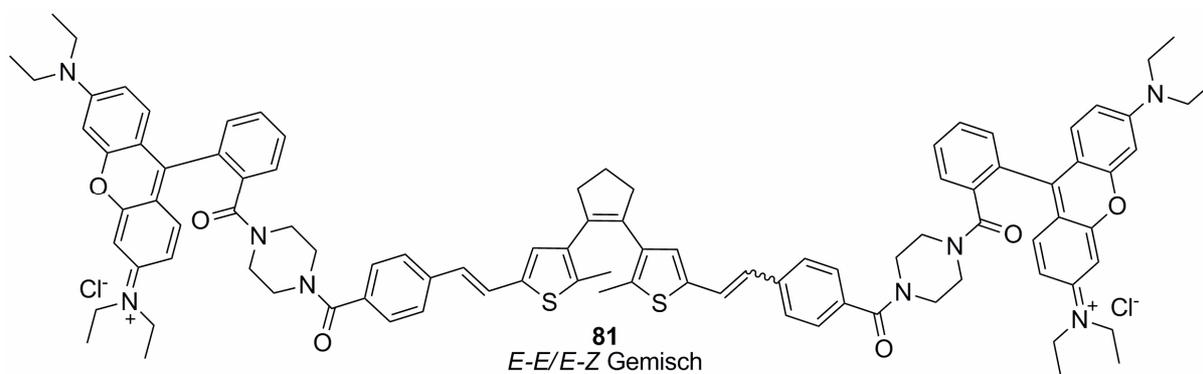


Abb. 4.59: Darstellung von Konjugat **81** unter Verwendung der Disäure **73** (Gemisch aus *E-E*- und *E-Z*-Isomer) in der in Abb. 4.58 dargestellten Syntheseroute. Erhalten wurde ein Gemisch aus *E-E*- und *E-Z*-Isomer.

Analog konnte auch ein Diarylethen mit nur einem Farbstoff aus der unter 4.1.5 beschriebenen Monocarbonsäure **71** synthetisiert werden. Dieses Konjugat **82** konnte nach Säulenchromatographie in einer Ausbeute von 79 % isoliert werden und wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und massenspektrometrisch identifiziert. Ein Syntheschema des monofunktionalisierten Konjugats **82** ist in Abbildung 4.60 gezeigt.

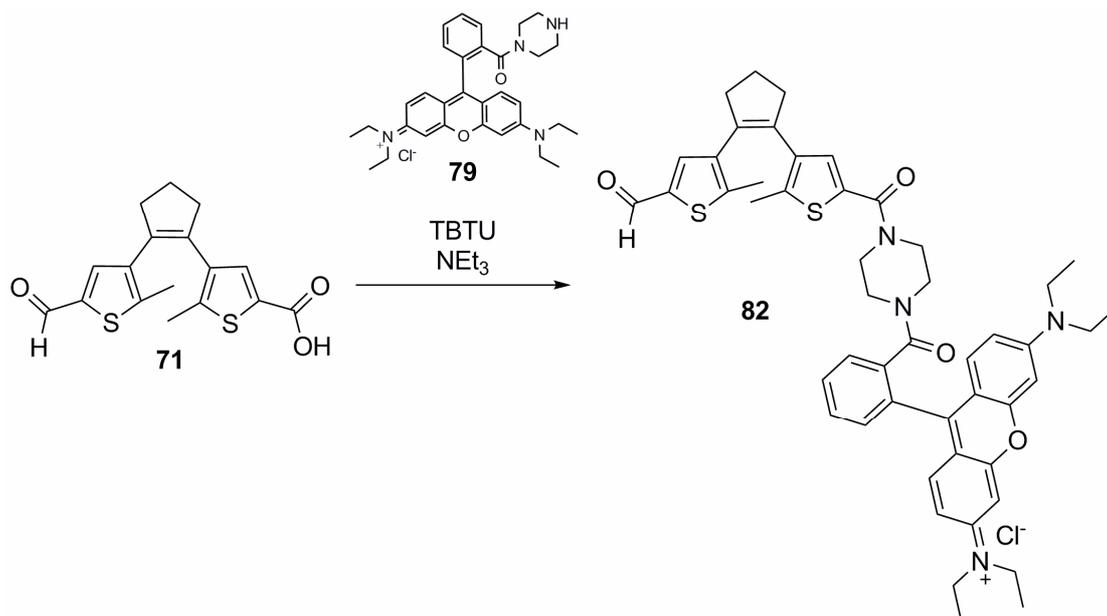


Abb. 4.60: Synthese von Verbindung **82** durch Amidkupplung des unsymmetrischen Diarylethens **71** mit dem Rhodaminderivat **78**.

Alle synthetisierten Konjugate **80-82** waren photochrom. Eine schwach verdünnte Lösung der Verbindungen färbte sich bei Bestrahlung mit der geeigneten Wellenlänge von rosa zu violett, was der Mischfarbe aus dem Blau der verwendeten Schalter in der geschlossenen Form und der roten Farbe des Rhodamins entspricht.

Die spektroskopischen Eigenschaften von **78** änderten sich bei der Kupplung mit den jeweiligen Säuren kaum. Bei einem Vergleich eines UV/Vis-Spektrums von **78** mit einem Spektrum des Konjugats **80** war zu erkennen, dass lediglich eine geringe Verschiebung der Absorptionsbande des Rhodamins im sichtbaren Spektralbereich auftrat. Die Banden im UV-Bereich der Spektren unterschieden sich bis auf ihre Intensität ebenfalls kaum, so dass davon auszugehen war, dass die Absorptionsbanden des Schalters von denen des Rhodamins nahezu komplett überlagert wurden (s. Abb. 4.61).

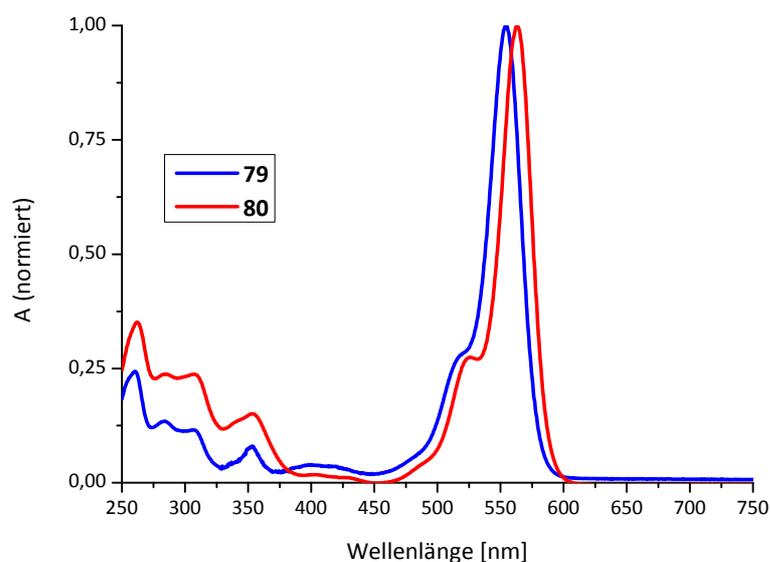


Abb. 4.61: Vergleich der UV/Vis-Absorptionsspektren von **79** (blau) und dem Konjugat **80** (rot).

Der Schaltprozess der Verbindungen konnte UV/Vis-spektroskopisch verfolgt werden. Hierbei war zu beobachten, dass die Absorptionsbande, welche durch die Rhodamineinheit hervorgerufen wurde, sehr stark mit der beim Ringschluss des Diarylethens entstehenden Bande überlappt. In Abbildung 4.62 ist die Überlappung der Absorptionsbanden der Disäure **78** mit der Emmissionsbande des Rhodaminfarbstoffs **79** graphisch dargestellt. Befand sich der Schalter **78** in der offenen Konformation, so wies er keinerlei Absorption im Bereich der Emmission von **79** auf. In der geschlossenen Konformation war zu erkennen, dass die entstehende Absorptionsbande im sichtbaren Wellenlängenbereich exakt im Bereich der Fluoreszenzbande des Rhodamins **79** lag. Zur anschaulichen Darstellung wurde sowohl die Absorption der offenen Form von **78**, als auch die Emmission von **79** auf eins normiert. Die Absorptionswerte für die geschlossene Ringform von **78** wurden dabei durch den gleichen Faktor dividiert, wie die der offenen Form, um ein vergleichbares Spektrum zu erhalten.

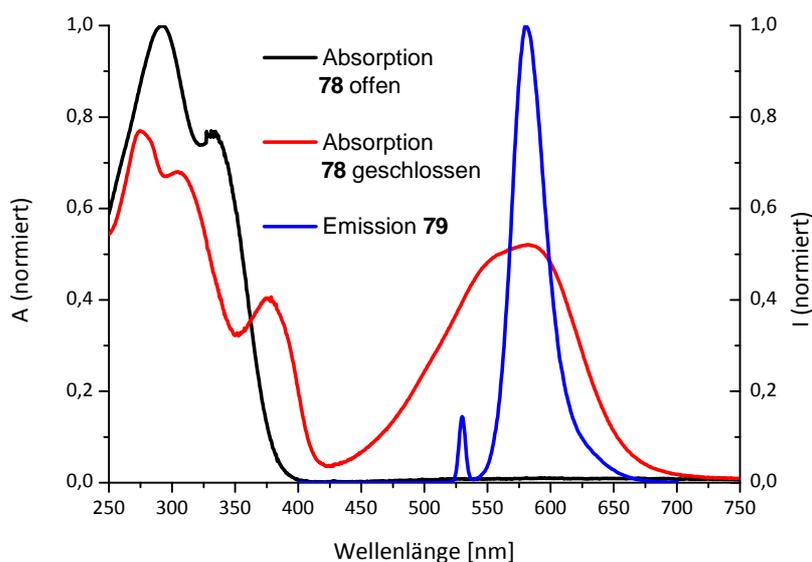


Abb. 4.62: UV-Vis-Spektren von offener und geschlossener Form des Diarylethens **78** und Fluoreszenzspektrum des Rhodaminderivats **79**. Absorption von **78** (offen) und Emission von **79** wurden auf eins normiert. Absorptionsdaten von **79** (geschlossen) wurde durch denselben Wert wie bei der offenen Form dividiert.

Auch bei der Schaltung der Konjugate konnte beobachtet werden, dass sich die bei dem Ringschluss auftretende Absorptionsbande im sichtbaren Bereich direkt unter der durch das Fluorophor hervorgerufenen Absorptionsbande befand. Exemplarisch sind in Abbildung 4.63 UV/Vis-Spektren eines Schaltzyklus von Verbindung **80** dargestellt.

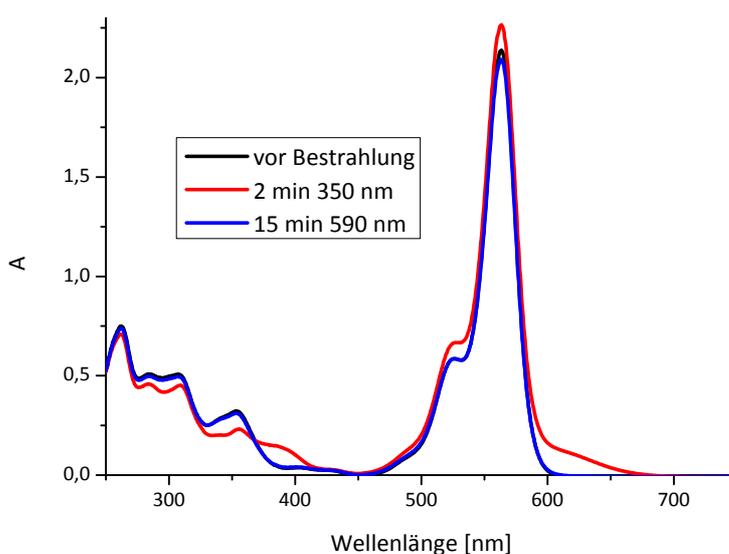


Abb. 4.63: UV/Vis-Spektren eines Schaltzyklus von Verbindung **80** in DCM bei verschiedenen Bestrahlungszeiten.

Verglichen mit der Intensität der Absorptionsbanden der zwei Rhodamineinheiten (Maximum bei 562 nm) fiel die Änderung der Absorptionskurven des Schalters relativ gering aus. Zu erkennen war aber ein hohes Maß an Reversibilität. Die Absorptionskurven vor und nach dem Schaltzyklus waren nahezu identisch. Ähnliche UV/Vis-spektroskopische Ergebnisse konnten auch für die beiden anderen Konjugate **81** und **82** erzielt werden.

Um im Folgenden zu untersuchen, ob die entwickelten Diarylethen/Rhodamin-Konjugate auch die angestrebte Fähigkeit zur photoschaltbaren Fluoreszenzlöschung zeigten, wurden diese zunächst in Lösung untersucht. Hierbei wurden hoch verdünnte Lösungen im Bereich von  $10^{-7}$  mol/L verwendet, um ein Auftreten eines Filtereffektes durch eine zu hoch konzentrierte Lösung auszuschließen. Die Konjugatlösung wurde im Fluoreszenzspektrometer mit einer Anregungswellenlänge von 530 nm vermessen. Bei allen Konjugaten war eine starke Fluoreszenz im Bereich zwischen 550 und etwa 650 nm mit einem Maximum bei 580 nm zu erkennen (s. Abb. 4.64).

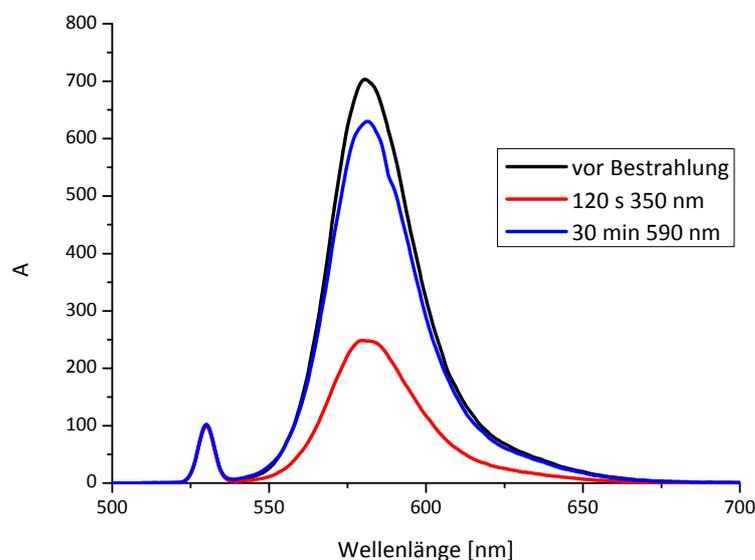


Abb. 4.64: Fluoreszenzspektren während eines Schaltzykluses des Konjugats **80** in DCM. Als Fluoreszenzanregungswellenlänge wurde Licht der Wellenlänge 530 nm gewählt.

Bei einer Bestrahlung der Probelösungen mit Licht der Wellenlänge 350 nm (Verbindungen **80** und **81**) bzw. 300 nm (Verbindung **82**) konnte bei allen Konjugaten eine Verringerung der Fluoreszenzintensität, die mit dem Ringschluss des Diarylethens einhergeht, beobachtet werden. Dieser Prozess war reversibel und die Fluoreszenzintensität ließ sich durch Einstrahlen von Licht einer Wellenlänge von 590 nm wiederherstellen.

Die Bestrahlungsdauer für das Schließen des Diarylethens war im Gegensatz zu dem freien Schalter innerhalb des Konjugates deutlich erhöht. Im Konjugat waren teilweise Bestrahlungszeiten

notwendig, die eine Größenordnung über denen des freien Schalters lagen. Die Rückschaltgeschwindigkeit war in etwa gleich. Dieser Befund war darauf zurückzuführen, dass **79** im Bereich der Schaltwellenlängen von 300 bzw. 350 nm Absorptionsbanden aufweist. Daher absorbiert das Fluorophor Photonen, die zur Schaltung des Diarylethens führen würden. Bei 590 nm zeigt das Rhodamin kaum noch Absorption und fängt somit kaum Photonen ab.

In Abbildung 4.64 ist zu erkennen, dass die Fluoreszenzintensität nicht vollständig auf null abfällt. Bei den hier synthetisierten Konjugaten sollte jedoch durch einen Resonanzenergietransfer sämtliche Fluoreszenzenergie auf den Schalter übertragen werden, da die für die Konjugate berechneten FRET-Effizienzen bei nahezu 100 % liegen (s. unten). Eine Erklärung für die bei allen diesen Konjugaten auftretende unvollständige Fluoreszenzlöschung ist die Einstellung eines photostationären Gleichgewichts, das sich bei der Bestrahlung einstellt. Dadurch liegen sowohl geschlossene (gelöschte), als auch offene (fluoreszierende) Konjugate in Lösung vor. In einem NMR-Versuch konnte exemplarisch für Verbindung **80** gezeigt werden, dass auch bei längerer Bestrahlungszeit ab einem bestimmten Verhältnis zwischen offener und geschlossener Form keine Änderung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums auftrat. Bei einer sukzessiven Bestrahlung von **80** für 7 h mit Licht einer Wellenlänge von 350 nm konnte ein Endverhältnis von 1:3 (offen:geschlossen) festgestellt werden und damit war ein Rückgang der Fluoreszenz auf maximal 25 % zu erwarten. Dieses Ergebnis stimmte recht genau mit den Fluoreszenzlöschungsmessungen dieses Konjugats in Lösung überein. Hier war ein maximaler Rückgang der Fluoreszenz auf 20 % der Ausgangsintensität zu beobachten (s. Tabelle 4.5). In Abbildung 4.65 ist der zeitliche Verlauf einer sukzessiven Bestrahlung von **80** mit 350 nm dargestellt. Das Verhältnis zwischen offener und geschlossener Form wurde aus den Spektren durch das Integralverhältnis zwischen dem Dublett bei 6.63 ppm (offen) und den beiden Signalen bei 6.45 und 6.30 ppm (geschlossen; Verhältnis 1:1) ermittelt.

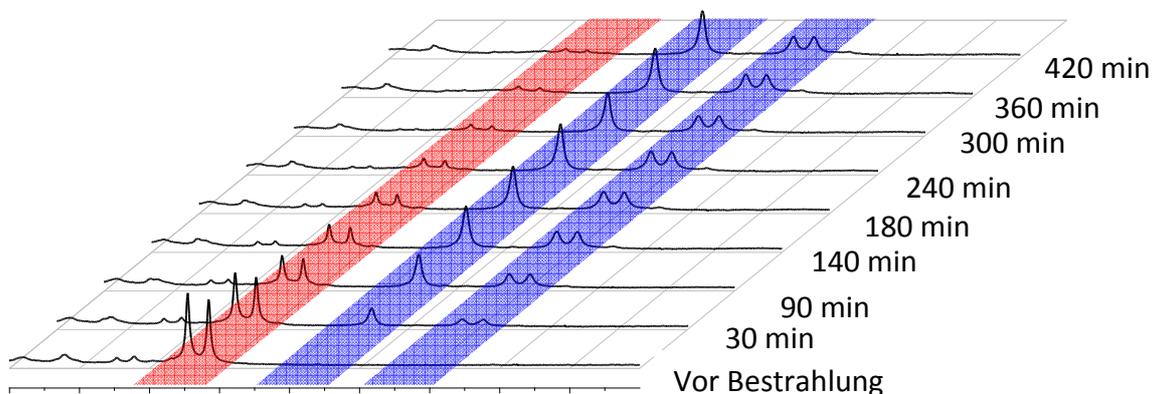


Abb. 4.65: Sukzessive Bestrahlung von **80** in Methanol- $d_4$  mit Licht der Wellenlänge 350 nm. Die Signale der offenen Form sind in rot dargestellt, die der geschlossenen in blau. Ab einer Bestrahlungszeit von 360 min tritt bei weiter Bestrahlung keine Änderung auf.

Durch diese Messungen konnte erwiesen werden, dass eine Löschung der Fluoreszenz in den Konjugaten **80-82** durch die geschlossenen Diarylethene vollständig ablief. Das Ausmaß der Löschung hing direkt von der Menge an geschalteten Diarylethenen ab. Somit konnte auch gezeigt werden, dass es bei den verwendeten Versuchbedingungen auch irrelevant ist, ob eine (**82**) oder zwei (**80** und **81**) fluoreszierende Gruppen im Konjugat vorhanden sind.

HELL *et al.* berichteten ebenfalls über nicht vollständige Fluoreszenzlöschung bei einigen der von ihnen dargestellten Verbindungen. Als Begründung hierfür wird ebenfalls das Auftreten eines photochemischen Gleichgewichts zwischen offener und geschlossener Ringform angeführt.<sup>[37]</sup> Hierbei variierten die Gleichgewichtsverhältnisse auch bei untereinander sehr ähnlichen Verbindungen zwischen 50 und 100 %. Allerdings war auch in der Literatur keine Erklärung für diesen Sachverhalt aufgeführt.

Eine Zusammenfassung der in dieser Arbeit synthetisierten Konjugate **80-82** und deren Schaltverhalten, wie auch Ausbeuten ist in Tabelle 4.5 dargestellt.

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der Daten der synthetisierten Diarylethen/Rhodamin-Konjugate.

Konjugat	Schaltwellenlänge [nm]	Minimale Fluoreszenz nach Bestrahlung [%]	Ausbeute [%]
<b>80</b>	350	20	25
<b>81</b>	375	24	44
<b>82</b>	300	36	79

Zur Abschätzung, ob die Fluoreszenzlöschung der Konjugate durch einen FRET-Prozess hervorgerufen wurde, wurden zunächst die Überlappungsintegrale der Absorptionsbanden des Diarylethens (Akteptor) und der Emissionsbanden des Fluorophors (Donor) bestimmt, um mit diesen Daten die Försterradien der Konjugate berechnen zu können. Über die Försterradien, bei denen die FRET-Effizienz noch 50 % beträgt, war eine Abschätzung der FRET-Effizienz der Konjugate möglich. Die Berechnungen der Überlappungsintegrale  $J$  wurden für die  $\pi$ -erweiterten Konjugate **80** und **81** durchgeführt. Für die Bestimmung der Werte wurden Absorptions- bzw. Emissionsspektren der „Konjugat-Grundbausteine“ (Disäuren **73** und **79** und Rhodaminfarbstoff **79**) verwendet. Durch UV/Vis-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich die Absorptionsbanden der Disäuren **73** und **78**, sowie die Emissionsbanden von **79** bei Kupplung der Komponenten nur vernachlässigbar verschieben (s. Abb. 4.61). Somit findet nahezu keine elektronische Beeinflussung von Donor und Akzeptor bei Kupplung der beiden Einheiten statt. Die Überlappungsintegrale  $J$  wurden anhand folgender Formel berechnet (s. Abb. 4.66).<sup>[90]</sup>

$$J = \int F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

Abb. 4.66: Formel zur Berechnung von Überlappungsintegralen  $J$  von Akzeptorabsorptions- und Donoremissionsbanden. Hierbei wurde  $F_D$ , das Emissionsspektrum des Donors (in diesem Fall **79**), normiert, so dass galt  $\int F_D(\lambda) d\lambda = 1$ . Der Wert  $\epsilon_A$  gibt den Extinktionskoeffizienten des Akzeptors (in diesem Fall die Disäuren **73** und **78**) bei der gewählten Wellenlänge  $\lambda$  an. Als Wert für  $\lambda$  wurde das Emissionsmaximum von **79** gewählt.

