

PHOTOCHROME DITHIENYLETHENFARBSTOFFE

als molekulare Modellsysteme
für die optische Informationsspeicherung

Darstellung, Spektroskopische Eigenschaften und
Reaktionsdynamikaufklärung am Beispiel von
1,2-Bis-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorcyclopenten-Derivaten

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf



vorgelegt von
Arthur Thomas Bens
aus Krefeld

Düsseldorf 2001

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Elektronische Version der Dissertation unter:

<http://www.ulb.uni-duesseldorf.de/diss/mathnat/2001/bens.html>

Referenten:

- 1. Berichterstatter:* Prof. Dr. H.-D. Martin
2. Berichterstatterin: Prof. Dr. C. Kryschi
(Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg)
3. Berichterstatter: Prof. Dr. H. P. Trommsdorff
(Joseph-Fourier-Universität Grenoble - Frankreich)

Tag der mündlichen Prüfung: 31.10.2001

*„Man sieht nur mit dem Herzen gut.
Das Wesentliche ist für die Augen unsichtbar ...
Du bist zeitlebens für das verantwortlich,
was du dir vertraut gemacht hast“*

Antoine de Saint-Exupéry
(nach der französischen Originalausgabe von „Le Petit Prince“ ,
Editions Gallimard Paris, 1946)

*in Dankbarkeit
meinen Eltern gewidmet*

Vorwort

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden im Zeitraum von November 1996 bis November 2000 mit einer formalen Unterbrechung von März 1997 bis März 1998 (Zivildienst) am *Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie – Lehrstuhl I* angefertigt. Diese Arbeit wurde durch enge interdisziplinäre Kooperationen mit dem *Institut für Physik der kondensierten Materie (IPkM)* an der *Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* und dem *Laboratoire de Spectrométrie* der *Joseph-Fourier-Universität Grenoble* begleitet.

Grundlegende Teilaspekte dieser Arbeit sind u.a. wesentlicher Bestandteil der folgenden Veröffentlichungen :

- „*Femtosecond transient absorption studies on dithienylethene derivatives*“; J. Ern, A.T. Bens, A. Bock, H.D. Martin, C. Kryschi; *Journal of Luminescence*, 76&77, 1998, 90-94
- „*Coupling of Chromophores: Carotenoids and Photoactive Diarylethenes – Photoreactivity versus Radiationless Deactivation*“; A.T. Bens, D. Frewert, K. Kodatis, C. Kryschi, H.-D. Martin, H.P. Trommsdorff ; *European Journal of Organic Chemistry*, 1998, 2333-2338
- „*Reaction dynamics of photochromic dithienylethene derivatives*“; J. Ern, A.T. Bens, H.-D. Martin, S. Mukamel, D. Schmid, S. Tretiak, E. Tsiper, C. Kryschi; *Chemical Physics*, 246, 1999, 115–125
- „*Femtosecond reaction dynamics of a photochromic dithienylethene derivative*“; J. Ern, A. Bens, H.-D. Martin, S. Mukamel, D. Schmid, S. Tretiak, E. Tsiper, C. Kryschi; *Journal of Luminescence* 87&89, 2000, 742-744
- „*Photo-Switchable Dithienylethenes: Threshold of the Photoreactivity*“; K. Kuldová, K. Tsyganenko, A. Corval, H.P. Trommsdorff, A.T. Bens, C. Kryschi; *Synthetic Metals*, 115 (1-3), 2000, 163-166
- „*Reaction dynamics of a photochromic fluorescing dithienylethene*“; J. Ern , A.T. Bens , H.-D. Martin , S. Mukamel, S. Tretiak, K. Tsyganenko, K. Kuldova, H.P. Trommsdorff, C. Kryschi; *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 2001, 1741-1749
- „*Ring-opening and closure-reaction dynamics of a photochromic dithienylethene derivative*“; J. Ern, A.T. Bens, H.-D. Martin, K. Kuldova, H.P. Trommsdorff, C. Kryschi; *Chemical Physics* 2001, im Druck

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Hans-Dieter Martin** für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, sein stetiges Interesse, wohlwollende Anregungen und seine freundliche Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn **Prof. Dr. H. Peter Trommsdorff** gilt mein spezieller Dank für seine sehr wichtige und erfolgreiche Kooperation auf wissenschaftlichem Gebiet und für zahlreiche wichtige Diskussionen und Beiträge, die das Vorankommen dieser Arbeit wesentlich gefördert haben.

Schließlich gilt mein besonderer herzlicher Dank Frau **Prof. Dr. Carola Kryschi** für ihre äußerst förderliche und erfolgreiche wissenschaftliche Unterstützung in Begleitung dieser Arbeit durch die Vergabe einer Vielzahl von Staatsexamensarbeiten, Diplomarbeiten und Dissertationen. An dieser Stelle muß auch der unermüdliche und sehr erfolgreiche Einsatz von Herrn **Dr. Jan Ern**, der seine Promotionsarbeit parallel zu dieser durchgeführt hat und stets neue, aufschlußreiche Meßergebnisse zur Verfügung stellen konnte, besonders dankend hervorgehoben werden. Frau Carola Kryschi gebührt außerdem mein herzlicher und spezieller Dank für eine überaus freundschaftliche und konstruktive Arbeitsatmosphäre, die Koordination des Forschungsprojektes „*Photochrome Dithienylethenfarbstoffe*“ und zahllose sehr ergiebige wissenschaftliche Diskussionen.