In der offenen Form der Diarylethene war nahezu keine Überlappung der Absorptions- und Emissionsbanden zu erkennen. In der geschlossenen Form ließen sich die Überlappungsintegrale  $J$  als  $2.058 \cdot 10^{15}$  für Verbindung **80** und als  $1.559 \cdot 10^{15}$  für Verbindung **81** berechnen. Über diese Integrale ließen sich die jeweiligen Försterradien  $R_0$  für die Konjugate berechnen (s. Abb. 4.67).<sup>[90]</sup>

$$R_0 = (8.875 \cdot 10^{-5} \kappa^2 \phi_d J / n^4)^{1/6}$$

Abb. 4.67: Formel zur Berechnung des Försterradius  $R_0$ . Hierbei sind  $\kappa^2 = 2/3$  (für frei bewegliche Dipole)<sup>[91]</sup>,  $\phi_D$  die Quantenausbeute des Fluorophors (für **79**  $\phi_D = 0.24$ )<sup>[89]</sup>,  $J$  das jeweilige Überlappungsintegrale und  $n$  der Brechungsindex des Lösungsmittels (in diesem Fall Ethanol  $n = 1.36$ ).

Der Försterradius  $R_0$  für **80** betrug 4.53 nm, der für **81** betrug 4.32 nm. Diese berechneten Werte lagen über den Werten, die für die Abstände zwischen Photoschalter und Fluorophor aus der Struktur der Konjugate abgeschätzt wurden. Diese Werte beliefen sich auf 1.65 nm für **80** und 2.02 nm für **81**. Anhand dieser Daten konnte die FRET-Effizienz  $E$  für die Konjugate **80** und **81** berechnet werden. Die Berechnung erfolgt nach der in Abbildung 4.68 dargestellten Formel.

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6}$$

Abb. 4.68: Formel zur Berechnung der FRET-Effizienz  $E$ . Hierbei sind  $R_0$  der Försterradius und  $R$  der Abstand zwischen Photoschalter (Akzeptor) und Fluorophor (Donor).

Anhand dieser Formel ließen sich FRET-Effizienzen von 100 % für **80** und 99 % für **81** errechnen. Somit wiesen die in dieser Arbeit synthetisierten Rhodamin/Diarylethen-Konjugate optimale Donor-Akzeptor-Abstände für einen vollständigen strahlungslosen Energieübertrag von der Fluorophor- auf die Diaryletheneinheit auf. Es war also mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass die beobachtete Fluoreszenzlöschung bei den Konjugaten **80** und **81** auf einen FRET-Prozess und nicht auf andere Mechanismen, wie zum Beispiel Elektronenübertragungen zurückzuführen war.

Nach den erfolgreichen Fluoreszenzlöschversuchen in Lösung wurden Einzelmoleküluntersuchungen der Konjugate **80-82** angestellt. Dazu wurden die Verbindungen in einer Konzentration von  $10^{-9}$  mol/L in PMMA-Filme eingelagert. Die Filme wurden wie oben beschrieben unter einem Weitfeld-Fluoreszenzmikroskop betrachtet. Hierbei wurden die Fluorophore mit Licht der Wellenlänge 568 nm angeregt. Eine Schaltung des Diarylethens geschah mit Hilfe eines 378 nm Lasers.

Innerhalb der Filme wurden sowohl fluoreszierende Einzelmoleküle, als auch kleinere Molekülkonglomerate beobachtet, die alle die erwartete Fluoreszenz zeigten. Bei Einstrahlung der UV-Wellenlänge konnte allerdings keine signifikante Abschwächung der Fluoreszenzintensität verzeichnet werden. Bei längerer Bestrahlungszeit mit Anregungs- und Schaltwellenlänge konnte ein irreversibles Verblässen der Farbstoffe festgestellt werden. Dies ist allerdings durch Referenzversuche mit Rhodamin B (**74**) im PMMA-Film als Photobleaching identifiziert worden, wobei sich die Farbstoffe zersetzen.

Eine Fluoreszenzschaltung im Polymerfilm ließ sich also auf diesem Wege nicht realisieren. Der Effekt der in Lösung beobachtet wurde blieb aus. Dies könnte darin begründet liegen, dass der Polymerfilm eine Vororientierung des Konjugats bewirkt und die Moleküle dann in dieser Position fixiert. Dies konnte bei den Schaltern ohne Fluorophor nicht beobachtet werden. Die Größe der Konjugate könnte einen erheblichen Einfluss auf das Verhalten der Schalter im festen Polymerfilm haben. So wäre eine erleichterte Fixierung der großen Seitenketten denkbar und die mit der Schaltung verbundene Konformationsänderung könnte nicht ablaufen. Andererseits ist es auch möglich, dass durch die Ausrichtung der Dipole der Donor- und Akzeptoreinheit für einen FRET-Prozess ungünstig ist, so dass kein Energieübertrag erfolgen kann.

Somit konnten bisher in dem verwendeten Polymer keine Einzelmolekülmessungen durchgeführt werden und auf diesem Weg keine Schaltraten für die Fluoreszenzlöschung bestimmt werden. Für mögliche Anwendungen in RESOLFT-Methoden ist allerdings die Messung in Lösung näher an den experimentellen Bedingungen, da die photochromen Fluoreszenzfarbstoffe für *in vivo*-Experimente genutzt werden sollen. Um den Fluoreszenzlöschprozess in Lösung besser charakterisieren zu können, wurden in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis SAUER Schaltraten der photoschaltbaren Fluoreszenz für ausgewählte Konjugate bestimmt.

Hierzu wurde zunächst die Fluoreszenzintensität der Verbindung **81** in Lösung zeitabhängig betrachtet. Die Messungen wurden bei einer konstanten Einstrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 514 nm mit einer Leistung von  $50 \text{ mW/cm}^2$  durchgeführt. In kurzen Abständen wurden Datenpunkte aufgezeichnet, um den zeitlichen Verlauf des Fluoreszenzlösch- und Wiederherstellprozesses zeitaufgelöst betrachten zu können. Trat eine Sättigung der Fluoreszenzintensität auf (Fluoreszenzintensität ist maximal) wurde kurzzeitig Licht einer

Wellenlänge von 405 nm mit einer Leistung von  $27 \text{ mW/cm}^2$  eingestrahlt. Direkt nach der Bestrahlung mit 405 nm war ein rapider Abfall der Fluoreszenzintensität zu verzeichnen. Ab einer bestimmten Minimalgrenze (in diesem Fall etwa 20 % der Ausgangsintensität) verlief die aufgenommene Abklingkurve asymptotisch zur x-Achse. An diesem Punkt war das System im Aus-Zustand gesättigt, da sich ein photochemisches Gleichgewicht eingestellt hat und die Intensität konnte nicht weiter verringert werden.

Bei Eintritt dieser Sättigung wurde erneut ausschließlich die Fluoreszenzanregungswellenlänge von 514 nm eingestrahlt. Zu erkennen war, dass die Fluoreszenzintensität langsam über etwa 2000 s auf ihren ursprünglichen Wert zurückging. Dieser Prozess ließ sich mehrere Male ohne Ermüdung durchlaufen (s. Abb. 4.69).

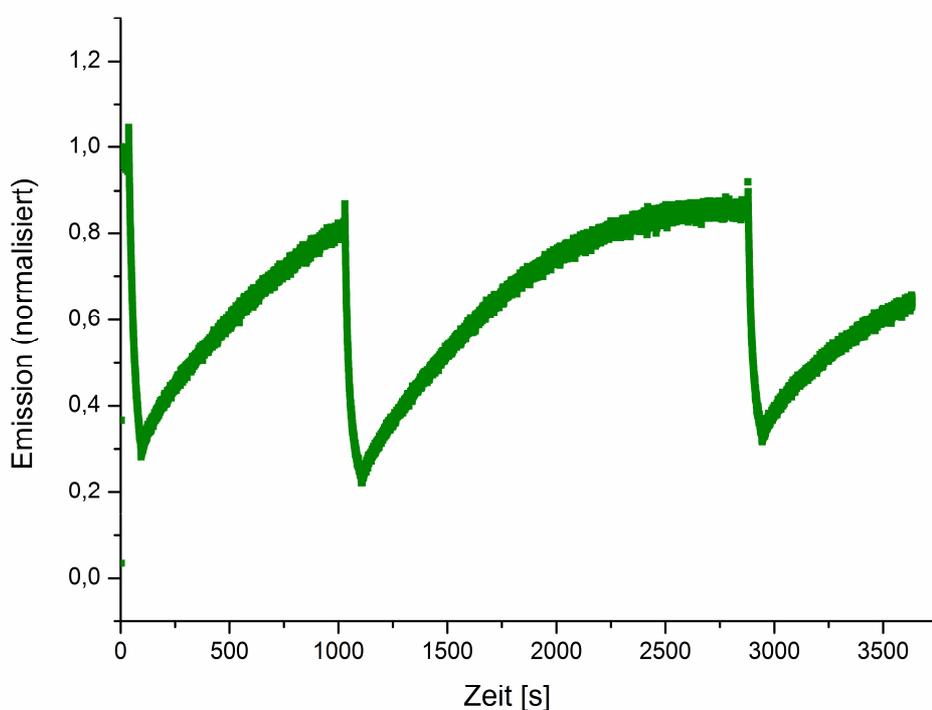


Abb. 4.69: Schaltzyklus der Verbindung **81** in Ethanol. Die Fluoreszenzanregung erfolgte bei 514 nm ( $50 \text{ mW/cm}^2$ ). Die Fluoreszenzlöschprozesse wurden mit Licht der Wellenlänge 405 nm ( $27 \text{ mW/cm}^2$ ) induziert. Die Bestrahlung erfolgte jeweils bis zu Sättigung des An- bzw. des Aus-Zustands.

Aus den erhaltenen Messkurven konnten An- und Ausschaltzeiten der Konjugate bestimmt werden, indem die Steigung der 1. Ableitung der erhaltenen, zeitabhängigen Fluoreszenzkurven für den An-, sowie für den Ausschaltprozess berechnet wurden. Die Geschwindigkeitskonstanten der Schaltung waren linear abhängig von der eingestrahlt Laserleistung. Daher wurden die Schaltraten bei unterschiedlichen Laserleistungen ermittelt.

Für den Aus-Prozess von Verbindung **81**, also das Schließen des Photoschalters, konnten unter Verwendung von Licht der Wellenlänge 405 nm leistungsabhängige Schaltraten bestimmt werden. Die Wiederherstellung der Fluoreszenz konnte durch die Fluoreszenzanregungswellenlänge von 514 nm erreicht werden. Die leistungsabhängigen Schaltraten des Aus- bzw. des An-Prozesses von Verbindung **81** sind graphisch in Abbildung 4.70 dargestellt. Die absoluten Werte für die Prozesse sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

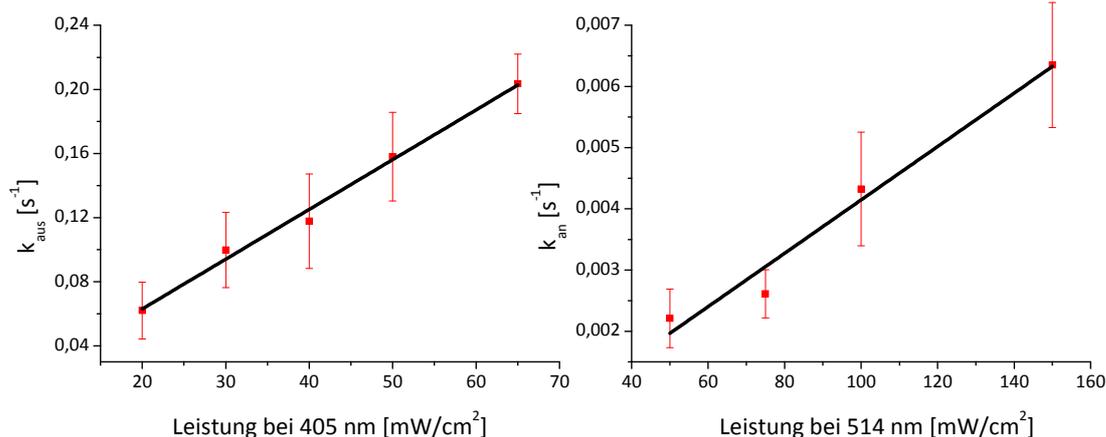


Abb. 4.70: Leistungsabhängige Schaltraten der Verbindung **81**. Links: Aus-Prozess (Löschung der Fluoreszenz mit 405 nm); rechts: An-Prozess (Wiederherstellung der Fluoreszenz mit 514 nm). Fluoreszenzanregungswellenlänge ist 514 nm.

Tabelle 4.6: Schaltraten für den Aus- bzw. den An-Prozess der Fluoreszenz bei Verbindung **81**.

Leistung bei 405 nm [mW/cm <sup>2</sup> ]	$k_{\text{aus}} [\text{s}^{-1}]$	Leistung bei 514 nm [mW/cm <sup>2</sup> ]	$k_{\text{an}} [10^{-3} \text{s}^{-1}]$
20	0.0620	30	2.21
30	0.1007	75	2.61
40	0.1180	100	4.32
50	0.1584	150	6.35
65	0.2038		

Die Bestimmung der Schaltrate für Verbindung **80** gestaltete sich schwieriger, da diese Verbindung nicht mit einer Wellenlänge von 405 nm in die geschlossene Form überführt werden konnte. Bei der gegebenen Versuchsanordnung war es allerdings nicht möglich einen passenden Laser zu verwenden, so dass die Bestrahlung mit einer Photodiode erfolgte. Somit war es nur schwer möglich die Leistung

des eingestrahlten Lichts zu modulieren. Die Schaltraten des Ausschaltprozesses konnten daher nur für zwei Leistungen bei unterschiedlichen Schaltwellenlängen bestimmt werden.

Für die Bestrahlung des Konjugats mit Licht der Wellenlänge 337 nm bei einer Leistung von  $200 \text{ mW/cm}^{-2}$  konnte eine Fluoreszenzausschaltrate von  $0.8866 \text{ s}^{-1}$  bestimmt werden. Bei 365 nm und einer Leistung von  $27 \text{ mW/cm}^{-2}$  konnte eine Ausschaltrate von  $0.1204 \text{ s}^{-1}$  ermittelt werden.

Für den umgekehrten Prozess – die Ringöffnung und damit die Fluoreszenzwiederherstellung – konnten leistungsabhängig vier Schaltraten aufgenommen werden, die bei einer Einstrahlung mit Licht der Wellenlänge 568 nm ermittelt wurden. Die Werte sind in Abbildung 4.71 graphisch aufgetragen. Zu erkennen ist die lineare Abhängigkeit der Schaltrate von der eingestrahlten Leistung. Die Schaltraten bei den jeweiligen Leistungen sind in Tabelle 4.7 aufgeführt.

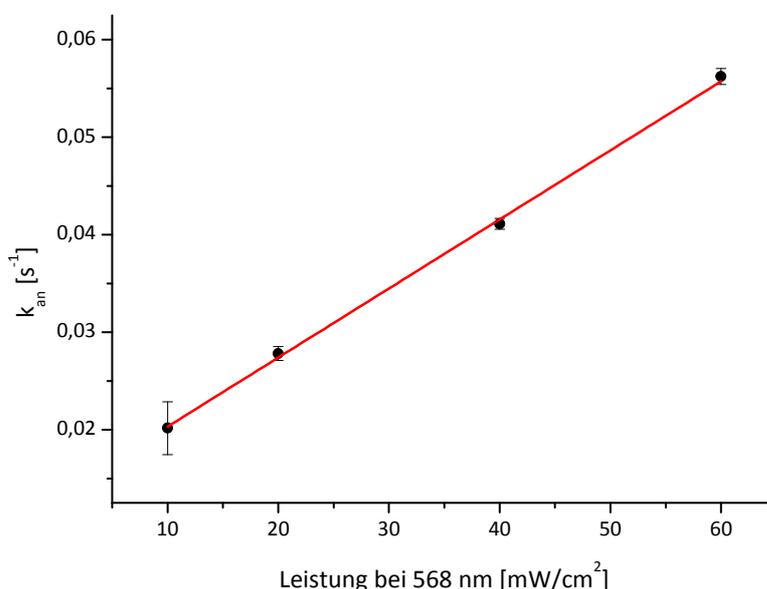


Abb. 4.71: Anschaltraten der Fluoreszenz von Verbindung **80** bei einer Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 568 nm bei verschiedenen Leistungen der Einstrahlung.

Tabelle 4.7: Schaltraten der An-Prozesse ( $k_{an}$ ) von Verbindung **80** bei verschiedenen Leistungen der Einstrahlungswellenlänge 568 nm.

$k_{an} [\text{s}^{-1}]$	Leistung bei 568 nm [mW/cm <sup>2</sup> ]
0.020	10
0.028	20
0.041	40
0.056	60

Die Anschaltraten, also die des Ringschlussprozesses, liegen im Falle von Verbindung **80** eine Größenordnung, im Falle von **81** sogar zwei Größenordnungen unter denen der Ausschalttrate. Dieser Befund deckt sich mit Literaturbefunden für andere Photoschalter mit 1,3,5-Hexatriensystemen, wie zum Beispiel Spiropyran/ATTO-Konjugate<sup>[42]</sup> und auch den Messungen, die mit den reinen Schaltern ohne Fluorophor in Lösung gemacht wurden.

Im Vergleich besitzen die beiden vermessenen Konjugate **80** und **81** eine ähnliche Ausschalttrate, die Anschalttrate von Verbindung **80** ist jedoch etwa zehnmal höher als die von **81**, was sich auch mit den Befunden der unfunktionalisierten Schalter deckt.

Generell ist es für eine spätere Anwendung der Konjugate für auflösungserhöhende Methoden in der Fluoreszenzmikroskopie von Vorteil, wenn die Anschalttrate signifikant kleiner ist, als die Ausschalttraten, da auf diesem Weg der Aus-Zustand gesättigt werden kann. Dies ist eine Voraussetzung für die bekannten RESOLFT-Methoden. Je langsamer die Rückschaltung ist, desto geringer sind Störungen, die dadurch hervorgerufen werden, dass geschlossene Schalter durch die Auslewellenlänge, also die Anregungswellenlänge der Fluoreszenz, wieder geöffnet werden.

Ein weiterer wichtiger Faktor für einen effektiven Einsatz der Verbindungen in RESOLFT-Methoden ist die thermische Stabilität der Konjugate in beiden Zuständen. Eine geringe thermische Schalttrate begünstigt ein störungsfreies Auslesen der Fluoreszenzsignale.

Zur Untersuchung eventuell auftretender thermischen Schaltprozesse wurde eine Lösung der Verbindung **80** in Methanol sowohl in der offenen als auch in der geschlossenen Form (nach Bestrahlung für 10 s mit Licht der Wellenlänge 337 nm) über einen Zeitraum von 140 min im Dunkeln fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Zu erkennen war, dass über die Zeit in geringem Maße eine Umwandlung der beiden Zustände in den jeweils anderen stattfand (Abnahme bzw. Zunahme der Fluoreszenzintensität). Aus den Werten ließen sich die Schaltraten bestimmen. Für Verbindung **80** wurde für den Aus-Prozess ein Wert von  $8.80 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , für den Anschaltprozess ein Wert von  $3.13 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  berechnen. Diese Werte sind um zwei Größenordnungen kleiner als die photochemischen Schaltprozesse, so dass die potentielle thermische Umwandlung der Verbindungen bei den verwendeten Messmethoden zu vernachlässigen ist. Verbindung **81** wies eine ähnlich geringe Schalttrate bei den durchgeführten Dunkelmessungen in offener und geschlossener Form auf. Für dieses Konjugat konnten Werte von  $1.81 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  für den An-Prozess bzw. von  $2.75 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  für den Aus-Prozess bestimmt werden.

Bei den Messungen dieser Schaltraten musste allerdings beachtet werden, dass auch bei kurzer Einstrahlung mit der Anregungswellenlänge zum Auslesen der Fluoreszenz eine geringe Schaltung der Konjugate stattfand. Vor allem wurde hierdurch der An-Prozess beeinflusst, da die Anregungswellenlänge zugleich den Ringschlusses des Diarylethens induzierte. Jedoch wurden trotz

häufiger Anregung zur Aufnahme einer Messreihe nur äußerst geringe Schaltraten bestimmt. Es ist somit anzunehmen, dass diese Anregung zu einer langsamen photochemischen Schaltung der Diarylethene führte und der Einfluss einer thermischen Umwandlung als Nebenreaktion bei den betrachteten Fluoreszenzlöschprozesse äußerst gering war und für alle hier vorgestellten Konjugate vernachlässigt werden konnte. Auch andere Arbeitsgruppen berichten von vergleichbaren thermisch sehr stabilen Konjugaten auf Diarylethenbasis.<sup>[38,92]</sup> Die zeitabhängig aufgenommenen Fluoreszenzintensitätsdaten von **80** und **81** sind graphisch in Abbildung 4.72 und 4.73 dargestellt. Die Substanzen wurden zwischen Aufnahme der Messpunkte im Dunkeln aufbewahrt.