Meerbusch, 24.10.2000

Arthur T. Bens

Abkürzungsverzeichnis

δ	chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge in [nm]
μs	Mikrosekunde: 10^{-6}s
ϕ	Quantenausbeute
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
Absorbance	Extinktion, optische Dichte, Absorbanz, Absorption
arom.	aromatisch
BMTFP	1,2-Bis-(2-methyl-5-R-thien-3-yl)hexafluorcyclopenten
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
closed form	geschlossene Form (Spezies, Isomer)
cm^{-1}	Wellenzahl (Einheit)
core	Kern; hier: zentrale Schaltermoleküleinheit (Dithienylethen-Bereich)
d	Dublett
d.Th.	der Theorie
Deform.	Deformationsschwingung (IR-Spektroskopie)
DMF	Dimethylformamid
EA	Elementaranalyse
EI	electron ionisation (Messmethode in der MS)
eV	Elektronenvolt (Einheit)
evtl.	eventuell
FAB	fast atom bombardement (Messmethode in der MS)
fs	Femtosekunde: 10^{-15}s
HBr	Bromwasserstoffsäure
HCl	Salzsäure
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (Orbitaltheorie)
IC	interne Konversion (internal conversion)
ISC	intersystem crossing
i.a.	im allgemeinen
IR	Infrarot (Spektroskopie)
J	Kopplungskonstante
konj.	konjugiert
LC	„liquid crystal“
LCD	„liquid crystal display“
LM	Lösungsmittel
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (Orbitaltheorie)
mol	Mol (Stoffmenge)
mmol	Millimol (Stoffmenge)

MS	Massenspektroskopie
ms	Millisekunde: 10^{-3} s
n.Chr.	nach Christus
nm	Nanometer
ns	Nanosekunde: 10^{-9} s
NMR	„Nuclear Magnetic Resonance“ (Spektroskopie)
open form	geöffnete Form (Spezies, Isomer)
p.a.	pro analysis
PDA	„personal digital assistant“
ppm	parts pro million
precursor	Vorläufer
ps	Pikosekunde: 10^{-12} s
q	Quartett
Qubit	quantum bit
RT	Raumtemperatur
sh	„shoulder“ (Schulter im UV-VIS-Spektrum)
S_n	Singulett-Elektronenzustand
STM	Scanning Tunneling Mikroskop
t	Triplett
T_n	Triplett-Elektronenzustand
τ	Zeitkonstante (Lebensdauer)
Tab.	Tabelle
Temp.	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
u.a.	und andere / unter anderem
UV-VIS	„Ultraviolett-Visible“ (Spektroskopie)
Valenz.	Valenzschwingung (IR-Spektroskopie)
(v/v)	(volume/volume) – Angabe in Volumen / Volumenprozenten
(v/w)	(volume/weight) – Angabe in Volumen / Gewichtsprozenten
(w/w)	(weight/weight) – Angabe in Gewicht / Gewichtsprozenten
z. Bsp.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	vii
Abkürzungsverzeichnis	ix
1. EINLEITUNG – ALLGEMEINES, GRUNDLAGEN UND ENTWICKLUNG DER DITHIENYLETHENFARBSTOFFKLASSE	5
1.1 Allgemeines.....	5
Farben als Kommunikations- und Informationsspeichermedium.....	5
1.2 Grundlagen der Photochromie der Dithienylethenfarbstoffe	9
1.3 Entwicklung der Dithienylethenfarbstoffe.....	14
2. PROBLEMATIK, ZIELSETZUNG UND SYNTHESEPLANUNG.....	17
2.1 Problematik und Zielsetzung	17
2.2 Syntheseplanung.....	18
3. SYNTHESSEN UND SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNGEN.....	22
3.1 Funktionalisierbare photochrome Dithienylethengrundsysteme.....	22
3.1.1 Synthesen von 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>4</u> , 1-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>8</u> und 1,2-Bis-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>9</u>	22
3.1.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen von 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>4</u> , 1-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>8</u> und 1,2-Bis-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>9</u>	24
3.1.3 Stationäre UV-VIS-Spektroskopische Untersuchungen von 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>4</u> , 1-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>8</u> und 1,2-Bis-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>9</u>	26
3.1.4 Dynamische fs-Absorptions-Spektroskopische Untersuchungen von 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>4</u>	31
3.2 <i>Polyen- und Carotinoid-Photosysteme</i>	32
3.2.1 Synthesen von 1,2-Bis-(2-methyl-5-(penta-1,3-dienyl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>15</u> , 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(4-phenylbuta-1,3-dienyl)thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>17</u> , 1,2-Bis-(2-methyl-5-(4-phenylbuta-1,3-dienyl)thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>18</u> , 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(4-methyl-6-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-enyl)hexa-1,3,5-trienyl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>21</u> , 1,2-Bis-(2-methyl-5-(4-methyl-6-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-enyl)hexa-1,3,5-trienyl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>22</u> , 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(5-(4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl)-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>23</u> und 1,2-Bis-(5-(4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl)-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>24</u>	32

3.2.1 ¹ H-NMR und ¹⁹ F-NMR-Spektroskopische Untersuchungen am Beispiel von 1,2-Bis-(2-methyl-5-(4-methyl-6-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-enyl)-hexa-1,3,5-trienyl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>22</u>	36
3.2.3 Stationäre UV-Vis Spektroskopische Untersuchungen von 1,2-Bis-(2-methyl-5-(penta-1,3-dienyl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>15</u> , 1-(5-Formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(4-phenylbuta-1,3-dienyl)thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>17</u> , 1,2-Bis-(2-methyl-5-(4-phenylbuta-1,3-dienyl)thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>18</u> , 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(4-methyl-6-(2,6,6-tri-methyl-cyclohex-1-enyl)hexa-1,3,5-trienyl)-thien-3-yl)-hexafluorocyclopenten <u>21</u> , 1,2-Bis-(2-methyl-5-(4-methyl-6-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-enyl)hexa-1,3,5-trien-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>22</u> , 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(5-(4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl)-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>23</u> und 1,2-Bis-(5-(4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl)-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>24</u>	38
3.3 Benzoyl-Phenyl-Ethenyl-BMTFP	52
3.3.1 Synthese von 1,2-Bis-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-1-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>27</u>	52
3.3.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierungen von 1,2-Bis-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-1-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>27</u>	53
3.3.2 Stationäre UV-Vis-Untersuchungen an 1,2-Bis-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-1-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>27</u>	56
3.3.4 Transiente fs-Absorptionsspektroskopische Untersuchungen an 1,2-Bis-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-1-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>27</u>	62
3.4 Anthryl-Substituierte BMTFP-Photosysteme	63
3.4.1 Synthese von 1,2-Bis-(5-(9-Anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>32</u> , 1-(5-Formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(5-(9-anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>33</u> und 1-(5-(9-Anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-vinyl)thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>34</u>	63
3.4.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierungen von 1,2-Bis-(5-(9-Anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>32</u> , 1-(5-Formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(5-(9-anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>33</u> und 1-(5-(9-Anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-vinyl)thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>34</u>	65
3.4.3 Stationäre UV-Vis-Spektroskopische Untersuchungen an 1,2-Bis-(5-(9-Anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>32</u> , 1-(5-Formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(5-(9-anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>33</u> und 1-(5-(9-Anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-vinyl)thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>34</u>	70
3.4.2 Stationäre und dynamische Fluoreszenz-Spektroskopische Untersuchungen an 1,2-Bis-(5-(9-Anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>32</u> und 1-(5-Formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(5-(9-anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>33</u>	77
3.5 Fluorenyl-Substituierte BMTFP-Photosysteme	84
3.5.1 Synthese und Spektroskopische Charakterisierungen von 1,2-Bis-(2-methyl-5-(fluoren-9-enyl-methylen)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>36</u> und von 1-(2-methyl-5-(fluoren-9-enyl-methylen)-thien-3-yl)-2-(2-methyl-5-formyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>37</u>	84
3.6 Elektrochrome BMTFP-Photosysteme auf Anthrachinon-Basis	87
3.6.1 Synthese und Spektroskopische Charakterisierungen von 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(2-(anthrachinon-2-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>41</u> und von 1,2-Bis-(2-methyl-5-(2-(anthrachinon-2-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>42</u>	87

3.7 Liquid-Crystal-Modellsysteme auf BMTFP-Basis und Chirale BMTFP-Photosysteme	93
3.7.1 Synthese und Spektroskopische Charakterisierungen von 1-(2-methyl-5-(pentadecen-1-yl)-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>44</u>	93
3.7.2 Synthese und Spektroskopische Charakterisierungen von 1-(2-Methyl-5-(3S-(E)-4-hydroxy-3-methyl-buten-1-yl)-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>46</u>	101
4. SEMIEMPIRISCHE RECHNUNGEN, TRANSIENTE ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE UND MODELLE ZUR REAKTIONSDYNAMIKAUFKLÄRUNG DES BMTFP-PHOTOSYSTEMS	103
4.1 Allgemeines	103
4.2 Reaktionspotentialmodelle und Elektronenkohärenzdiagramme ausgewählter Photosysteme (<u>CHO-BMTFP und ant-BMTFP</u>)	104
4.3 Ultraschnelle fs-Absorptionspektroskopie und Reaktionsdynamikaufklärung an ausgewählten BMTFP-Photosystemen	114
4.3.1 Allgemeines	114
4.3.2 Ringöffnung & Ringschlußdynamik von CHO-BMTFP <u>4</u>	117
4.3.3 Ringöffnung & Ringschlußdynamik von bpe-BMTFP <u>27</u>	125
4.3.4 Ringöffnung & Ringschlußdynamik von ant-BMTFP <u>32</u>	128
4.3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der fs-Transientenabsorptionsmessungen	133
5. ZUSAMMENFASSUNG	134
6. EXPERIMENTALTEIL	137
6.1 Allgemeiner Teil	137
6.2 Danksagung	139
6.3 Synthesen	141
6.3.1 <u>Versuch 1</u> 3-Brom-2-methyl-5-thiophencarbaldehyd <u>1</u>	141
6.3.2 <u>Versuch 2</u> 3-Brom-2-methyl-5-thiophencarbaldehyd-dimethylacetal <u>2</u>	142
6.3.3 <u>Versuch 3</u> 3,5-Dibrom-2-methylthiophen <u>5</u>	144
6.3.4 <u>Versuch 4</u> 3-Brom-2-methylthiophen <u>6</u>	145
6.3.5 <u>Versuch 5</u> 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten-dimethylacetal <u>3</u>	147
6.3.6 <u>Versuch 6</u> 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>4</u>	148
6.3.7 <u>Versuch 7</u> 1-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten-dimethylacetal <u>7</u>	151
6.3.8 <u>Versuch 8</u> 1-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>8</u>	153
6.3.9 <u>Versuch 9</u> 1,2-Bis-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>9</u>	155
6.3.10 <u>Versuch 10</u> 1,2-Bis-(2-methyl-5-(penta-1,3-dienyl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>15</u>	156
6.3.11 <u>Versuch 11</u> 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(4-phenylbuta-1,3-dienyl)thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>17</u>	158
6.3.12 <u>Versuch 12</u> 1,2-Bis-(2-methyl-5-(4-phenylbuta-1,3-dienyl)thien-3-yl)perfluorocyclopenten <u>18</u>	160
6.3.14 <u>Versuch 14</u> 1,2-Bis-(2-methyl-5-(4-methyl-6-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-hexa-1,3,5-trienyl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>22</u>	164

6.3.15 <u>Versuch 15</u> 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(5-(4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl)-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>23</u>	166
6.3.16 <u>Versuch 16</u> 1,2-Bis-(5-(4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl)-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>24</u>	168
6.3.17 <u>Versuch 17</u> 1,2-Bis-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-1-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>27</u>	170
6.3.18 <u>Versuch 18</u> 5-Lithio-3-brom-2-methylthiophen <u>28</u>	172
6.3.23 <u>Versuch 23</u> 1-(2-methyl-5-(fluoren-9-enyl-methylen)-thien-3-yl)-2-(2-methyl-5-formyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>37</u>	183
6.3.24 <u>Versuch 24</u> 1,2-Bis-(2-methyl-5-(fluoren-9-enyl-methylen)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>36</u>	185
6.3.25 <u>Versuch 25</u> Anthrachinonyl-2-methyl-triphenylphosphoniumbromid <u>40</u>	186
6.3.26 <u>Versuch 26</u> 1,2-Bis-(2-methyl-5-(2-(anthrachinon-2-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>42</u>	187
6.3.27 <u>Versuch 27</u> 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(2-(anthrachinon-2-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>41</u>	189
6.3.28 <u>Versuch 28</u> 1-(2-methyl-5-(pentadecen-1-yl)-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>44</u>	191
6.3.29 <u>Versuch 29</u> 1-(2-methyl-5-(3S-(E)-4-Hydroxy-3-methyl-buten-1-yl)-thien-3-yl)2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten <u>46</u>	193