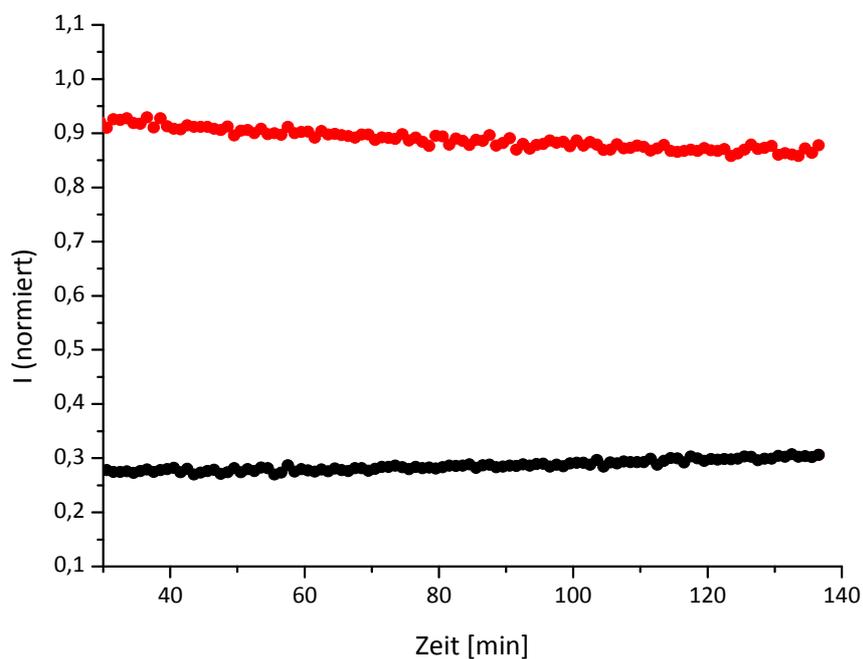


Abb. 4.72: Veränderung der Fluoreszenz von Verbindung **80** unter Lichtausschluss über 140 min in offener (schwarz) und geschlossener (rot) Form. Eine Anregung der Fluorophore bei den einzelnen Messpunkten geschieht mit Licht der Wellenlänge 568 nm.

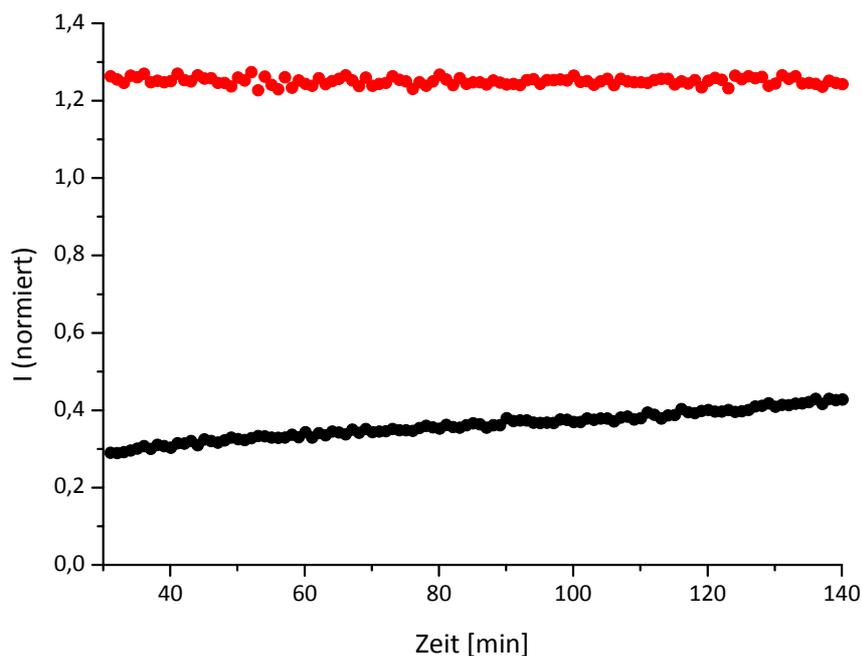


Abb. 4.73: Zeitabhängige Änderung der Fluoreszenzintensität der Verbindung **81** unter Lichtausschluss in offener (rot) und geschlossener (schwarz) Form. Eine Fluorophoranregung an den verschiedenen Messpunkten findet mit Licht der Wellenlänge 514 nm statt.

In weiteren Langzeitmessungen wurde die Stabilität der dargestellten Konjugate **80** und **81** bei kontinuierlicher Bestrahlung untersucht. Für die Messung wurden die Konjugate in Lösung mehrfach geschaltet und während der gesamten Zeit mit Licht der Wellenlänge 514 nm angeregt. Für die Schaltung von **80** wurde Licht der Wellenlänge 337 nm verwendet, für **81** Licht der Wellenlänge 405 nm. Die Schaltwellenlänge wurde solange eingestrahlt, bis eine Sättigung des Aus-Zustands erreicht war. Im Anschluss wurde nur die Anregungswellenlänge (514 nm) eingestrahlt, bis eine Sättigung des An-Zustands erreicht war. Dann wurden die Schalter erneut in die geschlossene Form überführt. Dieser Zyklus wurde mehrfach durchlaufen. In Abbildung 4.73 ist exemplarisch eine solche Langzeitmessung für das Konjugat **80** dargestellt. Bei längerer Bestrahlung ist eine Ermüdung des Systems zu erkennen. Die Effizienz der Fluoreszenzlöschung nimmt im Laufe der Messung ab (Maximale Löschung 67 % statt 80 % nach sieben Zyklen). Dies kann auf zunehmende Zersetzung der Schalter zurückzuführen sein, was bei einer Bestrahlung mit sehr energiereichem Licht durchaus denkbar ist. Weiterhin sank auch die Ausgangsfluoreszenz des Systems ab (ca. 10 %), was mit hoher Wahrscheinlichkeit auf ein Photobleaching des Fluorophors zurückzuführen war. Auch dies war bei einer Anregung von über einer Stunde zu erwarten. Die Abnahme der Löschleistung und der Gesamtfluoreszenzintensität war unter diesen Bedingungen sehr gering und vergleichbar mit

anderen literaturbekannten Fluorophor/Diarylethen-Konjugaten.<sup>[93]</sup> Eine Messung für Verbindung **81** lieferte vergleichbare Ergebnisse (Abbildung hier nicht aufgeführt). Der maximale Rückgang der Fluoreszenz sank hierbei im Laufe der Messung von 76 % auf etwa 50 %. Die Gesamtfluoreszenzintensität blieb aber in diesem Fall nahezu konstant.

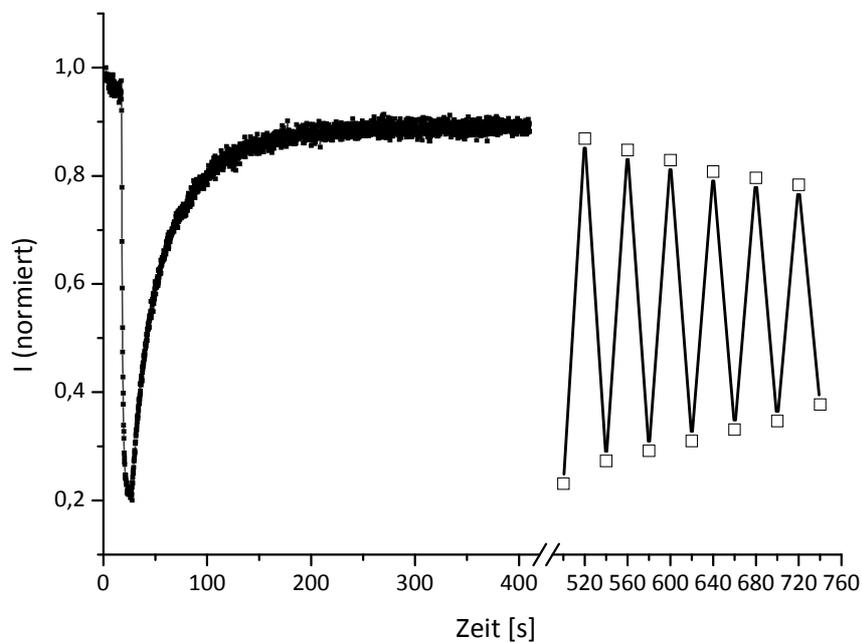


Abb. 4.73: Langzeitfluoreszenzmessung von Konjugat **80** in Ethanol. Während der gesamten Messzeit wurde mit Licht einer Wellenlänge von 568 nm angeregt. Die Schaltung in den Aus-Zustand wurde mit Licht einer Wellenlänge von 337 nm induziert. Nachdem eine Sättigung des Aus-Zustands erreicht war, wurde bis zu einer Sättigung des An-Zustands nur mit der Anregungswellenlänge bestrahlt. Anschließend wurde wieder UV-Licht zugeschaltet.

## 5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auf verschiedenen Routen neue photochrome Diarylethene synthetisiert und charakterisiert. Der Schwerpunkt der Arbeit wurde auf die gezielte Funktionalisierung der Schalter gelegt, durch die deren Absorptionsbanden in den sichtbaren Wellenlängenbereich verschoben und die Diarylethene mit Anknüpfungsstellen für Fluoreszenzfarbstoffe versehen wurden. Weiterhin wurden die synthetisierten Diarylethene auf ihre Eignung für RESOLFT-Methoden als Bestandteil photoschaltbarer Fluoreszenzsysteme hin untersucht.

Durch Optimierung einer Vorschrift von FERINGA *et al.* konnte auf Basis von Cyclopenten ein Diarylethengrundgerüst erhalten werden, das für sämtliche der verwendeten Syntheserouten genutzt wurde.

So gelang es durch Anpassung einer bestehenden Synthesevorschrift<sup>[63]</sup> Suzuki-Kupplungen an der Diarylethengrundeinheit vorzunehmen und die zweifach funktionalisierte Systeme **30** und **31** zu synthetisieren, die eine photochrome Schaltung bei sichtbarem Licht ermöglichten (s. Abb 5.1).

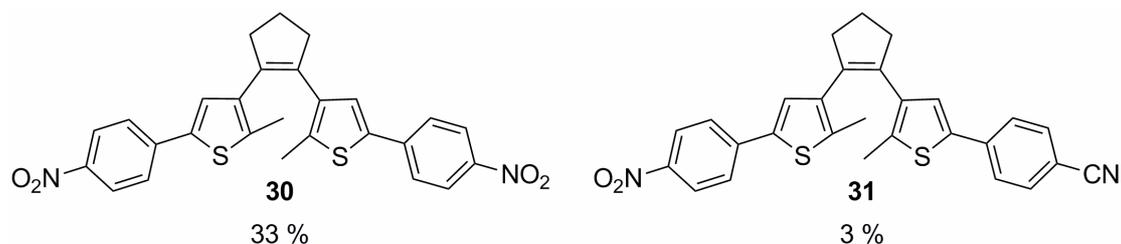


Abb. 5.1: Durch Suzuki-Kupplung erhaltene Diarylethene **30** und **31** mit Absorptionsbanden im sichtbaren Wellenlängenbereich.

Weiterhin ist es gelungen Wittig-Reaktionen auf Diarylethene anzuwenden und durch geeignete Synthesebedingungen zu einer Vielzahl photochromer Verbindungen mit unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften zu gelangen (s. Abb. 5.2). Anhand dieser Syntheseroute wurde der Einfluss der Konjugationslänge der Diarylethene auf die Absorptionseigenschaften hin untersucht und diskutiert. Durch gezielte Verlängerung der  $\pi$ -Systeme durch Wittig-Reaktionen konnten Verbindungen synthetisiert werden, die ebenfalls eine Schaltung mit sichtbarem Licht ermöglichten, sowie Anknüpfungspunkte für die geplante Verwendung als photochrome Einheit für

photoschaltbare Fluoreszenzfarbstoffe aufwiesen. Teile der in diesem Teilbereich dargestellten Ergebnisse konnte bereits in der Fachliteratur veröffentlicht werden.<sup>[72]</sup>

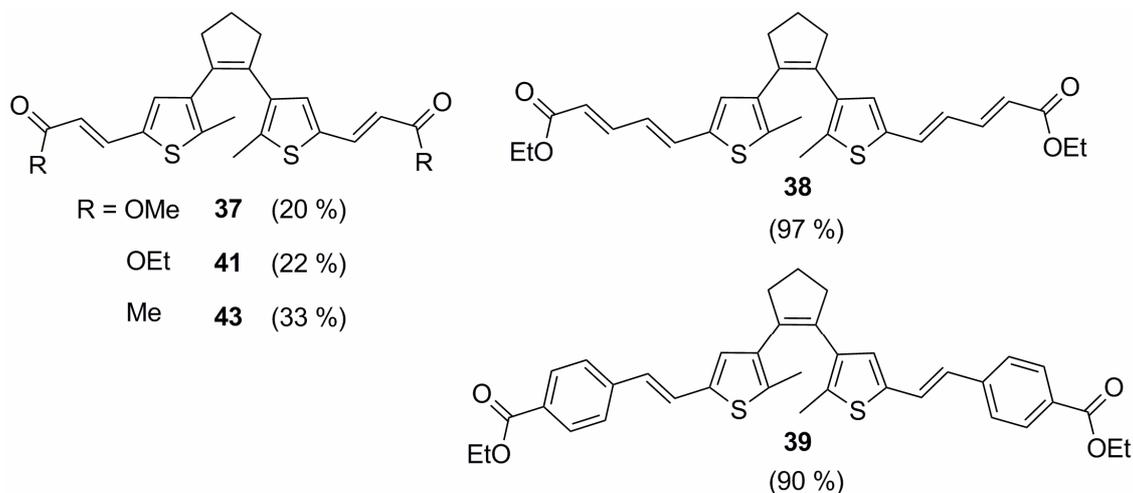


Abb. 5.2: Durch Wittig-Reaktionen synthetisierte Diarylethene mit erweiterten konjugierten  $\pi$ -Systemen.

Eine große Bandbreite von Diarylethenen mit Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich konnte durch Aldolkondensationen an der Diformylverbindung **25** erhalten werden. Die Aldolkondensation an Diarylethenen konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmalig durchgeführt werden. Die großen Vorteile dieser Reaktion sind verglichen mit anderen ein hohes Maß an Stereoselektivität (ausschließlich zu einem *E-E*-Isomer), geringe Kosten, einfache Reaktionsbedingungen und gute Ausbeuten bei einer leichten Aufreinigung der Produkte. Außerdem konnte in einer Studie der Einfluss verschiedener funktionellen Gruppen an den verwendeten Acetyleinheiten auf die Absorptionseigenschaften der Diarylethene untersucht werden (s. Abb. 5.3). Hierbei zeigte sich, dass die eingeführten Funktionalitäten sich nur gering auf die spektroskopischen Eigenschaften der Photoschalter auswirken. Somit weisen die Verbindungen relativ unabhängig von den Substituenten eine Schaltbarkeit im sichtbaren Wellenlängenbereich auf. Die zu diesem Thema vorgestellten Studien wurden bereits bei einem Fachjournal veröffentlicht.<sup>[74]</sup>

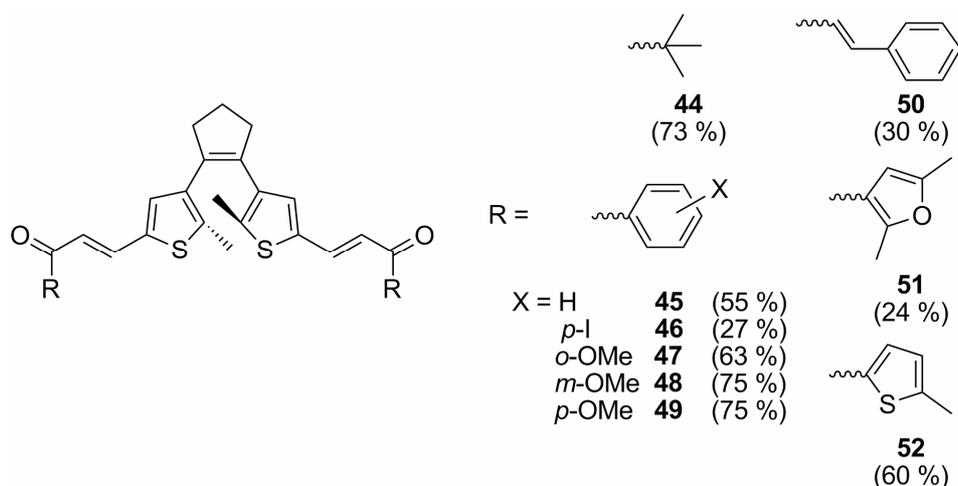


Abb. 5.3: Durch Aldolkondensation an **25** erhaltene Diarylethene **44-52** mit erweitertem konjugiertem System.

Auf den in dieser Arbeit optimierten und neu entwickelten Syntheserouten wurden ebenfalls Erfolge in der Darstellung unsymmetrisch funktionalisierter Diarylethene erzielt. So konnten durch Suzuki- und Wittig-Reaktionen verschiedene Schalter erhalten werden, die ebenfalls bei sichtbarem Licht schaltbar sind und/oder eine Anknüpfungsstelle für weitere Anwendungen aufweisen (s. Abb. 5.4). Die unsymmetrischen Kupplungen verliefen in geringen Ausbeuten und waren in vielen Fällen nur sehr schwer zu realisieren. Für eine Optimierung dieser Schritte müssen in Zukunft weitere Studien zu den Reaktionsbedingungen durchgeführt werden oder alternative Zugangswege gefunden werden. Eine einfache Funktionalisierung durch eine Aldolkondensation war bisher nicht erfolgreich, sollte aber prinzipiell möglich sein.

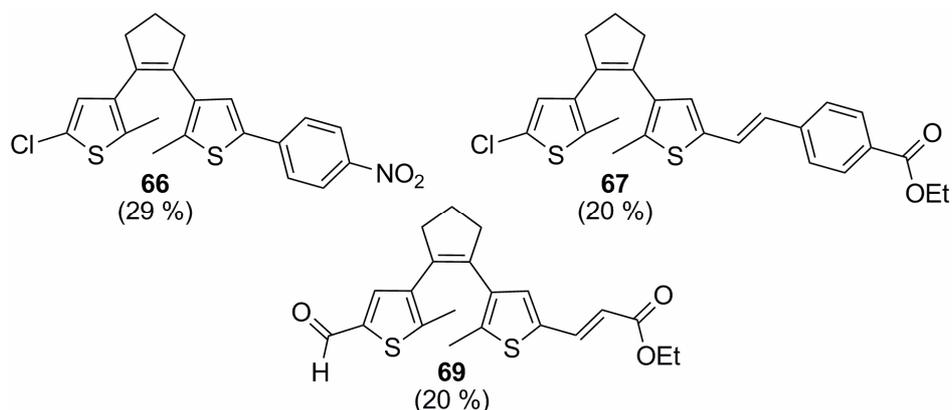


Abb. 5.4: Zusammenstellung der in dieser Arbeit synthetisierten unsymmetrischen Diarylethene durch Suzuki-Kupplungen oder Wittig-Reaktionen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Diarylethene konnten erfolgreich für eine Fluoreszenzlöschung verschiedener Farbstoffmoleküle verwendet werden.

In Lösung wurde die Modulation der Fluoreszenzintensität von Fluorescein (**72**) und Rhodamin B (**74**) durch in 100fachem Überschuss eingesetzte Diarylethene untersucht. Die Fluoreszenz einer solchen Lösung konnte durch Schalten der Diarylethene reversibel verringert und wiederhergestellt werden. Zur Minimierung eines potentiell auftretenden internen Filtereffekts wurden Diarylethen/Farbstoff-Mischungen in dünnen Polymerfilmen weitfeld-fluoreszenzmikroskopisch auf Einzelmolekülebene untersucht. Hierbei konnte bei Zugabe eines 1000fachen Überschusses an Diarylethen eine vollständige photoschaltbare Löschung der Farbstofffluoreszenz beobachtet werden (s. Abb. 5.5).

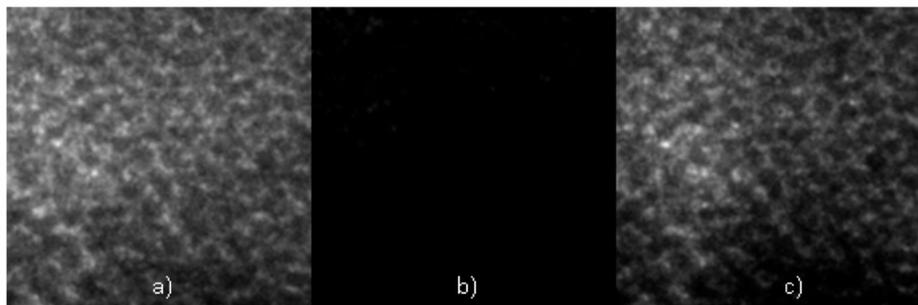


Abb. 5.5: PMMA-Oberfläche mit **45** und ATTO 594 im Verhältnis 1000:1 a) nur mit Anregungswellenlänge (568 nm), b) zusätzliche Einstrahlung mit 378 nm und c) erneut nur mit Anregungswellenlänge.

Eine photoschaltbare Fluoreszenz, die durch nicht kovalent verbundene Photoschalter/Fluorophor-Systeme ermöglicht wird, wurde in der Literatur bisher nur wenig untersucht. Solche Systeme könnten jedoch für verschiedene RESOLFT-Methoden Anwendung finden. So könnte es zum Beispiel möglich sein Gellösungen anzufertigen, welche Diarylethene enthalten und in diese Zellkulturen oder anderen Makrostrukturen, wie z.B. Proteine oder Zellbestandteile, einzulagern. Hierbei soll die Kultur oder die Makrostruktur im Vorfeld mit Fluoreszenzfarbstoffen versehen worden sein. Durch Einschließen der Objekte in ein mit Diarylethenen angereichertes Gel können gezielt, wie bei der STED-Mikroskopie, einzelne, nur wenige Nanometer durchmessende Bereiche der zu untersuchenden Oberfläche an- bzw. ausgeschaltet werden. Die verwendete Gellösung könnte vorbereitet und lange gelagert werden und außerdem durch Variation des Schalters auf die jeweiligen verwendeten Farbstoffmoleküle angepasst werden.

Experimente zu dieser Methode der optischen Auflösungserhöhung in der Fluoreszenzspektroskopie dauern zu Zeit noch an und werden mit den oben beschriebenen Photoschaltern in der Arbeitsgruppe SAUER durchgeführt.

In weiterführenden Experimenten wurde versucht, das Prinzip photoschaltbarer Fluoreszenz durch nicht kovalente Schalter/Fluorophor-Mischungen auf Siliziumoxid-Nanopartikel anzuwenden. Eine solche nichtkovalente Methode wurde in Nanopartikel bisher nicht beschrieben. Im Rahmen einer

Kooperation mit den Arbeitsgruppen SAUER und LATTERINI konnten fluoreszierende Nanopartikel erhalten und untersucht werden. Ein nicht kovalentes Einbringen von Diarylethenen in diese Partikel konnte bisher jedoch nicht realisiert werden. Beobachtet werden konnten bisher lediglich größere Bereiche der Partikelproben, die eine reversible, photoschaltbare Fluoreszenz aufwiesen (s. Abb. 5.6). Bei diesen Arealen handelte es sich aber vermutlich um größere, fehlkondensierte Konglomerate aus Diarylethenen, Farbstoffen und Siliziumoxidkondensaten und nicht um eine homogene Nanopartikel-Verteilung.

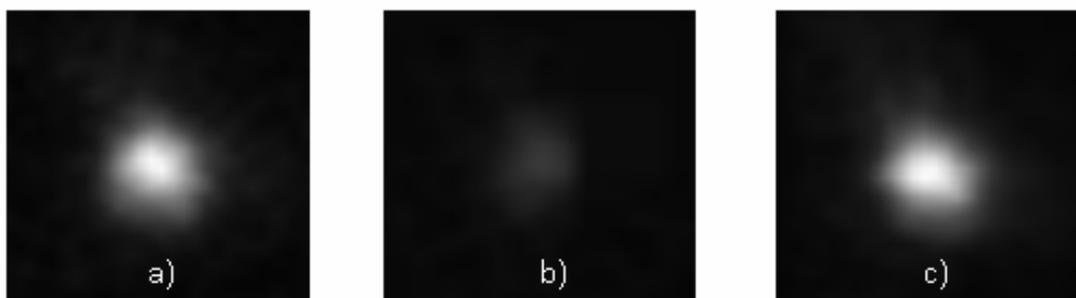


Abb. 5.6: Photoschaltbarer Fluoreszenzpunkt bei einem Nanopartikelansatz mit eingeschlossenem ATTO 594 ( $10^{-6}$  mol/L; kovalent verküpft) und **45** ( $4 \cdot 10^{-4}$  mol/L; nicht kovalent) a) nur Anregungswellenlänge (568 nm), b) zusätzliche Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 378 nm, c) erneut nur Anregungswellenlänge.

Wie in 4.2.3 beschrieben sollen zukünftige Nanopartikelsynthesen mit Diarylethen- und Rhodaminsilylestern stattfinden, um beide Einheiten kovalent in die Partikel einzukondensieren.

Mit den synthetisierten Diarylethenen konnten durch die, in dieser Arbeit auf die Systeme angepassten Syntheserouten, photoschaltbare Fluoreszenzfarbstoffe dargestellt werden. Die Systeme stellen ein Konjugat aus den zuvor dargestellten Diarylethensäuren **71**, **73** und **78** und modifiziertem Rhodamin B **79** dar (s. Abb. 5.7). Der Farbstoff wurde in einer literaturbekannten Route dargestellt.<sup>[89]</sup>

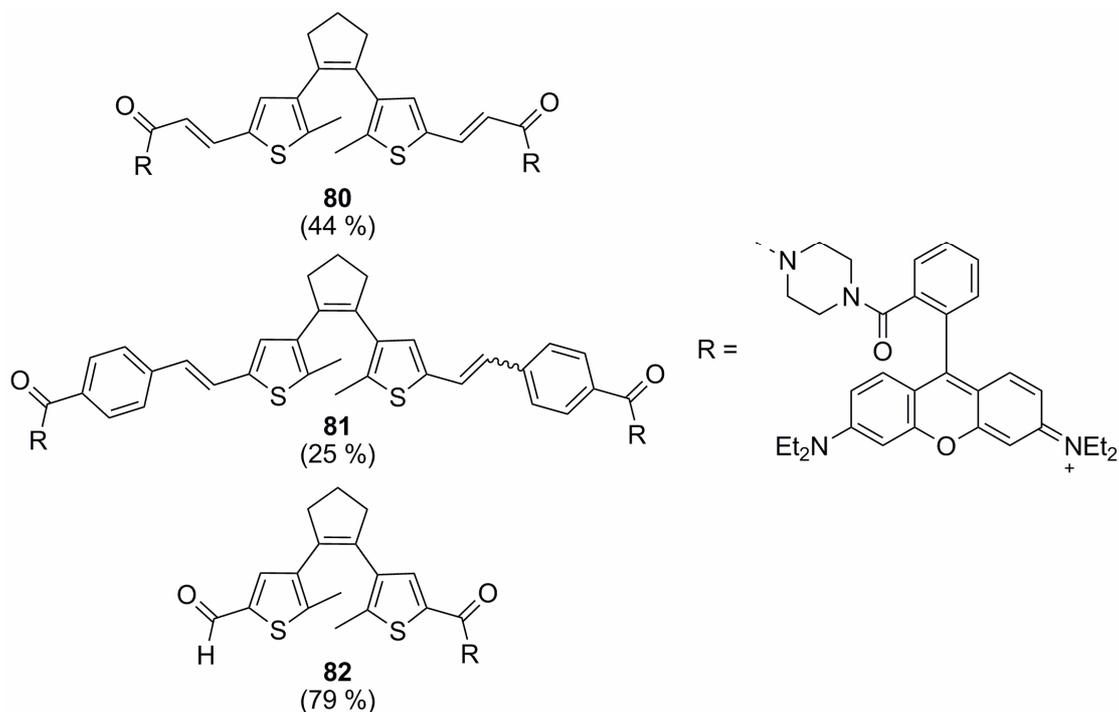


Abb. 5.7: Photoschaltbare Fluoreszenzfarbstoffe **80-82** auf Basis von Rhodamin B und den Diarylethenen **71, 73** und **78**.

Die erhaltenen Konjugate **80-82** wurden ebenfalls im Polymer und in Lösung untersucht. Im Polymer konnte keine Fluoreszenzlöschung beobachtet werden, da das Polymer den Schalter mit hoher Wahrscheinlichkeit in kontraproduktiver Weise fixierte. Weiterführend sollen auf diesem Gebiet Einzelmolekülmessung der Konjugate in anderen Polymeren und in hochviskosen Ölen stattfinden, um Probleme dieser Art zu umgehen.

Fluoreszenzlöschung der Konjugate in Lösung konnte beobachtet und qualitativ analysiert werden. Weiterhin konnte durch die hohe Verdünnung der Lösung ein interner Filtereffekt ausgeschlossen werden. Für die Verbindungen **80** und **81** konnten in Fluoreszenzuntersuchungen in Lösung leistungsabhängig Schaltraten für die Aus- bzw. An-Prozesse der Konjugate bestimmt werden. In weiteren Messungen wurde gezeigt, dass die erhaltenen Konjugate ein hohes Maß an Photostabilität besitzen und die Löschprozesse vollständig reversibel sind.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Aufgabenstellung zur Synthese von Diarylethen-Photoschaltern mit Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums und die Integration dieser Schalter in Fluoreszenzsysteme zur Synthese verschiedener mit sichtbarem Licht schaltbarer Fluorophore vollständig erfüllt wurde.

In zukünftigen Arbeiten sollen die photoschaltbaren Fluoreszenzfarbstoffe für auflösungserhöhende Methoden in der Fluoreszenzspektroskopie Anwendung finden. Hierbei ist es denkbar durch spezielle Modifikationen der Fluorophoreinheit die schaltbaren Farbstoffe an Proteine oder

Zellbestandteile zu knüpfen, um mit RESOLFT-Methoden deren Struktur aufzuklären. Weitere Möglichkeiten bestehen zum Beispiel darin Wirkstoffe mit den Fluoreszenzschaltern zu bestücken und deren Weg durch Zellen und Zellbestandteile zu verfolgen. Letztendlich könnten hierfür sowohl die photoschaltbaren Fluoreszenzfarbstoffe, als auch speziell modifizierte photoschaltbare Nanopartikel genutzt werden.

## 6. EXPERIMENTELLER TEIL

### *Allgemeine Arbeitsmethoden*

#### Dünnschichtchromatographie

Dünnschichtchromatogramme werden an DC-Folien der Firma *Merck* mit *Kieselgel 60* auf Aluminiumfolien (*F254*) angefertigt. Eine Detektion erfolgt durch Betrachtung der Platte unter UV-Licht der Wellenlänge 254 oder 365 nm oder durch die unter 4.1.1 beschriebene Technik.

#### Fluoreszenz-Spektroskopie

Fluoreszenz-Spektren werden mit einem Fluoreszenz-Spektrometer *LS 50 B* der Firma *Perkin-Elmer* aufgenommen.

#### Lösungsmittel

Wenn nicht anders beschrieben werden Lösungsmittel in p.A.-Qualität bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Folgenden Lösungsmittel werden wie aufgeführt vorbehandelt:

Benzol	Trocknung und Lagerung über Molekularsieb 4 Å
Cyclohexan	Destillation über KOH
Dichlormethan	Trocknung und Lagerung über Molekularsieb 4 Å
Diethylether	Destillation und Lagerung über KOH
DMF	Trocknung und Lagerung über Molekularsieb 4 Å
Ethylacetat	Destillation mit anschließender Filtration über basisches Aluminiumoxid
THF	Destillation über KOH mit anschließender Trocknung über Kalium
Toluol	Trocknung und Lagerung über Molekularsieb 4 Å

### **Massenspektrometrie**

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

**ESI-MS:** ESI-Massenspektren werden mit einem *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 dient Stickstoff, der mit dem Stickstoffgenerator *NGM 11* der Firma *Bruker* generiert wird. Die Ionenfalle wird mit Helium gekühlt.

Die Massenspektren werden mit der *esquireNT 4.0 esquireControl Software* der Firma *Bruker Daltonik* aufgenommen und mit der *Data Analysis Software 2.0* bearbeitet.

**MFB:** Die Massenfeinbestimmungen wurden mit einem *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 dient als Zerstäuber- und Trockengas und wird mit einem Stickstoffgenerator *NGM 11* der Firma *Bruker* erzeugt. Die Ionenfalle wird mit Helium gekühlt. Für sämtliche Feinbestimmungen wird eine 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:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren werden mit einem Multiresonanzspektrometer *DRX 500* (Resonanzfrequenz: 500 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Alle Messungen werden bei 300 K durchgeführt. Als Referenz dienen die Restwasserstoffsignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel:

CDCl<sub>3</sub> (δ = 7.24 ppm), THF-d<sub>8</sub> (δ = 3.58 ppm), Methanol-d<sub>4</sub> (δ = 4.87 ppm)

**<sup>13</sup>C-NMR:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektren werden mit einem Multiresonanzspektrometer *DRX 500* (Resonanzfrequenz: 125 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Alle Messungen werden bei 300 K durchgeführt. Als Referenz dienen die <sup>13</sup>C-NMR-Signale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel:

CDCl<sub>3</sub> (δ = 77.0 ppm), THF-d<sub>8</sub> (δ = 25.3 ppm), Methanol-d<sub>4</sub> (δ = 49.0 ppm)

**Prozessierung:** Die erhaltenen Spektren wurden mit den Programmen *1D-Win-NMR* und *XWin-NMR 3.1* (Version 6.0) der Firma *Bruker*, sowie *MestReNova* (Version 6.0.4) der Firma *Mestrelabs Research* prozessiert und ausgewertet.

### **Photochemische Reaktionen**

Die Bestrahlungen der Photoschalterlösungen mit Licht der passenden Wellenlängen werden entweder in Bestrahlungsanlagen des Typs Rayonett durchgeführt (Verwendet wurden *PR-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)) oder mit Photodioden der Firmen *Nichia* (Wellenlänge: 365 nm, Leistung: 56 mW) und *Prolight* (Wellenlänge: 400 nm, Leistung: 57 mW; Wellenlänge: 590 nm, Leistung: 36 mW).

### **Säulenchromatographie**

Säulenchromatographien werden an Kieselgel *MN 60* (Korngröße 0.040-0.063 mm) der Firma *Macherey, Nagel & Co* durchgeführt.

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

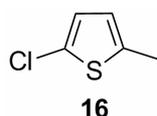
UV/VIS-Spektren werden mit einem UV/VIS-Spektrometer *Lambda 40* der Firma *Perkin-Elmer* aufgenommen.

## 6.1 Synthese der Diarylethengrundeinheit

### Verwendete Edukte

2-Methylthiophen (**15**), Glutarsäuredichlorid und DMF wurden von kommerziellen Herstellern *Alfa Aesar*, *Sigma Aldrich* und *VWR* erworben und ohne weitere Vorbehandlung für die Synthesen eingesetzt.

### 6.1.1 Synthese von 1-Chlor-4-methylthiophen (**16**)



Zu einer Suspension von NCS (21.21 g, 0.15 mol) in 90 ml Benzol und 90 ml Eisessig wird 2-Methylthiophen (**15**) (15.15 ml, 0.15 mol) gegeben. Die Mischung wird 2 h bei 80°C gerührt. Der Reaktionsansatz wird anschließend unter Eiskühlung auf 200 ml wässrige NaOH (2M) gegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase zwei Mal mit je 50 ml NaOH-Lsg. (2M) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert. Das Produkt **16** wird als farblose Flüssigkeit erhalten.

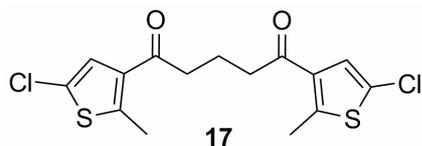
**Summenformel:** C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>ClS

**Molmasse:** 132.61 g/mol

**Ausbeute:** 13.50 g (0.11 mol, 68%).

**Sdp.:** 46-50°C bei 40 mbar.

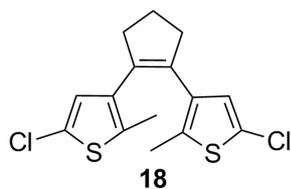
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 2.32 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.43 (m, 1 H, Ar-H), 6.59 (m, 1 H, Ar-H).

**6.1.2 Synthese von 1,5-Bis(5-chloro-2-methylthiophen-3-yl)pentan-1,5-dion (17)**

Zu einer Lösung von 1-Chlor-4-methylthiophen (**16**) (13.00 g, 0.10 mol) und Glutarsäuredichlorid (5.6 ml, 0.04 mol) in 80 ml Dichlormethan wird unter Eiskühlung portionsweise Aluminiumchlorid (15.70 g, 0.12 mol) gegeben. Der Reaktionsansatz wird 3 h bei RT gerührt und vorsichtig unter Eiskühlung mit 100 ml Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird mit je 100 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und Brine gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der dunkelbraune, feste Rückstand wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe (6.1.3) eingesetzt.

**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

**6.1.3 Synthese von 1,2-Bis(5-chloro-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-en (18)**

Zu einer Suspension von Zink (11.51 g, 0.18 mol) in 100 ml trockenem THF wird unter Eiskühlung langsam TiCl<sub>4</sub> (14.5 ml, 0.13 mol) zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird das Gemisch 1 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wird bei dieser Temperatur der Rückstand aus der vorherigen Stufe (6.1.2) gelöst in 50 ml trockenem THF zugegeben und der Reaktionsansatz 3 h refluxiert. Das Gemisch wird mit 100 ml Diethylether verdünnt und über Kieselgel filtriert. Das Kieselgel wird mit ca. 200 mL Diethylether gewaschen, das Filtrat zur Trockne eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Cyclohexan/Ethylacetat: 10:1). Das Produkt **18** wird als farbloser Feststoff erhalten.

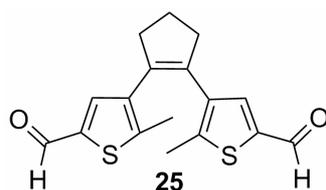
**Summenformel:** C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

**Molmasse:** 329.31 g/mol

**Ausbeute:** 10.50 g (0.03 mol, 72% bezogen auf die Einwaage an Glutarsäuredichlorid aus 6.1.2).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 1.90 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.03 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.73 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> 7.5 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.59 (s, 2 H, Ar-H).

#### 6.1.4 Synthese von 4,4'-(Cyclopentene-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-2-carbaldehyd) (**25**)



Zu einer Lösung von **18** (1.00 g, 3.04 mmol) in 20 ml trockenem THF wird über 10 min <sup>t</sup>BuLi (5.7 ml (1.6 M in Hexan), 3.56 mmol) bei -78°C zugetropft. Nach 45 min wird die Reaktionslösung mit DMF (0.6 ml, 7.60 mmol) versetzt und über 1h auf RT erwärmt. Anschließend werden 10 ml einer 1 M wässrigen HCl-Lösung zugegeben und das Gemisch dreimal mit je 15 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 20 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

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

**Molmasse:** 316.44 g/mol

**Ausbeute:** 0.80 g (2.53 mmol, 83%).

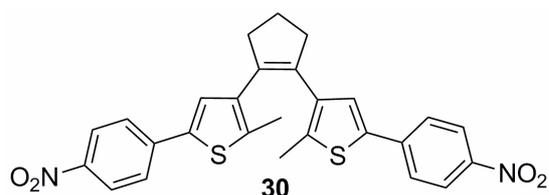
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 2.06 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.12 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 7.44 (s, 2 H, Ar-H), 9.75 (s, 2 H, CHO).

## 6.2 Synthese von Diarylethenen durch Suzuki-Kupplungen

### Verwendete Edukte

1-Brom-4-Nitrobenzol und *p*-Iodbenzonitril wurden kommerziell bei *Sigma Aldrich* erworben und ohne weitere Vorbehandlung für die Synthese eingesetzt.

### 6.2.1 Synthese von 1,2-Bis(2-methyl-5-(4-nitrophenyl)thiophen-3-yl)cyclopent-1-en (**30**)



Zu einer Lösung von **18** (1.02 g, 3.10 mmol) in 15 mL trockenem, entgastem THF wird bei RT <sup>n</sup>BuLi (4.1 mL (1.6 M in Hexan), 6.50 mmol) gegeben. Nach 30 min Rühren bei dieser Temperatur wird Tributylborat (2.5 mL, 9.30 mmol) zugegeben. Die so erhaltene Reaktionsmischung wird zu einer Lösung von Pd[PPh<sub>3</sub>]<sub>4</sub> (Spatelspitze), Natriumcarbonat (12 mL (2 M in Wasser (entgast)), Ethylenglycol (6 Tropfen) und 1-Brom-4-nitrobenzol (1.25 g, 6.20 mmol) in 20 mL trockenem, entgastem THF in der Siedehitze gegeben. Der Reaktionsansatz wird für 4 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung mit 20 mL Diethylther verdünnt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 50 mL Brine gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Verbindung **30** wird als gelber Feststoff erhalten und kann aus Cyclohexan/Ethylacetat 10:1 umkristallisiert werden.

**Summenformel:** C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

**Molmasse:** 502.60 g/mol

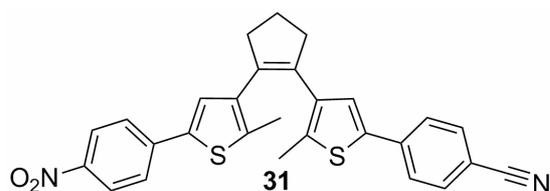
**Ausbeute:** 514 mg (1.02 mmol, 33%).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 2.04 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.13 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 7.19 (s, 2 H, ThiophenH), 7.59 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 2 H, CHCHCNO<sub>2</sub>) 8.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 2 H, CHCHCNO<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 15.0, 23.3, 38.8, 124.7, 125.6, 127.0, 135.2, 137.5, 137.7, 138.3, 140.8, 146.6.

**EI-MS** (70 eV,  $m/z$  (%)): 502.1 (100)  $[\text{M}]^+$ , 487.1 (30)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 472.1 (43)  $[\text{M}-2\text{CH}_3]^+$ .

### 6.2.2 Synthese von 4-(5-methyl-4-(2-(2-methyl-5-(4-nitrophenyl)thiophen-3-yl)cyclopent-1-enyl)thiophen-2-yl)benzonnitril (**31**)



Zu einer Lösung von **18** (994 mg, 3.02 mmol) in 15 mL trockenem, entgastem THF wird bei RT  $n\text{BuLi}$  (4.0 mL (1.6 M in Hexan), 6.34 mmol) gegeben. Nach 30 min Rühren bei dieser Temperatur wird Tributylborat (2.4 mL, 9.06 mmol) zugegeben. Die so erhaltene Reaktionsmischung wird zu einer Lösung von  $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$  (Spatelspitze), Natriumcarbonat (10 mL (2 M in Wasser(entgast))), Ethylenglycol (6 Tropfen), *p*-Iodobenzonnitril (692 mg, 3.02 mmol) und 1-Brom-4-nitrobenzol (610 mg, 3.02 mmol) in 20 mL trockenem, entgastem THF in der Siedehitze gegeben. Der Reaktionsansatz wird für 4 h refluxiert und über Nacht bei RT gerührt. Im Anschluss wird die Lösung mit 20 mL Ether verdünnt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 50 mL Brine gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Verbindung **31** wird als gelber Feststoff erhalten.

**Summenformel:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$

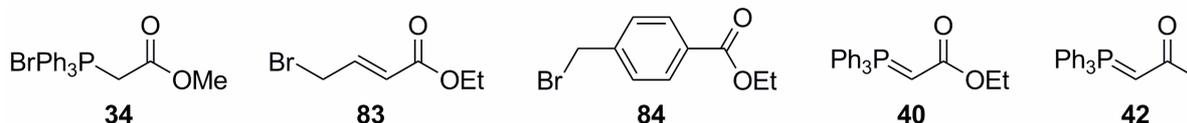
**Molmasse:** 482.62 g/mol

**Ausbeute:** 44 mg (0.09 mmol, 3%).

$^1\text{H-NMR}$ : (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 2.03 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.13 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.87 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 7.14 (s, 1 H, ThiophenH), 7.19 (s, 1 H, ThiophenH), 7.54-7.61 (m, 6H,  $\text{CHCHCCN}$  und  $\text{CHCHCNO}_2$ ), 8.18 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$  Hz, 2 H,  $\text{CHCHCNO}_2$ ).

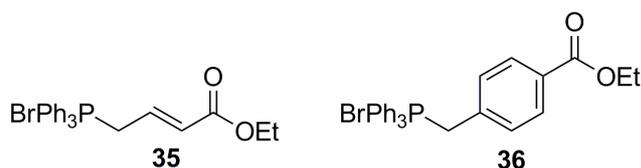
### 6.3 Synthese von Diarylethenen durch Wittig-Reaktionen

#### Verwendete Edukte



Das Phosphoniumsalz **34** wurde von der Firma *Aldrich* bezogen. Die Bromide **83** und **84** wurden bei den Firmen *Acros* und *Sigma Aldrich* erworben. Die Ylene **40** und **42** wurden von den Firmen *ABCR GmbH* bzw. *Acros* erhalten. Alle diese Verbindungen wurden ohne weitere Vorbehandlung für die Synthesen eingesetzt.

#### 6.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese der Phosphoniumsalze **35** und **36**



Triphenylphosphin und die jeweilige Bromverbindung **83** bzw. **84** werden in äquimolaren Mengen in Toluol gelöst und die Lösung wird über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Der ausfallende farblose Feststoff wird abgesaugt und der Rückstand reichlich mit Diethylether gewaschen. Der erhaltene pulverförmige Feststoff wird ohne weitere Reinigung für die folgenden Synthesen (s. 6.3.2) eingesetzt.