7. LITERATURVERZEICHNIS 195

8. ANHANG..... 203

8.1 Formelüberblick 203

8.2 Abbildungsverzeichnis & Tabellenverzeichnis 207

1. Einleitung – Allgemeines, Grundlagen und Entwicklung der Dithienylethenfarbstoffklasse

1.1 Allgemeines

Farben als Kommunikations- und Informationsspeichermedium

Farben und somit Farbstoffe sind elementarer und unverzichtbarer Bestandteil der interaktiven menschlichen Kommunikation, Informationsspeicherung und des Wissenstransfers. Die menschliche Kulturgeschichte ist eindrucksvoll von der Übermittlung von Kommunikations- und Informationssignalen durch die Anwendung von Farben bzw. Farbstoffen geprägt. Sei es einerseits die Bedeutung der rein optischen Komponenten der einzelnen Farbstoffe in der Vergangenheit oder andererseits die zunehmend essentielle Notwendigkeit der inhärenten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Farbstoffe als kleinste denkbare molekulare Funktionseinheiten in derzeit noch visionären informationstechnologischen Anwendungen der fernen Zukunft.



Abbildung 1.1 Höhlenmalerei aus einer Höhle in Montignac-Lascaux um ca. 20.000 v.Chr. als frühes entwicklungshistorisches Beispiel für die einsetzende Funktionalisierung von Farben als Kommunikationsvermittler und gleichzeitig als elementarer Informationsspeicher für die kulturelle menschliche Weiterentwicklung.

In der zurückliegenden Vergangenheit der menschlichen kulturellen Entwicklung hatten Farben prinzipiell wohl eher dem primär rein optischen Funktionalitätsaspekt zu genügen. Die allgemeine Anwendbarkeit beschränkte sich auf die reine Informationswiedergabe, sei es nun durch die graphische Anwendung als Gestaltungsmaterial in Bildern (siehe u.a. Abb. 1.1) oder als kontrastierendes Farbmittel auf Handschriften bzw. seit einigen Jahrhunderten auf Druckwerken. Weiterhin sind Farbstoffe weitreichend als Mittel zum allgemeinen Körperschmuck eingesetzt worden, seien es nun rein kosmetische Anwendungen oder aber auch zur intensiven Färbung von Textilien und Gebrauchsgegenständen. Farbstoffe als „Katalysator“ hatten somit schon recht früh einen entscheidenden Einfluß auf die Sozialisation und technische Entwicklung der Menschheit. Die zukünftige weitergehende Entwicklung des Menschen ist somit auch signifikant an die Weiterentwicklung von technischen Neuerungen und Erkenntnissen gekoppelt, die wiederum ohne die moderne interdisziplinäre Grundlagenforschung auf den Gebieten der Naturwissenschaften niemals zustande kommen würde.

Gerade auf dem Gebiet der modernen Kommunikations- und Informationsspeichertechnik sind erstmals im vergangenen Jahrhundert bahnbrechende revolutionäre Entwicklungen mit der Einführung der Mikroelektronik, insbesondere der neuartigen integrierten Schaltkreise auf Silizium-Halbleiter-Basis^[1], und der Entwicklung der zunehmend komplexer werdenden *Computer*-Technologie^[2] vollzogen worden, welche die Richtung der zukünftigen Entwicklung auf diesem Gebiet eindrucksvoll prägen. Speziell auf diesem Gebiet ist der unaufhaltsame Drang zur Miniaturisierung und somit die Entwicklung immer kleinerer und gleichzeitig aber weitaus leistungsfähigeren Computer-Komponenten auf der Sub-Mikrometer-Basis deutlich spürbar, und für eine effektive, kostenrelevante Entwicklung auch unabdingbar. So beschreibt *Moore's Gesetz*^[3,4], im eigentlichen Sinne eine empirische Beobachtung der Leistungsfähigkeit und Größe von integrierten elektronischen Digital-Schaltkreisen, daß die physikalische Anzahl der IC-Schaltungen pro Siliziumprozessor-kern exponentiell pro Jahr zunimmt bzw. die Größe von Computerchips exponentiell pro Zeiteinheit abnimmt. Diese technologische Entwicklung ist aber primär auf die fortschreitende Miniaturisierung und Parallelisierung von Rechenleistungen zurückzuführen. Geht man von einer derartigen Weiterentwicklung aus, was prinzipiell möglich erscheint, aber aus heutiger Sicht zum Stand der Technik mit nicht unerheblichen Problemen behaftet sein wird, sollte es evtl. möglich sein im Jahr 2020 n.Chr. den ersten funktionsfähigen Moleku-

♦ Begriff ist aus dem Lateinischen^[6] abgeleitet von *computator, onis f (computo) – Berechner, Rechner*

lar-Computer im atomaren Maßstab mit Hilfe der *Nanotechnologie* ^[5] realisieren zu können. Diese Entwicklung wäre aber auch nur durch die zeitgleiche Entwicklung und Anpassung von ebenfalls in dieser Größenordnung liegenden molekularen Funktionseinheiten möglich, wie zum Beispiel elektrische molekulare Leiter, die sogenannten *molekularen Drähte* ^[7-8] zur Datenleitung, optische Input- und Outputzugänge, molekulare Sensoren ^[9] und weitere Komponenten, wie optisch adressierbare Informationsspeicher ^[10-13] und spezielle Lasersysteme im atomaren Maßstab zur Durchführung von Schreib- und Lesevorgängen.