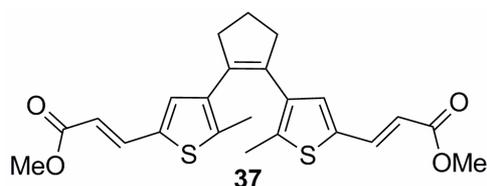
**6.3.2 Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese von 37, 38 und 39**

Dialdehyd **25** wird mit 2.5 Äquivalenten der jeweiligen Phosphoniumsalze und 3 Äquivalenten KO<sup>t</sup>Bu vorgelegt (Stoffmengen s. Tabelle). Die Feststoffe werden mit Argon überschichtet und im Anschluss mit DCM versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 bzw. 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ende der Reaktionszeit wird Wasser zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Eluentverhältnisse s. Tabelle).

Tabelle 6.1: Eduktmengen, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Verbindungen **37**, **38** und **39**.

Verbindung	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>
Menge <b>25</b> [mg (mmol)]	200 (0.63)	200 (0.63)	2980 (9.43)
Menge Phosphoniumsalz [mg (mmol)]	578 (1.39)	720 (1.58)	10000 (19.8)
Menge KO <sup>t</sup> Bu [mg (mmol)]	312 (2.79)	312 (2.79)	2220 (19.8)
Reaktionszeit [h]	24	24	12
Eluentverhältnis [Cy/EtOAc]	4:1	9:1	9:1
Ausbeute [%]	20	22	33

**Analytische Daten von (2E,2'E)-Dimethyl-3,3'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methyl-thiophen-4,2-diyl))diacrylat (37)**



**Summenformel:** C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

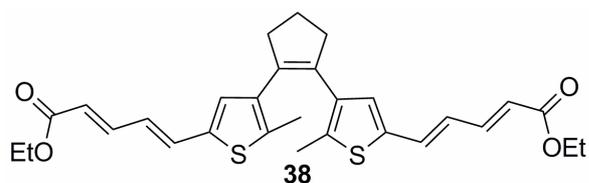
**Molmasse:** 428.56 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 1.93 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.03 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.74 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.73 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 6.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.7 Hz, 2 H, ArCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 6.87 (s, 2 H, ArH), 7.60 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.7, 2 H, ArCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 14.8, 22.9, 38.3, 51.6, 115.3, 132.3, 134.6, 135.6, 136.7, 137.4, 138.9, 167.4.

**MFB [m/z]:** berechnet für: C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 428.11160, ermittelt für C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 428.11020. Abweichung: 1.40 mmu; 3.27 ppm.

**Analytische Daten von (2'E,4'E)-diethyl-5,5'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))dipenta-2,4-dienoat (38)**



**Summenformel:** C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

**Molmasse:** 508.69 g/mol

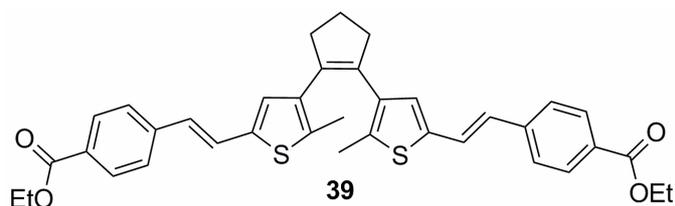
**<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** (*E-Z-E-E*-Isomer): 1.28 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.92 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.94 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.03 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.75 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.20 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.1 Hz, 1 H, ArCH=CH), 5.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.1 Hz, 1 H, ArCH=CH), 6.08 (dd, <sup>3</sup>J = 11.4 Hz, 1 H, ArCH=CH), 6.45 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.1 Hz, 1H, ArCH=CH), 6.59 (d, 1 <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 11.4 Hz, H, CH=CHCO<sub>2</sub>Et),

6.76 (s, 1H, ArH), 6.77 (s, 1H, ArH), 6.84 (d,  $^3J = 15.1$  Hz, 1 H, CH=CHCO<sub>2</sub>Et), 7.32 (dd,  $^3J = 15.1$  Hz, 1H, CH=CHCO<sub>2</sub>Et), 7.98 (dd, 1H,  $J = 15.1$  Hz, CH=CHCO<sub>2</sub>Et).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 14.3, 14.5, 14.8, 22.9, 26.9, 38.4, 38.5, 60.3, 60.4, 120.1, 122.7, 123.2, 124.6, 129.5, 130.0, 131.7, 133.1, 134.5, 135.5, 135.9, 136.6, 137.1, 137.4, 138.6, 140.2, 144.3, 167.0, 167.2.

**MFB [m/z]:** berechnet für: C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 508.17420, ermittelt für C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 508.17530. Abweichung: 1.10 mmu; 2.16 ppm.

**Analytische Daten von Diethyl-4,4'-2,2'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))bis(ethen-2,1-diyl)dibenzoat (39)**



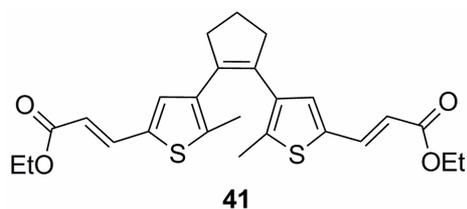
**Summenformel:** C<sub>37</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

**Molmasse:** 608.81 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** (*E-E*-Isomer) 1.37 (t,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.04 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.77 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.35 (q,  $^3J_{H,H} = 6.9$ , 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.75 (d,  $^3J_{H,H} = 16.3$  Hz, 2 H, ArCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 6.78 (s, 2 H, ArH), 7.17 (d,  $^3J_{H,H} = 16.3$  Hz, 2 H, ArCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 7.44 (d, 4 H,  $^3J_{H,H} = 8.5$  ArH), 7.96 (d,  $^3J_{H,H} = 8.5$  Hz, 4 H, ArH).

**MFB [m/z]:** berechnet für: C<sub>37</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 608.20550, ermittelt für C<sub>37</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 608.20670. Abweichung: 1.20 mmu; 1.97 ppm.

### 6.3.3 Synthese von (2E,2'E)-diethyl 3,3'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))diacrylat (41)



Zu einer Suspension von Ylen **40** (1.38 g, 3.84 mmol) und NaOH (154 mg, 3.84 mmol) in Wasser wird **25** (404 mg, 1.28 mmol) in 10 mL THF gegeben. Nach einstündigem Rühren bei RT werden 40 mL Wasser zugegeben. Die Mischung wird dreimal mit je 20 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in einer Mischung aus Cyclohexan und Ethylacetat (4:1) aufgenommen und über Kieselgel abgesaugt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Verbindung **41** wird als gelbes Öl erhalten.

**Summenformel:** C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

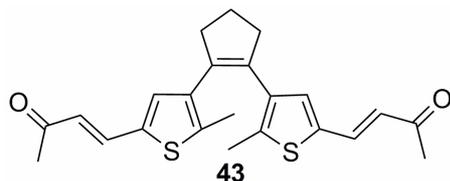
**Molmasse:** 456.62 g/mol

**Ausbeute:** 566 mg (1.24 mmol, 97%).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 1.29 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.04 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.21 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.6 Hz, 2 H, ArCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 6.88 (s, 2 H, ArH), 7.60 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.6 Hz, 2 H, ArCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 14.4, 14.8, 22.9, 38.4, 60.4, 115.8, 132.4, 134.6, 135.7, 136.7, 137.2, 138.8, 167.0.

**MFB [m/z]:** berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 456.14290, gemessen: C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 456.14380. Abweichung: 0.90 mmu; 1.97ppm.

**6.3.5 Synthese von 4,4'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))dibut-3-en-2-on (43)**

Zu einer Lösung von **25** (400 mg, 1.27 mmol) in 40 mL Toluol wird Ylen **42** (1.00 g, 3.14 mmol) gegeben. Die Lösung wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss werden 40 mL Wasser zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Ethylacetat extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in einer Mischung aus Cyclohexan und Ethylacetat (1:1) aufgenommen. Die Lösung wird über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Verbindung **43** wird als gelb-braunes Öl erhalten.

**Summenformel:** C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

**Molmasse:** 396.12 g/mol

**Ausbeute:** 450 mg (1.14 mmol, 90%).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 1.98 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.08 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.30 (s, 6 H, COCH<sub>3</sub>), 2.78 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.8 Hz, 2 H, ArCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 6.95 (s, 2 H, ArH), 7.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.8 Hz, 2 H, ArCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>).

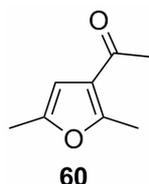
**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 15.3, 23.3, 28.0, 38.7, 125.2, 128.8, 128.9, 132.6, 132.7, 133.5, 135.0, 136.2, 136.2, 137.3, 139.8.

## 6.4 Synthese von Diarylethenen durch Aldolkondensationen

### Verwendete Edukte

Die für die Aldolkondensation an Diarylethenen eingesetzten Acetylverbindungen **53-59** wurden kommerziell bei *Acros*, *Alfa Aesar* und *Sigma Aldrich* bezogen. Die Verbindungen **60** und **61** wurden nach den im folgenden aufgeführten Synthesevorschriften dargestellt.

### Synthese von 3-Acetyl-2,5-dimethylfuran (**60**)



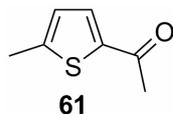
Acetylchlorid (1.1 mL, 15.4 mmol) wird zu einer Suspension von Aluminium-(III)-chlorid (2.35 g, 17.6 mmol) in 70 mL DCM bei 0 °C tropfenweise zugegeben. Die erhaltene Lösung wird mit 2,5-Dimethylfuran (1.5 mL, 14.1 mmol) versetzt. Nach 2.5 h bei RT werden vorsichtig 50 mL Wasser zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 40 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 40 mL einer ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und anschließend über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der braune Rückstand wird über Kieselgel filtriert (Cyclohexan/Ethylacetat 4:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **60** als braunes Öl erhalten.

**Summenformel:** C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

**Molmasse:** 138.16 g/mol

**Ausbeute:** 1.19 g (8.58 mmol, 61%).

**<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** = 2.26 (s, 3 H), 2.37 (s, 3 H), 2.55 (s, 3 H), 6.20 (s, 1 H, 4-H).

**Synthese von 2-Acetyl-5-methylthiophen (61)**

Zu einer Suspension von Aluminium-(III)-chlorid (1.68 g, 12.6 mmol) in 70 mL DCM wird bei 0 °C tropfenweise Acetylchlorid (0.8 mL, 11.4 mmol) zugegeben. Die erhaltene Lösung wird mit 2-Methylthiophen (**15**) (1.0 mL, 10.3 mmol) versetzt. Zu der Lösung werden nach 2.5 h bei RT vorsichtig 50 mL Wasser zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 40 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 40 mL einer ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und anschließend über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde **61** als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.

**Summenformel:** C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>OS

**Molmasse:** 138.16 g/mol

**Ausbeute:** 1.42 g (10.13 mmol, 98%).

**<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 2.48 (s, 3 H, SCCH<sub>3</sub>), 2.50 (s, 3 H, COCH<sub>3</sub>), 6.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.8 Hz, 1 H, 3-H) 7.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.8 Hz, 1 H, 4-H).

**Allgemeine Synthesevorschrift der Verbindungen 44-51 durch Aldolkondensation an Dialdehyd 25:**

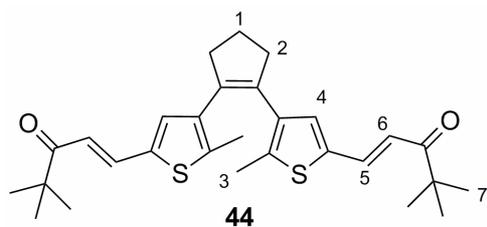
Ein Überschuss von KOH (Mengen s. Tabelle 6.2) und die jeweilige Acetylkomponente (Mengen s. Tabelle 6.2) werden in Methanol (20-30 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wird Aldehyd **25** (200 mg, 0.63 mmol) gegeben und der Ansatz für 1 h bei RT gerührt. Falls nach 1 h bei einer DC-Kontrolle kein neuer photochromer Spot zu erkennen ist, wird der Reaktionsansatz zum Rückfluss erhitzt und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt (Reaktionszeiten s. Tabelle). Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 30 ml Wasser versetzt. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Falls der Feststoff Verunreinigungen aufweist, wird die Verbindung säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat 4 : 1).

Tabelle 6.2: Substanzmengen, Reaktionsdaten und Ausbeuten der Aldolkondensationen an Dialdehydschalter **25**.

Chalcon	Acetylkomponente [mg, (mmol)]	KOH [mg, (mmol)]	Reaktionszeit [h]	Reaktions- bedingungen	Ausbeute [%]
<b>44</b>	160 (1.68)	380 (6.77)	8	RT	73
<b>45</b>	171 (1.39)	624 (11.1)	6	reflux	55
<b>46</b>	390 (1.60)	380 (6.77)	6	reflux	27
<b>47</b>	240 (1.60)	380 (6.77)	20	reflux	63
<b>48</b>	240 (1.60)	380 (6.77)	72	RT	75
<b>49</b>	240 (1.60)	380 (6.77)	7	reflux	75
<b>50</b>	240 (1.60)	340 (6.06)	48	RT	30
<b>51</b>	360 (2.60)	400 (7.11)	9	reflux	24
<b>52</b>	270 (1.93)	380 (6.77)	8	reflux	60

**Analytische Daten der Chalcone 44-52**

**(1E,1'E)-1,1'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))bis(4,4-dimethyl-pent-1-en-3-on) (44)**



**Summenformel:** C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

**Molmasse:** 480.72 g/mol

**R<sub>f</sub>(Cyclohexan/Ethylacetat 4:1):** 0.70.

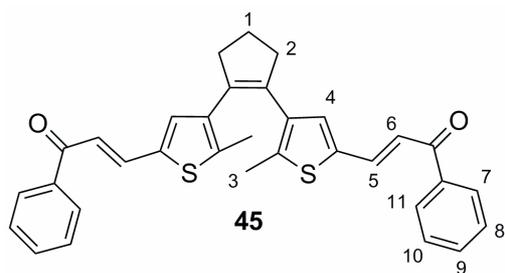
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 1.21 (s, 18 H, H-7), 1.99 (s, 6 H, H-3), 2.08 (m, 2 H, H-1), 2.79 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 4 H, H-2), 6.73 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.1 Hz, 2 H, H-5), 6.96 (s, 2 H, H-4), 7.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.7 Hz, 2 H, H-6).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 14.9, 22.9, 26.1, 38.3, 43.0, 118.6, 133.2, 134.6, 135.5, 136.5, 136.9, 138.5, 204.0.

**EI-MS (70 eV, m/z (%)):** 480.19 (41) [M]<sup>+</sup>, 465.16 (28) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 423.12 (75) [M-<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>.

**MFB [m/z]:** berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 480.21460, gemessen: C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 480.21567. Abweichung: 1.07 mmu; 2.23 ppm.

**(2E,2'E)-3,3'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))bis(1-phenylprop-2-en-1-on)**  
**(45)**



**Summenformel:** C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

**Molmasse:** 520.70 g/mol

**R<sub>f</sub>(Cyclohexan/Ethylacetat 4:1):** 0.59.

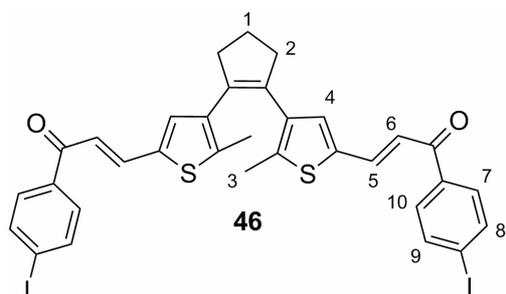
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>) [ppm]:** 2.04 (s, 6 H, H-3), 2.13 (m, 2 H, H-1), 2.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 4 H, H-2), 7.29 (s, 2 H, H-4), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.2 Hz, 2 H, H-5), 7.51 (m, 4 H, H-8, H-11), 7.58 (m, 2 H, H-10), 7.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.2 Hz, 2 H, H-6), 8.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 4 H, H-7, H-12).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>) [ppm]:** 15.0, 27.8, 39.2, 120.4, 129.1, 129.4, 133.3, 134.5, 135.7, 137.3, 137.9, 138.2, 139.4, 139.4, 188.6.

**EI-MS (70 eV, m/z (%)):** 520.39 (61) [M]<sup>+</sup>, 505.35 (100) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**MFB [m/z]:** berechnet für C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 520.15307, gemessen: C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 520.15160. Abweichung: 1.47 mmu; 2.83 ppm.

**(2E,2'E)-3,3'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))bis(1-(4-iodo-phenyl)prop-2-en-1-on) (46)**



**Summenformel:** C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

**Molmasse:** 772.50 g/mol

**R<sub>f</sub>(Cyclohexan/Ethylacetat 4:1):** 0.88.

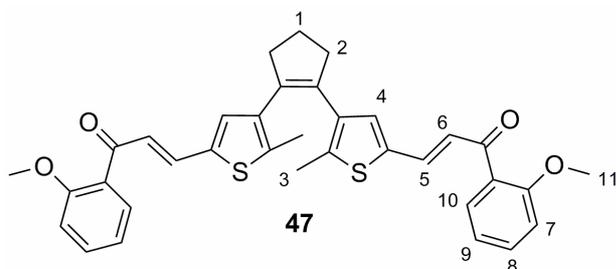
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 1.99 (s, 6 H, H-3), 2.06 (m, 2 H, H-1), 2.78 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 4 H, H-2), 7.01 (s, 2 H, H-4), 7.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.1 Hz, 2 H, H-5), 7.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 4 H, H-8, H-9), 7.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.1 Hz, 2 H, H-6), 7.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 4 H, H-7, H-10).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 15.3, 38.3, 100.4, 129.7, 129.8, 134.7, 136.3, 137.1, 137.5, 137.7, 137.8, 138.8, 137.9, 139.8, 188.8.

**EI-MS (70 eV, m/z (%)):** 771.90 (51) [M]<sup>+</sup>, 756.88 (71) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**MFB [m/z]:** berechnet für C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 771.94740, gemessen: C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 771.94636. Abweichung: 1.04 mmu; 1.35 ppm.

**(2E,2'E)-3,3'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))bis(1-(2-methoxy-phenyl)prop-2-en-1-on) (47)**



**Summenformel:** C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

**Molmasse:** 580.76 g/mol

**R<sub>f</sub>** (Cyclohexan/Ethylacetat 4:1): 0.52.

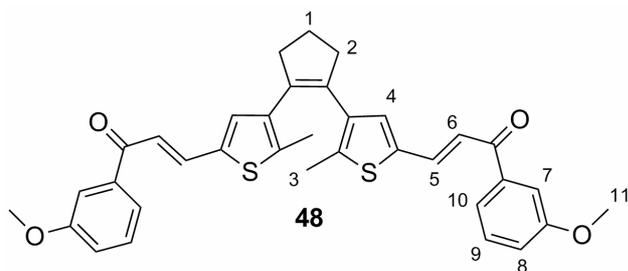
**<sup>1</sup>H-NMR**: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]: 1.96 (s, 6 H, H-3), 2.04 (m, 2 H, H-1), 2.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 4 H, H 2), 3.87 (s, 6 H, H-11), 6.94-7.01 (m, 7 H), 7.41-7.45 (m, 2 H), 7.56-7.59 (m, 4 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]: 14.9, 22.8, 38.3, 55.7, 111.6, 120.7, 124.9, 129.2, 130.2, 132.7, 133.2, 134.6, 135.9, 136.7, 136.9, 139.1, 158.0, 192.2.

**EI-MS** (70 eV, m/z (%)): 580.13 (25) [M]<sup>+</sup>, 565.11 (41) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**MFB** [m/z]: berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 580.17450, gemessen: C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 580.17420. Abweichung: 0.30 mmu; 0.52 ppm.

**(2E,2'E)-3,3'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))bis(1-(3-methoxyphenyl)prop-2-en-1-on) (48)**



**Summenformel**: C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

**Molmasse**: 580.76 g/mol

**R<sub>f</sub>** (Cyclohexan/Ethylacetat 4:1): 0.60.

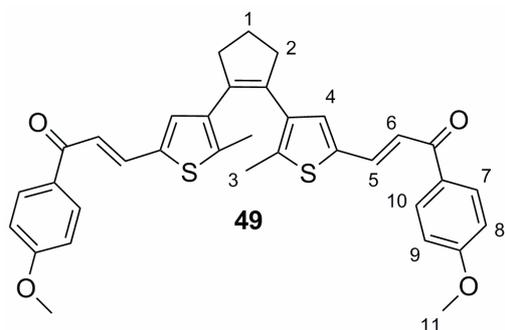
**<sup>1</sup>H-NMR**: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]: 1.99 (s, 6 H, H-3), 2.07 (m, 2 H, H-1), 2.79 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 4 H, H-2), 3.86 (s, 6 H, H-11), 7.03 (s, 2 H, H-4), 7.10 (m, 2 H, H-9), 7.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.7 Hz, 2 H, H-5), 7.38 (m, 2 H, H-10), 7.49 (s, 2 H, H-7), 7.54 (m, 2 H, H-10), 7.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.1 Hz, 2 H, H-5).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]: 15.0, 38.4, 55.5, 112.7, 119.2, 119.8, 120.9, 129.5, 133.8, 134.7, 136.6, 137.1, 137.4, 139.5, 139.7, 151.6, 160.0, 189.6.

**EI-MS** (70 eV, m/z (%)): 580.13 (54) [M]<sup>+</sup>, 565.11 (100) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**MFB** [m/z]: berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 580.17570, gemessen: C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 580.17420. Abweichung: 1.50 mmu; 2.58 ppm.

**2E,2'E)-3,3'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))bis(1-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-on) (49)**



**Summenformel:** C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

**Molmasse:** 580.76 g/mol

**R<sub>f</sub>(Cyclohexan/Ethylacetat 4:1):** 0.31.

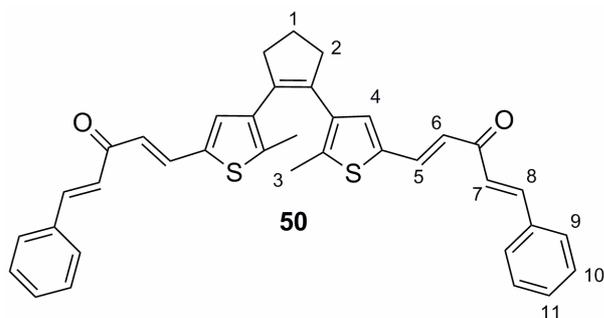
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 1.98 (s, 6 H, H-3), 2.07 (m, 2 H, H-1), 2.78 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 4 H, H-2), 3.85 (s, 6 H, H-11), 6.93 (m, 4 H, H-8, H-9), 7.00 (s, 2 H, H-4), 7.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.1 Hz, 2 H, H-5), 7.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.4 Hz, 2 H, H-6), 7.98 (m, 4 H, H-7, H-10).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 14.9, 22.9, 38.4, 55.5, 113.8, 119.6, 130.7, 131.2, 133.4, 134.7, 136.6, 136.7, 137.0, 139.1, 163.3, 188.1.