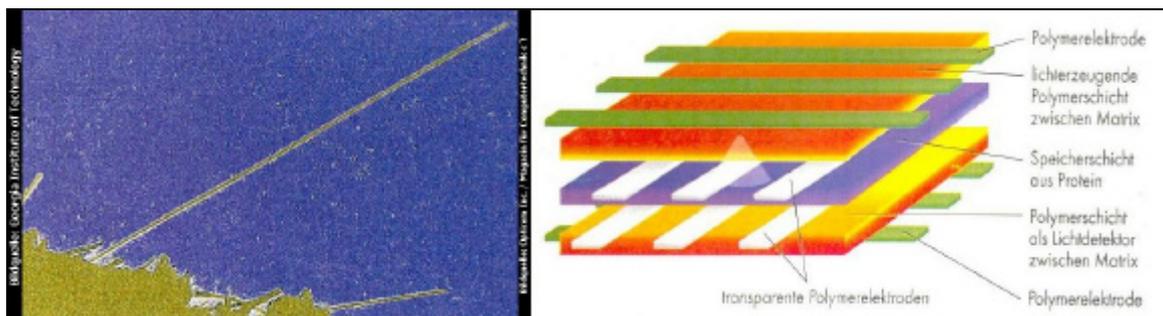


Abbildung 1.2 Nanomolekulare Kohlenstoffröhren (5 µm) zur molekularen elektrischen Leitung ^[14] (Abb. links) und ein schematisches Modell eines per Polymermatrix adressierbaren Polymerspeichersystems ^[10] (Abb. rechts)

Diese Entwicklung mag durchaus zunächst als utopische, nicht realisierbare Zukunftsmusik erscheinen, dennoch wird derzeit bereits intensiv an einfachen Modellsystemen für potentielle *Quantencomputer* ^[14] mit einigen Qubits Rechenleistung geforscht.

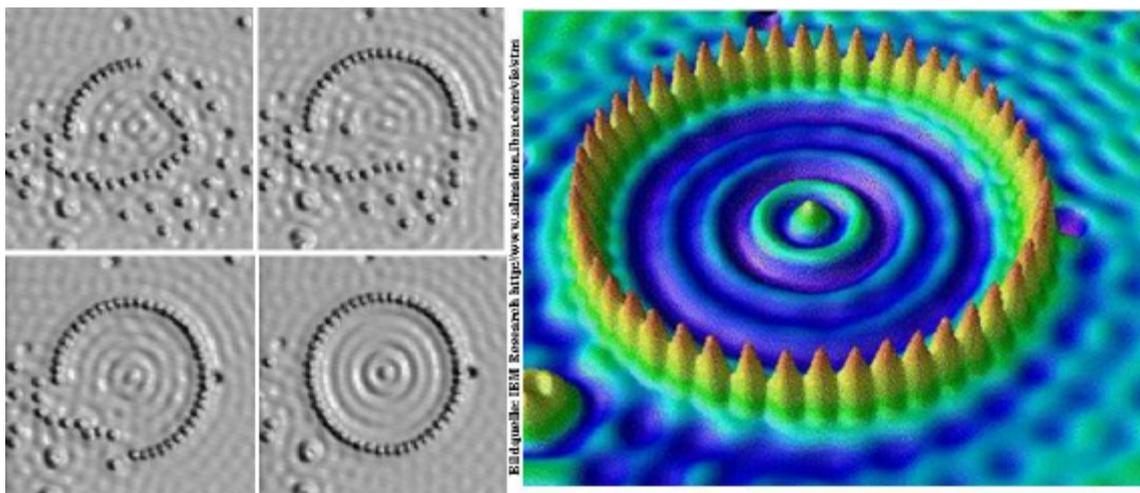


Abbildung 1.3 STM („scanning tunneling microscope“) – Aufnahmen ^[15] von quantenmechanischen „stehenden-Wellen-Mustern“ eines Oberflächenelektrons in einer atomaren Barriere von Eisenatomen auf einer Cu(111)-Oberfläche. Der Prozess der Bildung der Barriere mit Hilfe der STM-Technik ist in der linken Abb. dargestellt.

Im Gegensatz zum herkömmlichen digitalen Computersystem, bei dem die Information in den beiden Digital-Bit-Zuständen „Null“ und „Eins“ verarbeitet wird, spricht man hier bei diskreten Quantenzuständen, die durch Superposition hervorgerufen werden können (z. Bsp. Grundzustand und angeregter Zustand eines Atoms in einer linearen Ionenfalle, etc.), von sogenannten *Qubits*. Da die Prozessverarbeitungszeit eine sehr wichtige Rolle spielen wird, sind die derzeit eingesetzten Speichermaterialien für die Anwendung in Quantencomputern ungeeignet.

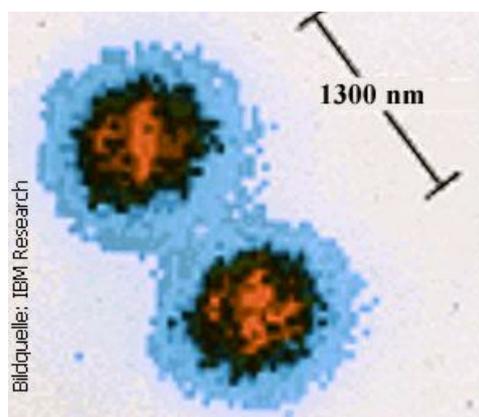


Abbildung 1.4 gekoppelte Bariumionen in einer gekühlten Ionenfalle (2 *Qubits*)