**EI-MS (70 eV, m/z (%)):** 580.15 (17) [M]<sup>+</sup>, 565.13 (45) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 135.02 (100) [C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**MFB [m/z]:** berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 580.17300, gemessen: C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 580.17420. Abweichung: 1.20 mmu; 2.07 ppm.

**(1E,1'E,4E,4'E)-5,5'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))bis(1-phenylpenta-1,4-dien-3-on) (50)**



**Summenformel:** C<sub>37</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

**Molmasse:** 572.78 g/mol

**R<sub>f</sub>(Cyclohexan/Ethylacetat 4:1):** 0.35.

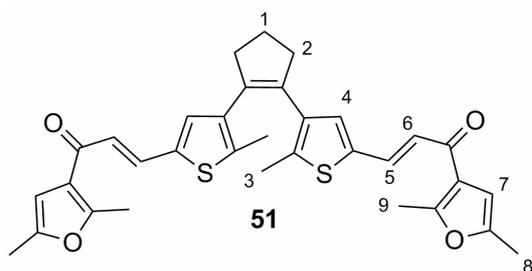
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 1.99 (s, 6 H, H-3), 2.06 (m, 2 H, H-1), 2.78 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 4 H, H-2), 6.69 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.8 Hz, 2 H, H-8), 6.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.8 Hz, 2 H, H-5), 6.99 (s, 2H, H-4), 7.37 (m, 6 H, H-10, H-11), 7.57 (m, 4 H, H-9), 7.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.8 Hz, 2 H, H-7), 7.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.8 Hz, 2 H, H-6).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 15.0, 22.9, 38.4, 123.2, 125.7, 128.4, 129.0, 130.4, 133.6, 134.7, 134.9, 136.0, 136.5, 137.1, 139.6, 142.9, 188.3.

**EI-MS (70 eV, m/z (%)):** 572.17 (70) [M]<sup>+</sup>, 557.14 (100) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**MFB [m/z]:** berechnet für C<sub>37</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 572.18610, gemessen: C<sub>37</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 572.18437. Abweichung: 1.73 mmu; 3.02 ppm.

**(2E,2'E)-3,3'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))bis(1-(2,5-dimethyl-furan-3-yl)prop-2-en-1-on) (51)**



**Summenformel:** C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

**Molmasse:** 556.73 g/mol

**R<sub>f</sub>(Cyclohexan/Ethylacetat 4:1):** 0.55

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 1.95 (s, 6 H, H-3), 2.24 (m, 8 H, H-1, H-8), 2.56 (s, 6 H, H-9), 2.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 4 H, H-2), 6.25 (s, 2 H, H-7), 6.76 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.1 Hz, 2 H, H-5), 6.92 (s, 2 H, H-4), 7.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.1 Hz, 2 H, H-6).

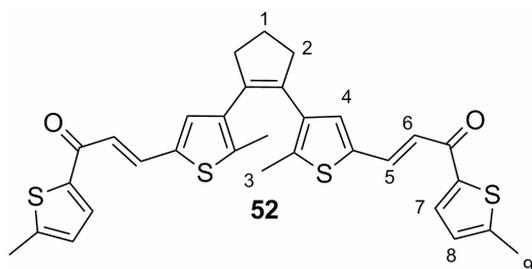
**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 13.2, 14.4, 14.9, 22.9, 38.3, 105.6, 122.0, 122.5, 133.3, 134.7, 135.4, 136.5, 137.0, 138.9, 150.0, 157.6, 185.4.

**EI-MS (70 eV, m/z (%)):** 556.14 (50) [M]<sup>+</sup>, 541.11 (57) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**HRMS:** found for C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> [m/z]: 556.17530, calcd.. [m/z]: 556.17420, deviation [mmu]: 1.10, [ppm]: 1.98.

**MFB [m/z]:** berechnet für C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 556.17530, gemessen: C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 556.17420. Abweichung: 1.10 mmu; 1.98 ppm.

**(2E,2'E)-3,3'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))bis(1-(5-methyl-thiophen-2-yl)prop-2-en-1-on) (52)**



**Summenformel:** C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

**Molmasse:** 560.81 g/mol

**R<sub>f</sub>(Cyclohexan/Ethylacetat 4:1):** 0.43.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 1.97 (s, 6 H, H-3), 2.06 (m, 2 H, H-1), 2.53 (s, 6 H, H-9), 2.78 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 4 H, H-2), 6.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.2 Hz, 2 H, H-8), 6.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.1 Hz, 2 H, H-5), 7.00 (s, 2 H, H-4), 7.60 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.8 Hz, 2 H, H-7), 7.76 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.7 Hz, 2 H, H-6).

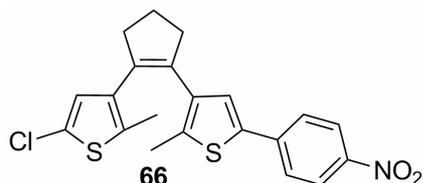
**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 14.9, 16.1, 22.9, 38.3, 119.3, 126.9, 132.1, 133.5, 134.7, 135.9, 136.4, 137.0, 139.2, 143.5, 149.8, 181.2.

**EI-MS (70 eV, m/z (%)):** 560.08 (43) [M]<sup>+</sup>, 545.05 (72) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 125.00 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OS]<sup>+</sup>.

**MFB [m/z]:** berechnet für C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: 560.09710, gemessen: C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: 560.09721. Abweichung: 0.11 mmu; 0.20 ppm.

## 6.5 Synthese unsymmetrischer Diarylethene

### 6.5.1 Synthese von 5-Chloro-2-methyl-3-(2-(2-methyl-5-(4-nitrophenyl)thiophen-3-yl)cyclo-pent-1-enyl)thiophen (66)



Zu einer Lösung von **18** (840 mg, 2.55 mmol) in 15 mL trockenem, entgastem THF wird bei RT <sup>n</sup>BuLi (1.8 mL (1.6 M in Hexan), 2.81 mmol) gegeben. Nach 30 min Rühren bei dieser Temperatur wird Tributylborat (1.0 mL, 3.85 mmol) zugegeben. Die so erhaltene Reaktionsmischung wird zu einer Lösung von Pd[PPh<sub>3</sub>]<sub>4</sub> (Spatelspitze), Natriumcarbonat (10 mL (2 M in Wasser (entgast)), Ethylenglycol (10 Tropfen) und 1-Brom-4-nitrobenzol (773 mg, 3.85 mmol) in 20 mL trockenem, entgastem THF in der Siedehitze gegeben. Der Reaktionsansatz wird für 4 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung mit 20 mL Diethylether verdünnt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat 20:1) aufgereinigt. Verbindung **66** wird als gelber Feststoff erhalten.

**Summenformel:** C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

**Molmasse:** 415.96 g/mol

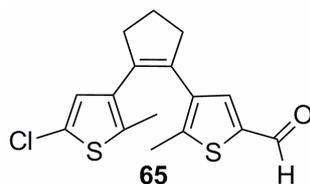
**Ausbeute:** 980 mg (2.36 mmol, 92 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 1.90 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.07 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.79 (dm, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.61 (s, 1 H, ThiophenH), 7.15 (s, 1 H, ThiophenH), 7.60 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 2 H, CHCHCNO<sub>2</sub>), 8.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 2 H, CHCHCNO<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 14.2, 14.7, 22.9, 38.4, 38.4, 124.4, 125.3, 126.7, 126.7, 132.6, 133.3, 134.6, 134.7, 134.9, 137.1, 137.3, 138.0, 140.6, 146.2

**EI-MS (70 eV, m/z (%)):** 415 (100) [M]<sup>+</sup>.

### 6.5.2 Synthese von 4-(2-(5-Chloro-2-methylthiophen-3-yl)-cyclopent-1-enyl)-5-methylthiophen-2-carbaldehyd (**65**)



Zu einer Lösung von **18** (500 mg, 1.52 mmol) in 40 mL trockenem THF wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  über einen Zeitraum von 40 min  $t\text{BuLi}$  (0.95 mL (1.6 M in Hexan), 1.52 mmol) zugetropft. Nach 10 min wird das Gemisch mit DMF (0.39 mL, 5.06 mmol) versetzt und für 1 h weiter bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach Erwärmen auf RT wird das Reaktionsgemisch mit 30 mL 1 M HCl versetzt und die wässrige Phase zweimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 50 mL einer ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, einer ges. NaCl-Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat 10:1) aufgereinigt. Verbindung **65** wird als leicht gelbes Öl erhalten.

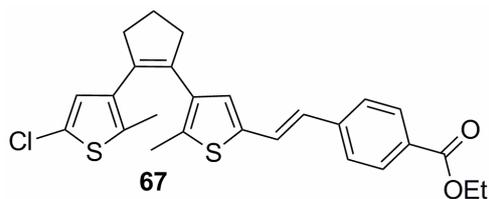
**Summenformel:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClOS}_2$

**Molmasse:** 322.87 g/mol

**Ausbeute:** 190 mg (0.60 mmol, 39%).

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:** 1.44 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.86 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.11 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.79 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 6.60 (s, 1 H, Ar-H), 7.45 (s, 1 H, Ar-H), 9.76 (s, 1 H, CHO).

### 6.5.3 Synthese von Ethyl-4-(2-(4-(2-(5-chloro-2-methylthiophen-3-yl)-cyclopent-1-enyl)-5-methylthiophen-2-yl)-vinyl)-benzoat (**67**)



Verbindung **65** (190 mg, 0.60 mmol) wird mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (76 mg, 0.66 mmol) und **36** (255 mg, 0.60 mmol) in 60 mL DCM gelöst und die Reaktionsmischung 12 h gerührt. Anschließend werden 30 mL Wasser

hinzugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat 20:1) aufgereinigt. Verbindung **67** wird als gelb-brauner Feststoff erhalten.

**Summenformel:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{ClO}_2\text{S}_2$

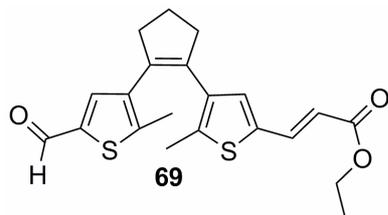
**Molmasse:** 469.06 g/mol

**Ausbeute:** 196 mg (0.42 mmol, 70%).

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:** (*E*-Isomer): 1.42 (m, 3 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.90 (s, 3 H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.01 (s, 3H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.05 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ ), 2.76 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ ), 4.39 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 6.36 (s, 1 H, Thiophen-H), 6.76 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 15.7$  Hz, 1 H,  $\text{CH=CH-}$ ), 6.80 (s, 1H, Thiophen-H), 7.21 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 15.7$  Hz, 1 H,  $\text{CH=CH-}$ ), 7.48 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ , 2 H, Ar-H), 8.01 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 2 H, Ar-H).

**EI-MS (70 eV, m/z (%)):** 468.3 (100)  $[\text{M}]^+$ .

#### 6.5.4 Synthese von (*E*)-Ethyl-3-(4-(2-(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-enyl)-5-methylthiophen-2-yl)acrylat (**69**)



Die Formylverbindung **25** (398 mg, 1.26 mmol) wird in 20 mL THF gelöst und mit einer 3M NaOH-Lösung (2 mL) versetzt. Unter Rühren wird über 45 min bei Raumtemperatur **40** (360 mg, 1.03 mmol) in 10 mL THF zugegeben. Nach 1.5 h wird der Reaktionsansatz mit 10 mL Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat 4:1) aufgereinigt. Verbindung **69** wird als gelbes Öl erhalten.

**Summenformel:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}_2$

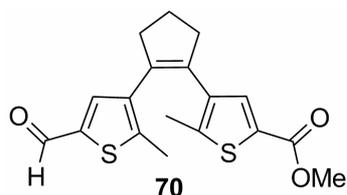
**Molmasse:** 415.96 g/mol

**Ausbeute:** 64 mg (0.155 mmol, 15 %)

**<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** (E-Isomer) 1.34 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 3 H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.10 (m, 2 H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 2.81 (m, 4 H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 4.23 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2 H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 6.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.7 Hz, 1H, Ar-CH=CH-CO), 6.91 (s, 1 H, Ar-H), 7.44 (s, 1 H, Ar-H), 7.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.7 Hz, 1 H, Ar-CH=CH-CO), 9.75 (s, 1 H, -CHO).

**EI-MS (70 eV, m/z (%)):** 462.1 (100) [M]<sup>+</sup>.

### 6.5.5 Synthese von Methyl-4-(2-(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-enyl)-5-methylthiophene-2-carboxylat (**70**)



Zu einer Lösung von **18** (331 mg, 1.05 mmol) in 30 mL trockenem THF wird bei -78 °C tropfenweise <sup>t</sup>BuLi (1.44 ml (1.6 M in Hexan), 2.30 mmol) gegeben. Nach 30 min Rühren bei dieser Temperatur wird Chlorameisensäuremethylester (85 µl, 1.10 mmol) zugegeben. Weiteren 10 min später werden bei -78 °C 0.2 mL DMF zugegeben. Nach Aufwärmen auf RT wird die Mischung mit 40 mL Wasser versetzt und dreimal mit 20 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat 4:1) aufgereinigt. Verbindung **70** wird als gelber Feststoff erhalten.

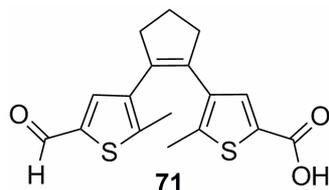
**Summenformel:** C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

**Molmasse:** 346.46 g/mol

**Ausbeute:** 76 mg (0.220 mmol, 21%).

**<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 1.89 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.00 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.06 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.77 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.80 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 7.38 (s, 1 H, Ar-H), 7.48 (s, 1 H, Ar-H), 9.69 (s, 1 H, CHO).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 14.7, 15.4, 22.9, 38.4, 38.6, 52.1, 129.4, 134.3, 134.3, 135.5, 136.3, 137.3, 137.8, 140.0, 142.8, 146.4, 162.5, 182.5.

**6.5.6 Synthese von 4-(2-(5-formyl-2-methylthiophen-3-yl)cyclopent-1-enyl)-5-methylthiophen-2-carboxylic acid (71)**

Eine Suspension von **70** (162 mg, 0.47 mmol) und KOH (630 mg, 11.3 mmol) in 20 mL Methanol wird 4 h refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat mit konz. HCl auf pH 1 angesäuert. Der ausfallende Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet. Verbindung **71** kann als gelber Feststoff erhalten werden.

**Summenformel:** C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

**Molmasse:** 332.44 g/mol

**Ausbeute:** 52 mg (0.16 mmol, 33 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 1.94 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.03 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.08 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.79 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 7.40 (s, 1 H, Ar-H), 7.57 (s, 1 H, Ar-H), 9.71 (s, 1H, CHO).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** 14.9, 15.5, 22.9, 38.4, 38.6, 128.7, 134.6, 135.3, 135.8, 136.8, 137.3, 137.7, 140.1, 144.7, 146.5, 167.2, 182.6.

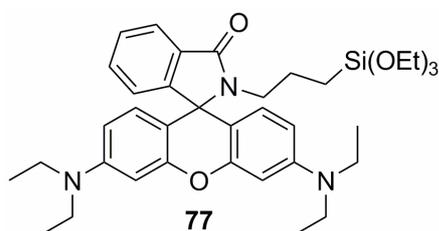
**MFB [m/z]:** berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: 332.05409, gemessen: C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: 332.05370. Abweichung: 0.39 mmu; 1.16 ppm.

## 6.6 Synthese von SiO-Nanopartikeln und silylierten Verbindungen

### Edukte der Synthesen

Rhodamin B (**74**), sowie 3-Aminopropyltriethoxysilan (**76**) als Ausgangsverbindungen wurden käuflich bei *Acros* bzw. *Sigma Aldrich* erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

### 6.6.1 Synthese von Verbindung 77



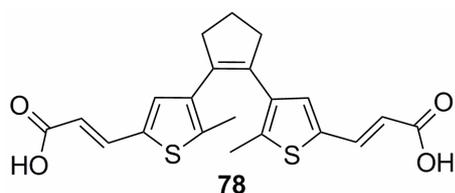
Rhodamin B (**74**) (250 mg, 0.52 mmol) und TBTU (260 mg, 0.81 mmol) werden in DCM vorgelegt und mit 0.8 mL Triethylamin versetzt. Nach 15 min wird 3-Aminopropyltriethoxysilan (**76**) (360  $\mu$ L, 1.56 mmol) zugegeben. Nach 3 h Rühren bei RT werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM/Methanol 20:1) aufgereinigt. Verbindung **77** kann als schwach rosa Feststoff erhalten werden.

**Summenformel:**  $C_{37}H_{51}N_3O_5Si$

**Molmasse:** 645.90 g/mol

**Ausbeute:** 170 mg (0.26 mmol, 50 %).

**$^1H$ -NMR: (500 MHz,  $CDCl_3$ ) [ppm]:** 0.41 (m, 2 H,  $CH_2Si$ ), 1.09 (t,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 9 H,  $SiOCH_2CH_3$ ) 1.14 (t,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 12 H,  $NCH_2CH_3$ ), 1.31 (m, 2 H  $CH_2CH_2Si$ ), 3.09 (t,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 2 H,  $CONCH_2$ ), 3.31 (q,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 8 H,  $NCH_2CH_3$ ), 3.63 (q,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 6 H,  $SiCH_2CH_3$ ), 6.24, 6.36, 6.43, 7.02, 7.39, 7.88 (je m, 10 H, Rhodamin H).

**6.6.2 Synthese von (2E,2'E)-3,3'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophen-4,2-diyl))diacrylsäure (78)**

Eine Lösung von **41** (0.45 g, 0.91 mmol) und KOH (1.00 g, 18.2 mmol) in 100 mL Ethanol wird für 4 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT werden 100 mL Wasser zugegeben und die erhaltene Lösung wird mit konz. HCl auf pH 1 angesäuert. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Verbindung **78** wird als beiger Feststoff erhalten.

**Summenformel:** C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

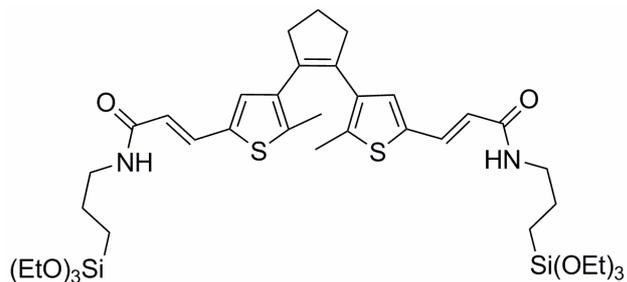
**Molmasse:** 400.51 g/mol

**Ausbeute:** 310 mg (0.78 mmol, 85%).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>) [ppm]:** 1.95 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.05 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.80 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.6 Hz, 2 H, ArCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 7.06 (s, 2 H, ArH), 7.59 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.6 Hz, 2 H, ArCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>) [ppm]:** 14.9, 23.8, 39.3, 117.4, 133.2, 135.7, 137.2, 137.7, 137.9, 139.2, 167.8.

**MFB [m/z]:** berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 400.08030, gemessen: C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 400.07930. Abweichung: 1.00 mmu; 2.50 ppm.

**6.6.3 Synthese eines Triethoxysilylester-Derivats von Verbindung**

Verbindung **78** (50 mg, 0.09 mmol) und TBTU (67 mg, 0.21 mmol) werden in 20 mL DCM gelöst und mit 0.5 mL Triethylamin versetzt. Die Lösung wird 15 min bei RT gerührt. Anschließend wird 3-Aminopropyltriethoxysilan (100  $\mu$ L, 0.43 mmol) zugegeben. Nach 4 h Rühren bei RT werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM/Methanol 9:1) aufgereinigt. Es kann ein gelbes Öl isoliert werden.

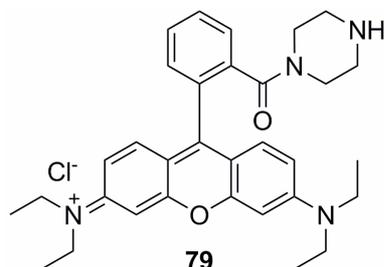
**Summenformel:**  $C_{39}H_{62}N_2O_8S_2Si_2$

**Molmasse:** 807.22 g/mol

Analytik der isolierten Verbindung liegt zu Zeit noch nicht vor.

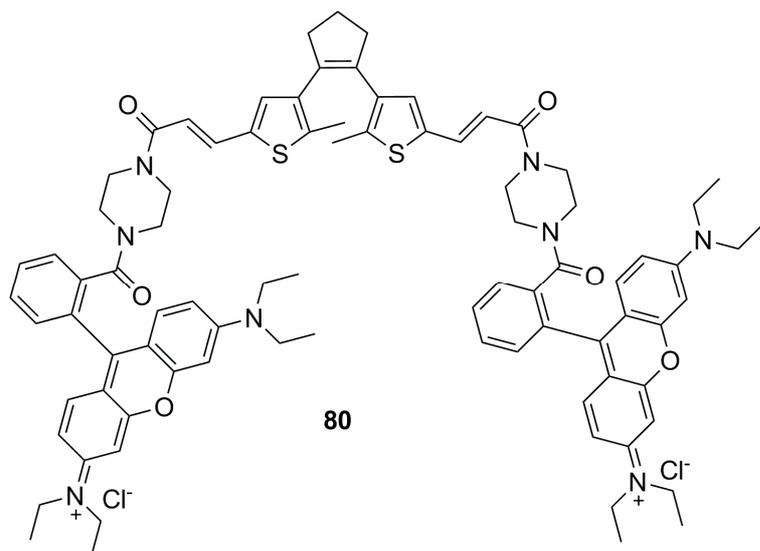
## 6.7 Synthese von Diarylethen/Rhodamin-Konjugaten

### Edukte der Synthesen



Das Piperazin-derivatisierte Rhodamin B **79** wurde nach einer Vorschrift von FRANCIS synthetisiert.<sup>[89]</sup>

### 6.7.1 Synthese von Konjugat **80**



Zu einer Suspension von **78** (58 mg, 0.15 mmol) und TBTU (140 mg, 0.44 mmol) in 20 mL DCM werden 0.5 mL Triethylamin gegeben. Die Lösung wird 30 min bei RT gerührt und anschließend **79** (240 mg, 0.44 mmol) in 20 mL DCM tropfenweise über 10 min zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM/Methanol 9:1) aufgereinigt. Verbindung **80** wird als purpurner Feststoff erhalten.