Da die Zugriffszeiten der gängigen magnetischen oder magnetooptischen Speichermedien im Millisekunden-Bereich bis Sub-ms-Bereich liegt, würde die Leistungsfähigkeit dieser komplexen Einheiten durch eine verlangsamte Datenspeicher- und Übertragungstechnik empfindlich gestört. Derzeit werden Datenleitmaterialien in nanotechnologischen Maßstab (siehe Abb. 1.3), die auf der Leitung von Elektronen durch Quantentunnelung in Nanokohlenstoffröhren ^[14] beruhen, untersucht. Daneben muß auch weiterhin nach potentiellen Verbindungen gesucht werden, die eine verbesserte und schnellere Ansprechdynamik bei der Informationsspeicherung aufweisen können. An dieser Stelle wird klar, welche exponierte und enorme Bedeutung die moderne Photonik in diesen Belangen zu bieten hat. In der hier vorliegenden Arbeit und den begleitenden interdisziplinären Arbeiten zum Forschungsprojekt „*Molekulare Photochrome Farbstoffsysteme auf Dithienylethenfarbstoffbasis*“ sollen Modell-Photosysteme synthetisiert und untersucht werden, um erste Erkenntnisse der molekularen Reaktionsprozesse während der photochrom induzierten „Schreib/Lösch“-Teilreaktionen zu erhalten und damit entscheidende Rückschlüsse auf ein zukünftiges, optimiertes „molecular design“ dieser interessanten Funktionsträgermoleküle zu ziehen. So sind molekulare Schreib-Lese-Vorgänge für die äußerst attraktive Substanzklasse von photochromen Farbstoffen, insbesondere der von unserer Arbeitsgruppe untersuchten recht neuen Substanzklasse der Diarylethene bzw. Dithienylethene, bereits bis hin zum niedrigen Picosekunden-Bereich (10^{-12} s) bzw. dem hohen Femtosekunden-Bereich (10^{-15} s) realisiert und nachgewiesen worden ^[16-19]. Die Untersuchungen lassen diese Verbindungen als besonders vielversprechende Kandidaten für Materialien der molekularen Informationsspeicherung der vielleicht nahen Zukunft erscheinen.

1.2 Grundlagen der Photochromie der Dithienylethenfarbstoffe

Das grundlegende Phänomen der *Photochromie* ist seit dem Ende des 19. Jahrhunderts bekannt^[20-24] und kann in einer einfachen primären Definition für uni-molekulare Reaktionen folgendermaßen beschrieben werden^[25]:

„*Photochromismus ist eine reversible Transformation einer einzelnen chemischen Spezies, welche in eine oder beide Richtungen zwischen zwei Zuständen mit verschiedener, unterscheidbarer Absorption durch elektromagnetische Strahlung angeregt wird.*“

In der folgenden Abbildung wird ein allgemeines Beispiel für eine einfache, photochrome Reaktion durch jeweilige reversible Anregung der einzelnen Spezies mit elektromagnetischer Strahlung geeigneter Wellenlänge beschrieben:

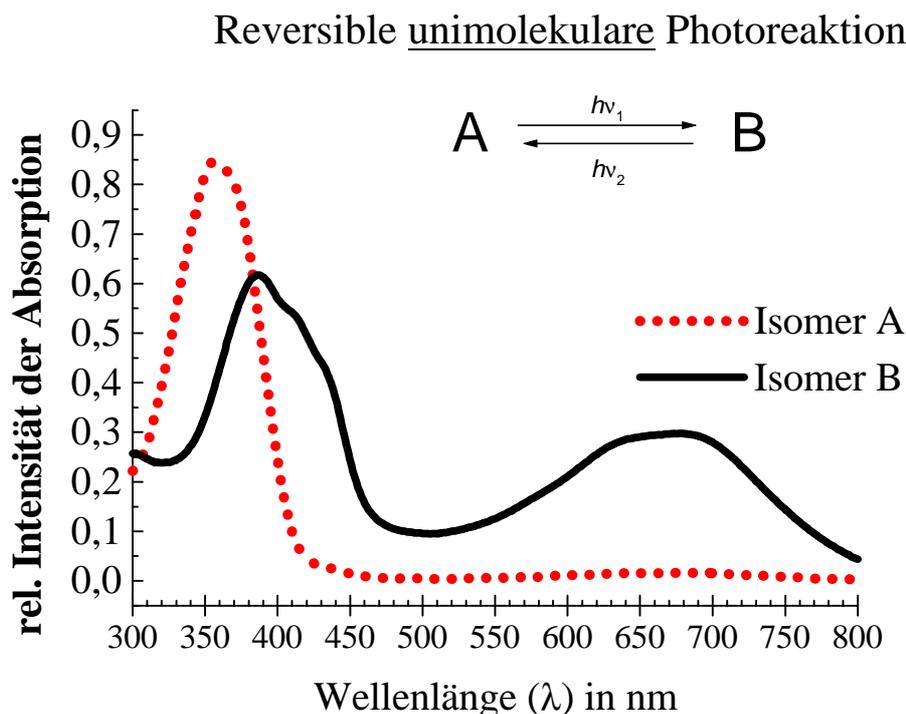


Abbildung 1.5 Schematische Darstellung der Absorptionsspektren zweier Isomere (hier: open/closed Formen eines Dithienylethen-Farbstoffes), die an einer reversiblen photochemisch induzierten Reaktion teilnehmen

♦ Der Begriff *Photochromie* wird abgeleitet aus dem Griechischen von φῶς (griechisch: „Licht“) und von χρώμα (griechisch: „Farbe“)

Die Bandbreite der bislang untersuchten photochromen Systeme ist sehr groß und läßt sich anhand des jeweiligen Reaktionstypus in folgende verschiedenen Klassen schematisch unterteilen:

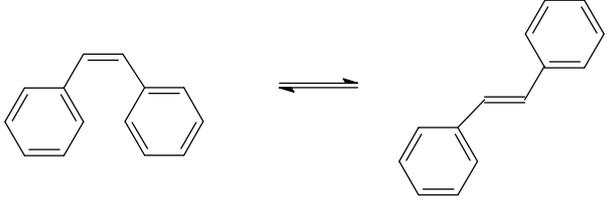
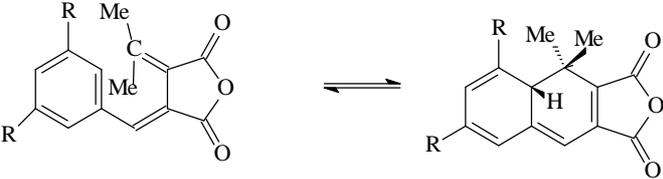
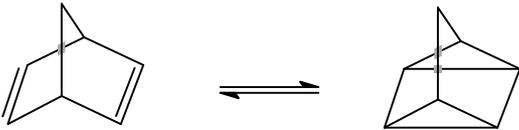
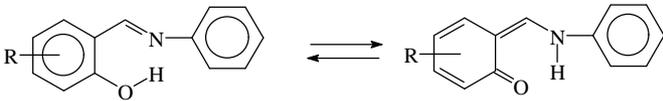
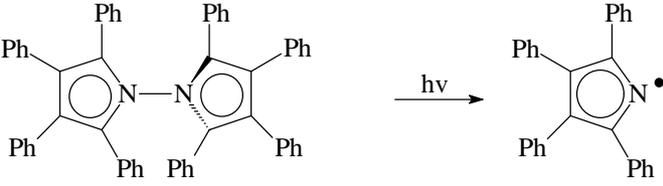
<p>„E-Z“-Isomerisierung von Kohlenstoff-Doppelbindungen</p> <p>z.Bsp.: Stilbene, Azobenzene ^[26-27], Indigoide, Retinale</p>	 <p>Z-Stilben E-Stilben</p>
<p>Pericyclische Reaktionen: Elektrocyclische Reaktionen</p> <p>z.Bsp.: Oxirane, Spirodihydroindolizine^[28], Diarylethene, Fulgide ^[29], Spirooxazine, Spiropyrane ^[30], Azulene ^[31], Arylolefine ^[32]</p>	
<p>Pericyclische Reaktionen: Cycloadditionen & Cycloreversionen</p> <p>z.Bsp.: Norbornadiene ^[25]</p>	
<p>Tautomerisierung (Protonen-Transfer)</p> <p>z.Bsp.: Salicylidenanilinen ^[28]</p>	
<p>Redox-Photochromie</p>	$\text{AgCl} \xrightleftharpoons[\Delta]{h\nu} \text{Ag}^0 + \text{Cl}^\bullet$ <p>(Phototrope Brillengläser)</p>
<p>Sonstige Photochrome Reaktionen</p> <p>z.Bsp.: Dissociationsreaktionen, Triplett-Triplett-Anregungen, etc.</p>	 <p style="text-align: right;">farbiges Radikal</p>

Tabelle 1.1 Schematische Unterteilung von Photoreaktionen aufgrund ihres Reaktionstypes ^[25]

Die rasante Entwicklung der photochromen Farbstoffe seit Beginn der 50er Jahre des vergangenen Jahrhunderts ist unter anderem stark an die Entwicklung der Informations- und

Computertechnologie gekoppelt. So weist bereits am 29.8.1955 Y. Hirshberg^[33] als Erster auf die gewaltigen Vorteile der photochromen Farbstoffklasse in Bezug auf deren potentielle Einsatzmöglichkeit als Datenspeichermaterial in der gerade einsetzenden, modernen Computertechnologie hin. Die Substanzklasse der Diarylethene, und insbesondere die in dem letzten Jahrzehnt besonders populär gewordenen Dithienylethene, werden aufgrund ihres quantitativen und schnellen Photochromismus und aufgrund vieler weiterer Vorteile als aussichtsreichste Kandidaten für eine technische Anwendung ~~gedacht~~ zugrunde liegende chemische, „photochrome“ Reaktion dieser Farbstoffklasse beruht auf einer seit langem bekannten pericyclischen Reaktion. Diese Electrocyclisierung bzw. Electrocycloreversion folgt in diesem Fall eines $(4n+2)$ - π -Elektronen-Systems den auf Orbitalsymmetriebetrachtungen basierenden *Woodward-Hoffmann-Regeln*^[34] der „Erhaltung der Orbitalsymmetrie“ bei thermisch und photochemisch induzierten Ringschluß- und Ringöffnungsreaktionen.

Prinzipiell sind für die Ringschlußreaktion und die entsprechende Rückreaktion des zentralen $(4n+2)$ - π -Systems (hier am Beispiel: 1,3,5-Hexatrien \rightarrow $\text{\textcircled{R}}$ Cyclohexa-1,3-dien) zwei unterschiedlich induzierte Reaktionswege denkbar^[25,35]:

- Die thermisch induzierte Ringschlußreaktion erfolgt in einer konzertierten disrotatorischen Bewegung der beteiligten Substituenten unter Erhaltung der C_{2h} -Symmetrie des Systems.
- Die photochemisch eingeleitete Reaktion erfolgt konzertiert auf einem konrotatorischen Reaktionspfad mit Erhaltung einer C_{2v} -Molekülsymmetrie der beteiligten Spezies.

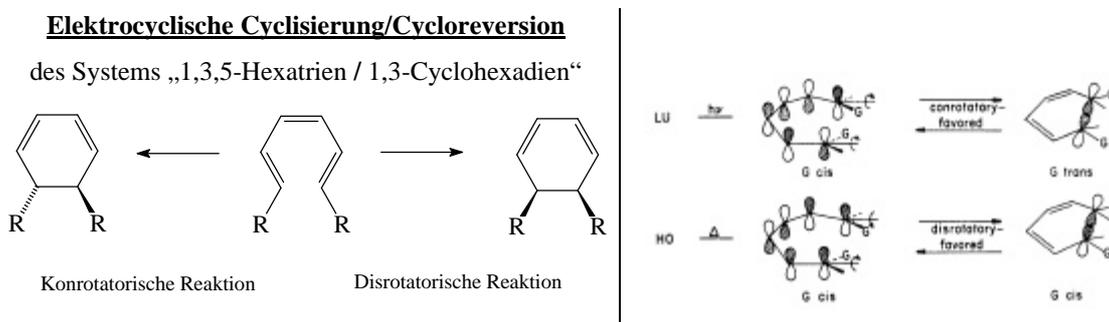


Abbildung 1.6 Schematische Darstellung des photochemisch induzierten, konrotatorischen (aus dem *LUMO*-Zustand) und des thermisch induzierten, disrotatorischen (aus dem *HOMO*-Zustand) Reaktionspfades im Photosystem „1,3,5-Hexatrien / 1,3-Cyclohexadien“ unter Erhaltung der Orbitalsymmetrie der beteiligten Edukte bzw. Produkte nach *Turro*^[35]

Die quantenchemische Behandlung des Reaktionsverhaltens dieses einfachen Systems ist mit Hilfe von aufwendigen Rechnungen durchgeführt worden und kommt mit experimentellen Beobachtungen exzellent zur Deckung.