**Summenformel:**  $C_{85}H_{94}N_8O_6S_2^{2+}$

**Molmasse:** 1458.74 g/mol

**Ausbeute:** 92 mg (0.65 mmol, 44%).

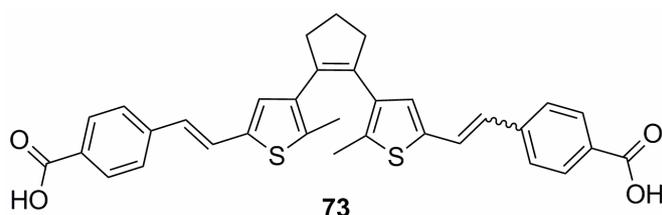
**$^1H$ -NMR (500 MHz, Methanol- $d_4$ ) [ppm]:** 1.28 (t,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 24 H,  $CH_2CH_3$ ), 1.94 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 2.10 (m, 2H,  $CH_2CH_2CH_2$ ), 2.78 (m, 4H,  $CH_2CH_2CH_2$ ), 3.49 (m, br, 16 H,  $NCH_2CH_2N$ ), 3.67 (q,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 16 H,  $CH_2CH_3$ ), 6.61 (d,  $^3J_{H,H} = 15.0$  Hz, 2 H,  $ArCH_2=CH_2$ ), 6.95 (s, 2 H,  $OCCH^1CNET_2$ ), 6.96 (s, 2H,  $OCCH^2CNET_2$ ), 7.03 (s, 2 H, Thiophen-H), 7.07 (d,  $^3J_{H,H} = 9.6$  Hz, 2 H,  $CH^1CHCNET_3$ ), 7.08 (d,  $^3J_{H,H} = 9.6$  Hz, 2 H,  $CH^2CHCNET_3$ ), 7.27 (d,  $^3J_{H,H} = 9.6$  Hz, 4 H,  $CHCHCNET_3$ ), 7.51 (d,  $^3J_{H,H} = 15.0$ , 2 H,  $ArCH_2=CH_2$ ), 7.51 (m, 2 H,  $NOCCHCHCH$ ), 7.70 (m, 2 H,  $NOCCHCHCH$ ), 7.77 (m, 4 H,  $NOCCHCHCH$ ).

**$^{13}C$ -NMR (125 MHz, THF- $d_8$ ) [ppm]:** 12.8, 14.8, 23.9, 38.9, 39.2, 49.2, 49.5, 49.6, 97.3, 114.9, 115.0, 115.4, 129.0, 131.3, 131.8, 132.4, 133.2, 133.5, 136.2, 136.5, 137.5, 137.5, 138.3, 139.6, 157.0, 157.2, 157.3, 167.6, 169.6.

**ESI (positiver Modus,  $CHCl_3/MeOH$ , m/z):** 693.8 [M].

**MFB [m/z]:** berechnet für  $C_{85}H_{94}N_8O_6S_2^{2+}$ : 693.33634, gemessen für  $C_{85}H_{94}N_8O_6S_2^{2+}$ : 693.33629.  
Abweichung: 0.05 mmu; 0.07 ppm.

### 6.7.2 Synthese von 4,4'-2,2'-(4,4'-(cyclopenten-1,2-diyl)bis(5-methylthiophene-4,2-diyl))bis(ethen-2,1-diyl)dibenzoessäure (73)



Eine Suspension von **39** (305 mg, 0.50 mmol) und KOH (573 mg, 10.0 mmol) in 70 mL Ethanol wird 4.5 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT werden 40 mL Wasser zugegeben und die Mischung mit konz. HCl auf pH 1 angesäuert. Die erhaltene Lösung wird dreimal mit jeweils 40 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 30 mL 2M KOH-Lösung extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit konz. HCl erneut auf pH 1 angesäuert und der erhaltene Feststoff abgesaugt. Nach Trocknen im Vakuum wird **73** als gelber Feststoff erhalten.

**Summenformel:**  $C_{33}H_{28}O_4S_2$

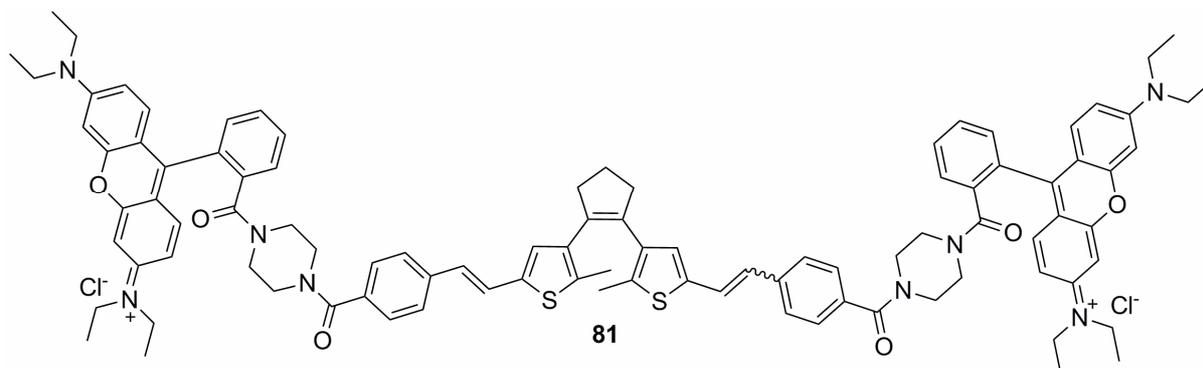
**Molmasse:** 552.70 g/mol

**Ausbeute:** 193 mg (0.35 mmol, 70 %).

**<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:** (E-Z-Isomer) 1.84 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.95 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.03 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.75 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.1 Hz, 1 H, ArCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 6.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 12.1 Hz, 1 H, ArCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 6.79 (s, 1 H, Ar-H), 6.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, ArCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 6.87 (s, 1 H, Ar-H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz, 1 H, ArCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 7.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2 H, ArH), 7.95 (m, 4 H, Ar-H), 11.07 (s, br, 2 H, COOH).

**ESI (negativer Modus, CHCl<sub>3</sub>/MeOH, m/z):** 550.9 [M-H]<sup>-</sup>.

### 6.7.3 Synthese von Konjugat 81



Verbindung **73** (53 mg, 0.10 mmol) und TBTU (92 mg, 0.29 mmol) werden in 40 mL DCM gelöst und mit 0.1 mL Triethylamin versetzt. Die erhaltene Lösung wird 30 min bei RT gerührt. Anschließend wird **79** (159 mg, 0.29 mmol) in 40 mL DCM tropfenweise zugegeben. Nach 30 min Rühren bei RT wird das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM/Methanol 6:1) aufgereinigt. Verbindung **81** wird als purpurner Feststoff erhalten.

**Summenformel:** C<sub>97</sub>H<sub>102</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup>

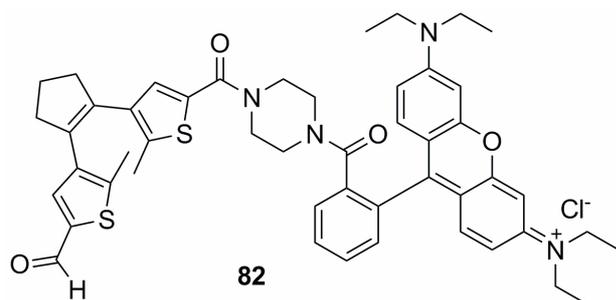
**Molmasse:** 1458.74 g/mol

**Ausbeute:** 38 mg, (0.02 mmol, 25 %).

**ESI (positiver Modus, CHCl<sub>3</sub>/MeOH, m/z):** 769.9 [M].

**MFB [m/z]:** berechnet für C<sub>97</sub>H<sub>102</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup>: 769.36764, gemessen für C<sub>97</sub>H<sub>102</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup>: 769.36766.

Abweichung: 0.02 mmu; 0.02 ppm.

**6.7.4 Synthese von Konjugat 82**

Eine Suspension von **71** (45 mg, 0.14 mmol) und TBTU (87 mg, 0.27 mmol) in 10 mL DCM wird mit 0.4 mL Triethylamin versetzt. Die entstandene Lösung wird 30 min bei RT gerührt und anschließend tropfenweise über 10 min mit **79** (240 mg, 0.44 mmol) in 20 mL DCM versetzt. Nach 4 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM/Methanol 9:1) aufgereinigt. Verbindung **82** kann als purpurner Feststoff isoliert werden.

**Summenformel:**  $C_{85}H_{94}N_8O_6S_2^+$

**Molmasse:** 826.10 g/mol

**Ausbeute:** 92 mg, (0.11 mmol, 79%).

**$^1H$ -NMR: (500 MHz, Methanol- $d_4$ ) [ppm]:** 1.29 (t,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 12 H,  $CH_2CH_3$ ), 2.05 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.11 (m, 2H,  $CH_2CH_2CH_2$ ), 2.15 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.83 (m, 4H,  $CH_2CH_2CH_2$ ), 3.37 (m, br, 8 H,  $NCH_2CH_2N$ ), 3.69 (q,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 8 H,  $CH_2CH_3$ ), 6.86 (s, 1 H, Thiophen $H^1$ ), 6.97 (s, 1 H,  $OCCH^1CNEt_2$ ), 6.98 (s, 1 H,  $OCCH^2CNEt_2$ ), 7.08 (d,  $^3J_{H,H} = 9.6$  Hz, 1 H,  $CH^1CHCNEt_3$ ), 7.09 (d,  $^3J_{H,H} = 9.6$  Hz, 1 H,  $CH^2CHCNEt_3$ ), 7.28 (d,  $^3J_{H,H} = 9.6$  Hz, 2 H,  $CHCHCNEt_3$ ), 7.53 (m, 1 H,  $NOCCHCHCHCH$ ), 7.63 (s, 1 H, Thiophen $H^2$ ), 7.70 (m, 1 H,  $NOCCHCHCHCH$ ), 7.79 (m, 2 H,  $NOCCHCHCHCH$ ), 9.67 (s, 1 H, CHO).

**ESI (positiver Modus, MeOH, m/z):** 825.3 [M].

**MFB [m/z]:** berechnet für  $C_{49}H_{53}N_4O_4S_2^+$ : 825.35027, gemessen für  $C_{49}H_{53}N_4O_4S_2^+$ : 825.35014.

Abweichung: 0.13 mmu; 0.16 ppm.

## GLOSSAR

bathochrome Verschiebung	Verschiebung von Spektralbanden zu größeren Wellenlängen; Verschiebung zu geringeren Wellenlängen = hypsochrom.
CCD-Kamera	CCD = charge-coupled device; ein photoempfindliches Bauteil, in dem beim Auftreffen von Photonen eine Spannung erzeugt wird. Die entstehenden Ladungen werden ähnlich wie bei einem Kondensator gesammelt und die Menge der Ladungen ist proportional zu der eingestrahlten Lichtmenge. Die Ladungen werden innerhalb des Elements transportiert und die resultierende Spannung detektiert. Hieraus können selbst extrem geringe Lichtstärken detektiert werden und nach Ort des Auftreffens auf die Detektoroberfläche als Bild wiedergegeben werden.
Förster-Resonanz-energietransfer (FRET)	Strahlungsloser Energieübertrag von einem angeregten Fluoreszenzfarbstoff auf ein geeignetes Akzeptormolekül. Der Energietransfer kann bei einem Donor-Akzeptor-Abstand von bis zu 10 nm beobachtet werden. Der Transfer beruht auf Wechselwirkung von Übergangsdipolmomenten und ist daher abhängig von der Orientierung der Dipole zueinander.
Konfokale Mikroskopie	Spezielle Methode der Lichtmikroskopie. Hierbei wird die betrachtete Probe mittels eines beugungsbegrenzten Lichtpunkts entlang eines Rasters gescannt, anstatt wie bei normaler Lichtmikroskopie die gesamte Probe zu beleuchten. Durch die konfokale Methode ist eine starke Auflösungserhöhung des Mikroskops in z-Richtung zu erreichen. In der konfokalen

	Fluoreszenzmikroskopie wird ein scharf fokussierter Lichtpunkt zum Scannen der Probe verwendet.
Optisch Auflösung	Abstand zweier Bildpunkte, die noch von einander unterscheidbar sind.
Photobleaching	Permanenter Fluoreszenzverlust durch photochemische Zersetzung des Fluorophor bei Einstrahlung der Anregungswellenlänge.
Quantenausbeute	In der Fluoreszenzspektroskopie: Verhältnis aus emittierten und absorbierten Lichtquanten.
TEM	TEM = Transmissionselektronenmikroskopie; Mikroskopiemethode, bei der hochbeschleunigte Elektronen eine dünne Schicht der zu untersuchenden Probe passieren. Diese Elektronen werden an der Probe gestreut, so dass das Transmissionsmuster am Detektor hinter der Probe dem Negativbild der Probe entspricht. Die Auflösungsgrenze liegt hierbei bei etwa 0.05 nm.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 639–665.
- [2] H. Bouas-Laurent, H. Dürr (Eds.) *Photochromism. Molecules and systems*, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [3] H. Dürr, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3404–3418.
- [4] J. Fritzsche, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1867**, *69*, 1035.
- [5] E. ter Meer, *Ann. Chem.* **1876**, *181*, 1.
- [6] Y. Hirshberg, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1950**, *231*, 903–904.
- [7] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 329–337.
- [8] V. I. Minkin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2751–2776.
- [9] Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717–1740.
- [10] F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Photocyclization of Stilbenes and Related Molecules. Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc., **2004**.
- [11] M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803–808.
- [12] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716.
- [13] S. Nakamura, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6136–6138.
- [14] R. M. Kellogg, M. B. Groen, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3093–3100.
- [15] M. Irie, *Every colour is possible*. persönliche Mitteilung, ISOP 2007 Vancouver.
- [16] M. M. Krayushkin, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, *37*, 15–36.
- [17] M. M. Krayushkin, V. A. Barachevsky, M. Irie, *Heteroatom. Chem.* **2007**, *18*, 557–567.
- [18] L. N. Lucas, J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1775–1778.
- [19] L. Lucas, J. Jong, J. Esch, R. Kellogg, B. Feringa, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 155–166.
- [20] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 405–411.
- [21] P. J. Harris, R. D. Hartley, *Nature* **1976**, *259*, 508–510.
- [22] G. H. Patterson, S. M. Knobel, W. D. Sharif, S. R. Kain, D. W. Piston, *Biophys. J.* **1997**, *73*, 2782–2790.
- [23] J. B. Pawley, *Handbook of biological confocal microscopy*, Springer, New York **2006**.

- [24] E. Abbe, *Arch. f. Mikr. Anat.* **1873**, *9*, 413–420.
- [25] D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, *Arch. f. Mikr. Anat.* **1984**, *44*, 651–653.
- [26] S. W. Hell, J. Wichmann, *Arch. f. Mikr. Anat.* **1994**, *19*, 780–782.
- [27] S. W. Hell, L. Kastrop, *Nachr. Chem.* **2007**, *55*, 47–50.
- [28] S. W. Hell, K. I. Willig, V. Westphal, *Biospektrum* **2006**, *12*, 492–494.
- [29] B. Hein, K. I. Willig, S. W. Hell, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 14271–14276.
- [30] U. V. Nägerl, K. I. Willig, B. Hein, S. W. Hell, T. Bonhoeffer, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 18982–18987.
- [31] B. Harke, J. Keller, C. K. Ullal, V. Westphal, A. Schönle, S. W. Hell, *Optics Express* **2008**, *16*, 4154.
- [32] M. J. Rust, M. Bates, X. Zhuang, *Nat. Meth.* **2006**, *3*, 793–796.
- [33] M. Heilemann, S. van de Linde, M. Schüttpelz, R. Kasper, B. Seefeldt, A. Mukherjee, P. Tinnefeld, M. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6172–6176.
- [34] A. Periasamy, *J. Biomed. Opt.* **2001**, *6*, 287–291.
- [35] G. M. Tsivgoulis, J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1188–1191.
- [36] A. Osuka, D. Fujikane, H. Shinmori, S. Kobatake, M. Irie, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3913–3923.
- [37] A. de Meijere, L. Zhao, V. Belov, M. Bossi, M. Noltemeyer, S. Hell, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2503–2516.
- [38] J. M. Endtner, F. Effenberger, A. Hartschuh, H. Port, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3037–3046.
- [39] L. Giordano, T. M. Jovin, M. Irie, E. A. Jares-Erijman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7481–7489.
- [40] T. Fukaminato, T. Sasaki, T. Kawai, N. Tamai, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14843–14849.
- [41] T. A. Golovkova, D. V. Kozlov, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5545–5549.
- [42] B. Seefeldt, R. Kasper, M. Beining, J. Mattay, J. Arden-Jacob, N. Kemnitzer, K. H. Drexhage, M. Heilemann, M. Sauer, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 213–220.
- [43] M. Bossi, J. Fölling, M. Dyba, V. Westphal, S. W. Hell, *New J. Phys.* **2006**, *8*, 275.
- [44] L. Wang, K. Wang, S. Santra, X. Zhao, L. R. Hilliard, J. E. Smith, Y. Wu, W. Tan, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 646–654.
- [45] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 435–446.
- [46] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, *Science* **2005**, *307*, 538–544.
- [47] Z. Tian, W. Wu, A. D. Q. Li, *Chem. Eur. J. of Chem. Phys.* **2009**, *10*, 2577–2591.

- [48] S. J. Lim, B. K. An, S. D. Jung, M. A. Chung, S. Y. Park, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6506–6510.
- [49] I. L. Medintz, S. A. Trammell, H. Mattoussi, J. M. Mauro, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 30–31.
- [50] M.-Q. Zhu, L. Zhu, J. J. Han, W. Wu, J. K. Hurst, A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4303–4309.
- [51] L. Zhu, W. Wu, M.-Q. Zhu, J. J. Han, J. K. Hurst, A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3524–3526.
- [52] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [53] J. Fölling, S. Polyakova, V. Belov, A. van Blaaderen, M. Bossi, S. W. Hell, *Small* **2008**, *4*, 134–142.
- [54] D. Hu, Z. Tian, W. Wu, W. Wan, A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15279–15281.
- [55] L. N. Lucas, J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **1998**, 2313–2314.
- [56] W. R. Browne, J. J. D. de Jong, T. Kudernac, M. Walko, L. N. Lucas, K. Uchida, J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6430–6441.
- [57] M. Walko, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2007**, 1745–1747.
- [58] G. Guirado, C. Coudret, M. Hliwa, J.-P. Launay, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17445–17459.
- [59] L. Sun, H. Tian, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 9227–9231.
- [60] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [61] S. Fraysse, C. Coudret, J. P. Launay, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1581–1590.
- [62] M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8305–8309.
- [63] J. Jong, L. Lucas, R. Hania, A. Pugzlys, R. Kellogg, B. Feringa, K. Duppen, J. Esch, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 1887–1893.
- [64] K. Matsuda, M. Irie, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3466–3473.
- [65] H. Tian, S. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 85–97.
- [66] Y.-W. Zhong, N. Vila, J. C. Henderson, S. Flores-Torres, H. D. Abruna, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10470–10472.
- [67] B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863–927.
- [68] Sylvain L. Gilat, Stephen H. Kawai, Jean-Marie Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275–284.
- [69] J. Ern, A. T. Bens, H.-D. Martin, K. Kuldova, H. P. Trommsdorff, C. Kryschi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1654–1660.
- [70] J. Yin, G. A. Yu, H. Tu, S. H. Liu, *Appl. Organometal. Chem.* **2006**, *20*, 869–873.
- [71] H. Hu, M. Zhu, X. Meng, Z. Zhang, K. Wei, Q. Guo, *J. Photochem. Photobiol A* **2007**, *189*, 307–313.
- [72] O. Tomic, K. Altenhöner, J. Mattay, *J. Photochem. Photobiol A* **2010**, *9*, 128–130.

- [73] Verbindung **34** ist bei Sigma Aldrich erhältlich.
- [74] K. Altenhöner, J. H. Lamm, J. Mattay, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *31*, 6033–6037.
- [75] J. Dambacher, W. Zhao, A. El-Batta, R. Anness, C. Jiang, M. Bergdahl, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4473–4477.
- [76] T. Laue, A. Plagens, *Namens- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [77] M. Ohsumi, M. Hazama, T. Fukaminato, M. Irie, *Chem. Commun.* **2008**, 3281–3283.
- [78] M. Irie, T. Eriguchi, T. Takada, K. Uchida, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 12263–12271.
- [79] S. Pu, G. Liu, L. Shen, J. Xu, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2139–2142.
- [80] T. J. Wigglesworth, N. R. Branda, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5473–5480.
- [81] Jean-Marie Lehn, WO/1995/007275, **1995**.
- [82] Robert Kasper, *Dissertation*, **2009**.
- [83] Der Farbstoff ist kommerziell bei der ATTO-Tec GmbH erhältlich.
- [84] F. M. Raymo, M. Tomasulo, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7343–7352.
- [85] A. H. Lu, E. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1242–1266.
- [86] G. Alberto, I. Miletto, G. Viscardi, G. Caputo, L. Latterini, S. Coluccia, G. Martra, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21048–21053.
- [87] L. Latterini, M. Amelia, *Langmuir* **2009**, *25*, 4767–4773.
- [88] *1 mg ATTO 594 kostet 125 € bei der ATTO-Tec GmbH.*
- [89] T. Nguyen, M. B. Francis, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3245–3248.
- [90] C. Trieflinger, H. Röhr, K. Rurack, J. Daub, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7104–7107.
- [91] G. Wenska, S. Paszyc, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 513–516.
- [92] M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai, *Nature* **2002**, *420*, 759–760.
- [93] H. Zheng, W. Zhou, M. Yuan, X. Yin, Z. Zuo, C. Ouyang, H. Liu, Y. Li, D. Zhu, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1588–1592.

## ANHANG

### Röntgenstrukturdaten

Die Röntgenstrukturdaten der kristallisierten Verbindung **30** sind im Folgenden aufgeführt. Wiedergegeben werden Atomkoordinaten, Bindungslängen und –winkel. Die Daten sind aus technischen Gründen in englischer Sprache gehalten.

#### 1,2-Bis(2-methyl-5-(4-nitrophenyl)thiophen-3-yl)cyclopent-1-en (**30**)

Table 1. Crystal data and structure refinement for **30**.

Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	502.59
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P-1
Unit cell dimensions	a = 12.9416(8) Å    alpha = 99.271(5) deg. b = 13.3143(7) Å    beta = 113.846(4) deg. c = 15.1556(8) Å    gamma = 91.400(4) deg.
Volume	2345.7(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.423 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.266 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1048
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.10 x 0.08 mm <sup>3</sup> , Colourless fragment
Theta range for data collection	2.98 to 25.00 deg.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 18

Reflections collected / unique	22796 / 8152 [R(int) = 0.080]
Completeness to theta = 25.00	98.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9791 and 0.9246
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8152 / 0 / 635
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.985
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0532, wR2 = 0.1162 [5159]
R indices (all data)	R1 = 0.0982, wR2 = 0.1374
Largest diff. peak and hole	0.503 and -0.302 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for **30**. (eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	4850(1)	3487(1)	4994(1)	28(1)
S(2)	6486(1)	7303(1)	7879(1)	29(1)
O(1)	-665(2)	678(2)	4373(2)	40(1)
O(2)	-369(2)	48(2)	3099(2)	39(1)
O(3)	11729(2)	11025(2)	9293(2)	34(1)
O(4)	10208(2)	11809(2)	8730(2)	39(1)
N(1)	-58(2)	584(2)	3914(2)	30(1)
N(2)	10692(3)	11050(2)	8971(2)	31(1)
C(1)	2648(3)	2003(3)	5768(2)	31(1)
C(2)	1591(3)	1471(3)	5371(2)	31(1)
C(3)	1058(3)	1159(2)	4355(2)	27(1)
C(4)	1536(3)	1412(3)	3750(2)	32(1)
C(5)	2588(3)	1958(3)	4163(2)	32(1)
C(6)	3178(3)	2264(2)	5185(2)	24(1)
C(7)	4309(3)	2826(2)	5637(2)	25(1)
C(8)	5096(3)	2910(2)	6581(2)	26(1)
C(9)	6112(3)	3521(2)	6804(2)	25(1)
C(10)	6113(3)	3890(2)	6013(2)	26(1)
C(11)	7029(3)	4537(3)	5944(2)	29(1)
C(12)	7067(3)	3696(2)	7788(2)	27(1)
C(13)	7608(3)	2786(3)	8204(2)	32(1)
C(14)	8362(3)	3250(3)	9277(2)	38(1)
C(15)	8598(3)	4370(3)	9274(2)	34(1)
C(16)	7599(3)	4581(3)	8387(2)	28(1)
C(17)	7382(3)	5641(2)	8260(2)	25(1)
C(18)	6331(3)	6013(2)	7865(2)	27(1)
C(19)	5173(3)	5484(3)	7510(3)	34(1)

---

C(20)	8285(3)	6434(2)	8581(2)	27(1)
C(21)	7954(3)	7378(3)	8418(2)	27(1)
C(22)	8654(3)	8335(2)	8609(2)	25(1)
C(23)	9828(3)	8342(3)	8895(2)	26(1)
C(24)	10498(3)	9231(2)	9035(2)	25(1)
C(25)	9981(3)	10119(2)	8860(2)	24(1)
C(26)	8825(3)	10150(3)	8583(2)	28(1)
C(27)	8174(3)	9262(3)	8462(2)	29(1)
S(3)	8555(1)	2482(1)	2440(1)	33(1)
S(4)	10085(1)	6507(1)	4855(1)	29(1)
O(5)	4672(2)	-2034(2)	1214(2)	45(1)
O(6)	3193(2)	-1217(2)	567(2)	40(1)
O(7)	15572(2)	9451(2)	6841(2)	58(1)
O(8)	14873(2)	10510(2)	5878(2)	65(1)
N(3)	4228(3)	-1248(2)	974(2)	34(1)
N(4)	14815(3)	9694(2)	6150(2)	39(1)
C(28)	6833(3)	556(3)	1867(2)	36(1)
C(29)	6135(3)	-321(3)	1689(2)	37(1)
C(30)	4981(3)	-314(3)	1187(2)	30(1)
C(31)	4493(3)	546(3)	858(2)	30(1)
C(32)	5205(3)	1416(3)	1040(2)	29(1)
C(33)	6380(3)	1446(2)	1548(2)	28(1)
C(34)	7105(3)	2390(3)	1741(2)	30(1)
C(35)	6816(3)	3285(3)	1424(2)	30(1)
C(36)	7735(3)	4066(3)	1743(2)	29(1)
C(37)	8750(3)	3723(3)	2293(2)	29(1)
C(38)	9938(3)	4236(3)	2730(3)	36(1)
C(39)	7529(3)	5077(3)	1468(2)	31(1)
C(40)	6611(3)	5161(3)	484(3)	43(1)
C(41)	6677(4)	6293(3)	450(3)	53(1)
C(42)	7500(3)	6853(3)	1435(3)	54(1)
C(43)	8013(3)	6013(3)	1990(2)	31(1)
C(44)	8906(3)	6310(2)	3006(2)	27(1)
C(45)	8870(3)	6021(2)	3820(2)	28(1)
C(46)	7944(3)	5398(3)	3901(2)	30(1)
C(47)	9908(3)	6961(2)	3235(2)	28(1)
C(48)	10643(3)	7138(2)	4200(2)	26(1)
C(49)	11743(3)	7767(2)	4688(2)	27(1)
C(50)	12547(3)	7624(3)	5590(2)	35(1)
C(51)	13560(3)	8242(3)	6059(2)	35(1)
C(52)	13765(3)	9011(3)	5625(2)	32(1)
C(53)	12982(3)	9180(3)	4728(3)	38(1)
C(54)	11974(3)	8545(3)	4260(3)	35(1)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **30**.

---

S(1)-C(10)	1.729(3)
S(1)-C(7)	1.735(3)
S(2)-C(18)	1.721(3)
S(2)-C(21)	1.731(3)
O(1)-N(1)	1.238(3)
O(2)-N(1)	1.224(3)
O(3)-N(2)	1.233(3)
O(4)-N(2)	1.229(3)
N(1)-C(3)	1.456(4)
N(2)-C(25)	1.471(4)
C(1)-C(2)	1.372(5)
C(1)-C(6)	1.397(5)
C(2)-C(3)	1.393(4)
C(3)-C(4)	1.373(5)
C(4)-C(5)	1.376(5)
C(5)-C(6)	1.404(4)
C(6)-C(7)	1.463(5)
C(7)-C(8)	1.365(4)
C(8)-C(9)	1.417(5)
C(9)-C(10)	1.368(5)
C(9)-C(12)	1.479(4)
C(10)-C(11)	1.496(5)
C(12)-C(16)	1.341(5)
C(12)-C(13)	1.512(4)
C(13)-C(14)	1.531(5)
C(14)-C(15)	1.517(5)
C(15)-C(16)	1.513(4)
C(16)-C(17)	1.474(5)
C(17)-C(18)	1.387(4)
C(17)-C(20)	1.425(5)
C(18)-C(19)	1.484(5)
C(20)-C(21)	1.366(4)
C(21)-C(22)	1.463(5)
C(22)-C(23)	1.401(5)
C(22)-C(27)	1.405(4)
C(23)-C(24)	1.385(5)
C(24)-C(25)	1.383(4)
C(25)-C(26)	1.384(5)
C(26)-C(27)	1.377(5)
S(3)-C(37)	1.728(4)
S(3)-C(34)	1.731(3)
S(4)-C(45)	1.726(3)
S(4)-C(48)	1.740(3)
O(5)-N(3)	1.241(4)
O(6)-N(3)	1.233(4)
O(7)-N(4)	1.206(4)
O(8)-N(4)	1.234(4)
N(3)-C(30)	1.468(5)
N(4)-C(52)	1.461(4)
C(28)-C(29)	1.379(5)
C(28)-C(33)	1.404(5)
C(29)-C(30)	1.377(5)
C(30)-C(31)	1.388(5)
C(31)-C(32)	1.381(5)
C(32)-C(33)	1.396(5)
C(33)-C(34)	1.466(5)
C(34)-C(35)	1.360(5)
C(35)-C(36)	1.429(5)

C(36)-C(37)	1.376(4)
C(36)-C(39)	1.472(5)
C(37)-C(38)	1.499(5)
C(39)-C(43)	1.347(5)
C(39)-C(40)	1.508(5)
C(40)-C(41)	1.517(6)
C(41)-C(42)	1.495(5)
C(42)-C(43)	1.512(5)
C(43)-C(44)	1.485(5)
C(44)-C(45)	1.367(5)
C(44)-C(47)	1.427(5)
C(45)-C(46)	1.498(5)
C(47)-C(48)	1.361(4)
C(48)-C(49)	1.472(5)
C(49)-C(50)	1.390(5)
C(49)-C(54)	1.393(5)
C(50)-C(51)	1.381(5)
C(51)-C(52)	1.378(5)
C(52)-C(53)	1.385(5)
C(53)-C(54)	1.387(5)
C(10)-S(1)-C(7)	92.72(16)
C(18)-S(2)-C(21)	93.47(16)
O(2)-N(1)-O(1)	122.7(3)
O(2)-N(1)-C(3)	118.9(3)
O(1)-N(1)-C(3)	118.4(3)
O(4)-N(2)-O(3)	123.9(3)
O(4)-N(2)-C(25)	117.5(3)
O(3)-N(2)-C(25)	118.6(3)
C(2)-C(1)-C(6)	122.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)	118.2(3)
C(4)-C(3)-C(2)	121.8(3)
C(4)-C(3)-N(1)	118.7(3)
C(2)-C(3)-N(1)	119.4(3)
C(3)-C(4)-C(5)	118.9(3)
C(4)-C(5)-C(6)	121.5(3)
C(1)-C(6)-C(5)	117.4(3)
C(1)-C(6)-C(7)	120.4(3)
C(5)-C(6)-C(7)	122.2(3)
C(8)-C(7)-C(6)	127.6(3)
C(8)-C(7)-S(1)	109.6(3)
C(6)-C(7)-S(1)	122.8(2)
C(7)-C(8)-C(9)	114.3(3)
C(10)-C(9)-C(8)	112.7(3)
C(10)-C(9)-C(12)	125.0(3)
C(8)-C(9)-C(12)	122.2(3)
C(9)-C(10)-C(11)	128.9(3)
C(9)-C(10)-S(1)	110.6(3)
C(11)-C(10)-S(1)	120.5(2)
C(16)-C(12)-C(9)	129.2(3)
C(16)-C(12)-C(13)	111.6(3)
C(9)-C(12)-C(13)	119.1(3)
C(12)-C(13)-C(14)	103.1(3)
C(15)-C(14)-C(13)	104.5(3)
C(16)-C(15)-C(14)	104.2(3)
C(12)-C(16)-C(17)	129.8(3)
C(12)-C(16)-C(15)	109.7(3)
C(17)-C(16)-C(15)	120.4(3)
C(18)-C(17)-C(20)	111.5(3)
C(18)-C(17)-C(16)	126.8(3)
C(20)-C(17)-C(16)	121.6(3)
C(17)-C(18)-C(19)	130.0(3)
C(17)-C(18)-S(2)	110.7(3)

C(19)-C(18)-S(2)	119.3(2)
C(21)-C(20)-C(17)	115.0(3)
C(20)-C(21)-C(22)	129.1(3)
C(20)-C(21)-S(2)	109.2(3)
C(22)-C(21)-S(2)	121.6(2)
C(23)-C(22)-C(27)	117.6(3)
C(23)-C(22)-C(21)	120.5(3)
C(27)-C(22)-C(21)	121.7(3)
C(24)-C(23)-C(22)	121.5(3)
C(25)-C(24)-C(23)	118.6(3)
C(24)-C(25)-C(26)	122.0(3)
C(24)-C(25)-N(2)	118.3(3)
C(26)-C(25)-N(2)	119.8(3)
C(27)-C(26)-C(25)	118.6(3)
C(26)-C(27)-C(22)	121.7(3)
C(37)-S(3)-C(34)	92.80(17)
C(45)-S(4)-C(48)	92.74(16)
O(6)-N(3)-O(5)	123.2(3)
O(6)-N(3)-C(30)	118.9(3)
O(5)-N(3)-C(30)	117.9(3)
O(7)-N(4)-O(8)	122.9(3)
O(7)-N(4)-C(52)	119.1(3)
O(8)-N(4)-C(52)	118.0(3)
C(29)-C(28)-C(33)	120.9(3)
C(28)-C(29)-C(30)	118.9(3)
C(29)-C(30)-C(31)	122.3(3)
C(29)-C(30)-N(3)	119.6(3)
C(31)-C(30)-N(3)	118.1(3)
C(32)-C(31)-C(30)	117.9(3)
C(31)-C(32)-C(33)	121.8(3)
C(32)-C(33)-C(28)	118.2(3)
C(32)-C(33)-C(34)	120.0(3)
C(28)-C(33)-C(34)	121.8(3)
C(35)-C(34)-C(33)	129.1(3)
C(35)-C(34)-S(3)	109.5(3)
C(33)-C(34)-S(3)	121.3(3)
C(34)-C(35)-C(36)	115.2(3)
C(37)-C(36)-C(35)	111.1(3)
C(37)-C(36)-C(39)	128.4(3)
C(35)-C(36)-C(39)	120.4(3)
C(36)-C(37)-C(38)	130.5(3)
C(36)-C(37)-S(3)	111.3(3)
C(38)-C(37)-S(3)	118.1(2)
C(43)-C(39)-C(36)	129.9(3)
C(43)-C(39)-C(40)	110.4(3)
C(36)-C(39)-C(40)	119.7(3)
C(39)-C(40)-C(41)	104.6(3)
C(42)-C(41)-C(40)	108.3(3)
C(41)-C(42)-C(43)	104.1(3)
C(39)-C(43)-C(44)	129.5(3)
C(39)-C(43)-C(42)	112.1(3)
C(44)-C(43)-C(42)	118.3(3)
C(45)-C(44)-C(47)	112.4(3)
C(45)-C(44)-C(43)	125.3(3)
C(47)-C(44)-C(43)	122.3(3)
C(44)-C(45)-C(46)	129.0(3)
C(44)-C(45)-S(4)	110.9(3)
C(46)-C(45)-S(4)	120.1(2)
C(48)-C(47)-C(44)	114.3(3)
C(47)-C(48)-C(49)	128.7(3)
C(47)-C(48)-S(4)	109.6(3)
C(49)-C(48)-S(4)	121.7(2)

C(50)-C(49)-C(54)	119.0(3)
C(50)-C(49)-C(48)	121.1(3)
C(54)-C(49)-C(48)	119.8(3)
C(51)-C(50)-C(49)	120.7(4)
C(52)-C(51)-C(50)	119.2(3)
C(51)-C(52)-C(53)	121.7(4)
C(51)-C(52)-N(4)	118.7(3)
C(53)-C(52)-N(4)	119.5(3)
C(52)-C(53)-C(54)	118.5(4)
C(53)-C(54)-C(49)	120.9(3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **30**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	25(1)	33(1)	24(1)	6(1)	7(1)	-2(1)
S(2)	24(1)	27(1)	32(1)	0(1)	11(1)	2(1)
O(1)	31(1)	44(2)	45(1)	3(1)	18(1)	-2(1)
O(2)	32(2)	43(2)	31(1)	-3(1)	6(1)	-7(1)
O(3)	27(1)	31(1)	43(1)	10(1)	13(1)	0(1)
O(4)	40(2)	27(1)	53(2)	16(1)	19(1)	10(1)
N(1)	25(2)	32(2)	29(2)	8(1)	7(1)	0(1)
N(2)	37(2)	29(2)	29(2)	7(1)	15(1)	5(1)
C(1)	32(2)	33(2)	23(2)	3(1)	8(2)	1(2)
C(2)	32(2)	32(2)	32(2)	4(2)	16(2)	-2(2)
C(3)	21(2)	25(2)	30(2)	3(1)	6(2)	2(1)
C(4)	26(2)	40(2)	23(2)	4(2)	4(2)	-1(2)
C(5)	28(2)	40(2)	25(2)	5(2)	9(2)	-6(2)
C(6)	24(2)	23(2)	23(2)	2(1)	9(1)	2(1)
C(7)	23(2)	25(2)	24(2)	3(1)	7(1)	1(1)
C(8)	26(2)	24(2)	24(2)	7(1)	7(1)	0(1)
C(9)	23(2)	21(2)	26(2)	3(1)	5(1)	0(1)
C(10)	20(2)	23(2)	28(2)	5(1)	5(1)	1(1)
C(11)	25(2)	30(2)	33(2)	8(2)	13(2)	0(2)
C(12)	22(2)	27(2)	27(2)	8(1)	6(1)	-1(2)
C(13)	29(2)	29(2)	32(2)	10(2)	5(2)	3(2)
C(14)	33(2)	38(2)	34(2)	12(2)	4(2)	5(2)
C(15)	27(2)	36(2)	30(2)	6(2)	1(2)	-2(2)
C(16)	22(2)	32(2)	25(2)	9(1)	5(1)	-3(2)
C(17)	23(2)	27(2)	19(2)	2(1)	4(1)	-2(2)
C(18)	27(2)	28(2)	25(2)	1(1)	13(2)	-1(2)
C(19)	25(2)	31(2)	42(2)	0(2)	14(2)	-1(2)
C(20)	24(2)	29(2)	23(2)	4(1)	6(1)	-1(2)
C(21)	23(2)	30(2)	24(2)	-2(1)	8(1)	0(2)
C(22)	28(2)	25(2)	20(2)	2(1)	10(1)	0(2)
C(23)	28(2)	26(2)	24(2)	8(1)	8(2)	3(2)
C(24)	23(2)	28(2)	21(2)	5(1)	5(1)	2(2)
C(25)	27(2)	24(2)	21(2)	2(1)	10(1)	-3(1)
C(26)	29(2)	24(2)	28(2)	2(1)	10(2)	2(2)
C(27)	25(2)	32(2)	27(2)	3(1)	10(2)	6(2)
S(3)	24(1)	29(1)	39(1)	0(1)	10(1)	5(1)
S(4)	28(1)	28(1)	30(1)	6(1)	10(1)	0(1)
O(5)	45(2)	34(2)	58(2)	16(1)	21(1)	9(1)
O(6)	30(2)	41(2)	47(2)	13(1)	12(1)	0(1)

O(7)	33(2)	69(2)	56(2)	24(2)	-1(1)	-9(2)
O(8)	42(2)	39(2)	91(2)	15(2)	3(2)	-8(1)
N(3)	34(2)	33(2)	33(2)	7(1)	12(1)	3(2)
N(4)	27(2)	35(2)	45(2)	4(2)	7(2)	-3(1)
C(28)	28(2)	34(2)	36(2)	3(2)	5(2)	7(2)
C(29)	36(2)	31(2)	37(2)	6(2)	9(2)	8(2)
C(30)	31(2)	30(2)	27(2)	0(1)	12(2)	3(2)
C(31)	24(2)	35(2)	28(2)	5(2)	10(2)	5(2)
C(32)	30(2)	30(2)	30(2)	4(1)	14(2)	8(2)
C(33)	26(2)	27(2)	27(2)	-2(1)	10(2)	3(2)
C(34)	26(2)	30(2)	25(2)	-3(1)	6(2)	4(2)
C(35)	26(2)	35(2)	25(2)	-1(1)	9(2)	2(2)
C(36)	27(2)	32(2)	28(2)	2(1)	12(2)	4(2)
C(37)	27(2)	31(2)	29(2)	0(1)	14(2)	4(2)
C(38)	22(2)	39(2)	42(2)	-2(2)	12(2)	4(2)
C(39)	23(2)	39(2)	27(2)	6(2)	8(2)	1(2)
C(40)	26(2)	50(2)	42(2)	16(2)	2(2)	0(2)
C(41)	64(3)	50(3)	32(2)	9(2)	8(2)	17(2)
C(42)	34(2)	50(3)	59(3)	31(2)	-7(2)	-7(2)
C(43)	23(2)	35(2)	37(2)	18(2)	10(2)	2(2)
C(44)	25(2)	26(2)	29(2)	9(1)	8(2)	4(2)
C(45)	26(2)	21(2)	36(2)	6(1)	11(2)	3(2)
C(46)	25(2)	31(2)	34(2)	8(2)	12(2)	-2(2)
C(47)	25(2)	26(2)	38(2)	12(2)	15(2)	2(2)
C(48)	22(2)	25(2)	31(2)	7(1)	11(2)	4(1)
C(49)	26(2)	24(2)	31(2)	4(1)	11(2)	4(2)
C(50)	30(2)	38(2)	35(2)	10(2)	13(2)	0(2)
C(51)	32(2)	41(2)	31(2)	5(2)	12(2)	4(2)
C(52)	21(2)	33(2)	36(2)	-2(2)	10(2)	-1(2)
C(53)	34(2)	30(2)	40(2)	11(2)	5(2)	1(2)
C(54)	29(2)	32(2)	38(2)	7(2)	9(2)	3(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for **30**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3030	2200	6461	37
H(2)	1234	1320	5778	37
H(4)	1146	1214	3057	38
H(5)	2924	2133	3748	39
H(8)	4972	2586	7050	31
H(11A)	7001	5256	6199	44
H(11B)	6917	4459	5256	44
H(11C)	7771	4321	6332	44
H(13A)	8064	2480	7860	39
H(13B)	7026	2257	8154	39
H(14A)	7964	3170	9703	45
H(14B)	9077	2919	9513	45
H(15A)	8640	4806	9884	41
H(15B)	9320	4495	9211	41
H(19A)	4891	5204	6806	50
H(19B)	4664	5972	7622	50
H(19C)	5200	4927	7868	50
H(20)	9061	6314	8885	32
H(23)	10172	7724	8996	32
H(24)	11297	9231	9246	30

H(26)	8488	10771	8480	34
H(27)	7381	9277	8274	34
H(28)	7632	558	2209	43
H(29)	6446	-920	1910	44
H(31)	3693	537	517	36
H(32)	4887	2011	814	35
H(35)	6058	3384	1020	36
H(38A)	9996	4728	2332	54
H(38B)	10469	3720	2742	54
H(38C)	10125	4595	3401	54
H(40A)	5856	4917	432	51
H(40B)	6752	4756	-57	51
H(41A)	6934	6410	-61	63
H(41B)	5919	6542	288	63
H(42A)	7107	7289	1769	65
H(42B)	8091	7287	1374	65
H(46A)	7210	5489	3388	45
H(46B)	7938	5623	4548	45
H(46C)	8077	4674	3822	45
H(47)	10049	7248	2755	34
H(50)	12398	7095	5887	41
H(51)	14109	8137	6673	42
H(53)	13132	9718	4441	45
H(54)	11434	8642	3639	42