Die Anwendung von quantenchemischen Rechnungen zum Potentialenergiehyperflächen-Modell (PEHF) zeigt, daß die nach den *Woodward-Hoffmann-Regeln* geforderte symmetriebedingte Korrelation der Energiehyperflächen im Grundzustand und in den angeregten Elektronenzuständen in Form eines „konischen Trichters“ oder einer *konischen Durchdringung* realisiert ist ^[35-38].

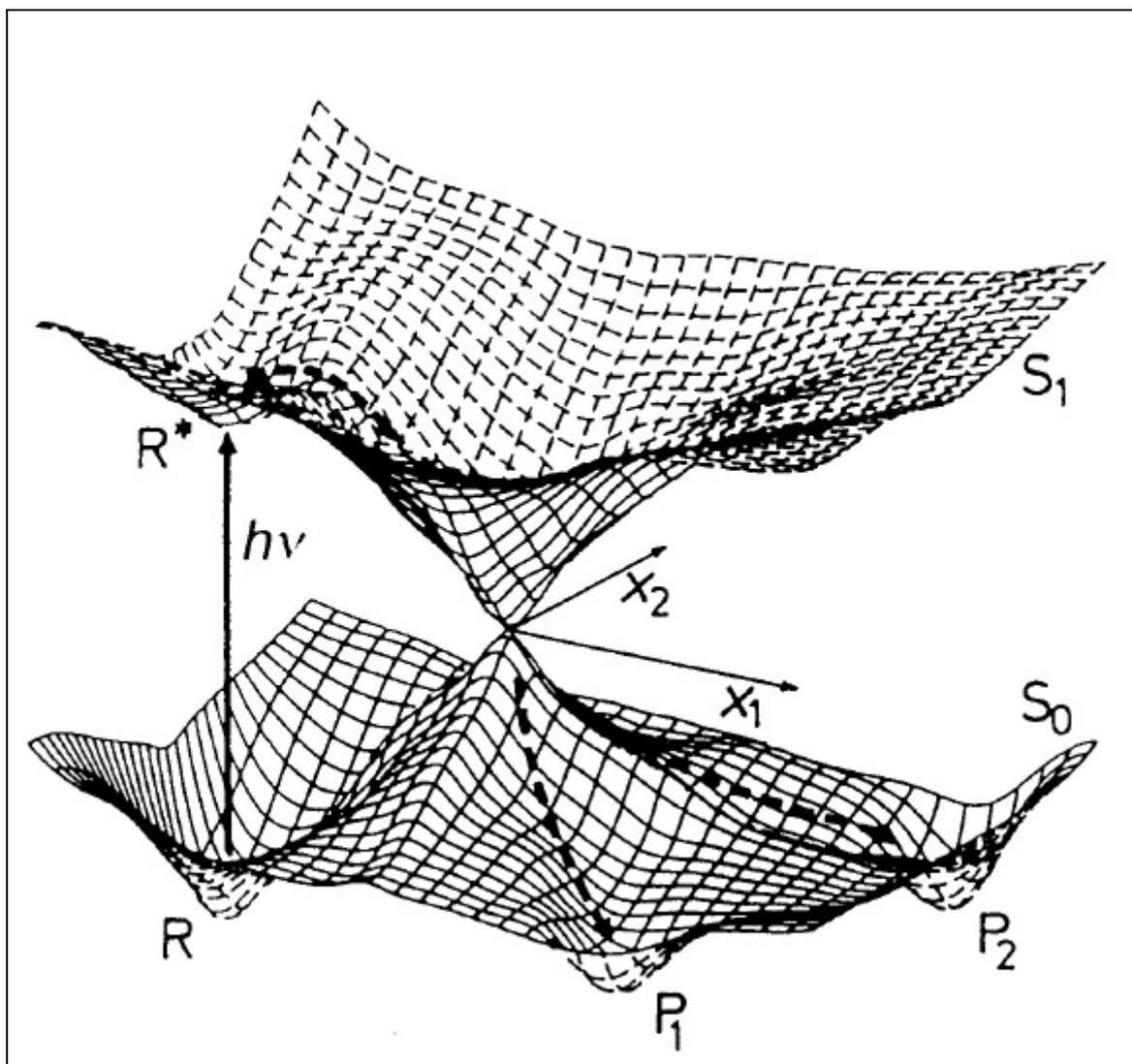


Abbildung 1.7 Schematische Darstellung der „konischen Durchdringung“ am Beispiel einer nicht-adiabatischen Photoreaktion nach Klessinger ^[37]

Im Bereich der *konischen Durchdringung* sind sowohl die Potentialenergiehyperflächen des Grundzustandes sowie der angeregten Zustände zweidimensional konisch verknüpft. Die fortschreitende Relaxation durch diesen „Trichter“ führt zu einer differenzierenden

Verzweigung in den Grundzustand der Photoprodukte oder des Eduktes (s. Abb. 1.7). Die Abbildung 1.8 veranschaulicht an einem vereinfachten Potentialenergiemodell die auftretenden reaktionskinetischen Prozesse während der photochemisch induzierten Ringöffnungsreaktion des 1,3-Cyclohexadiens. ^[39-42] Die Singulett-Photonenanregung des im Grundzustand befindlichen 1,3-Cyclohexadiens ($1A_1$) in den spektroskopischen Zustand $1B_2$ relaxiert in einem sehr schnellen Prozess (ca. 77 fs in Gasphase / <300 fs in Ethanol ^[39]) in den angeregten Zustand $2A_1$. Von dort aus wird durch eine konische Durchdringung $2A_1/1A_1$ der Grundzustand des Photoproduktes (cis-1,3,5-Hexatrien) erreicht.

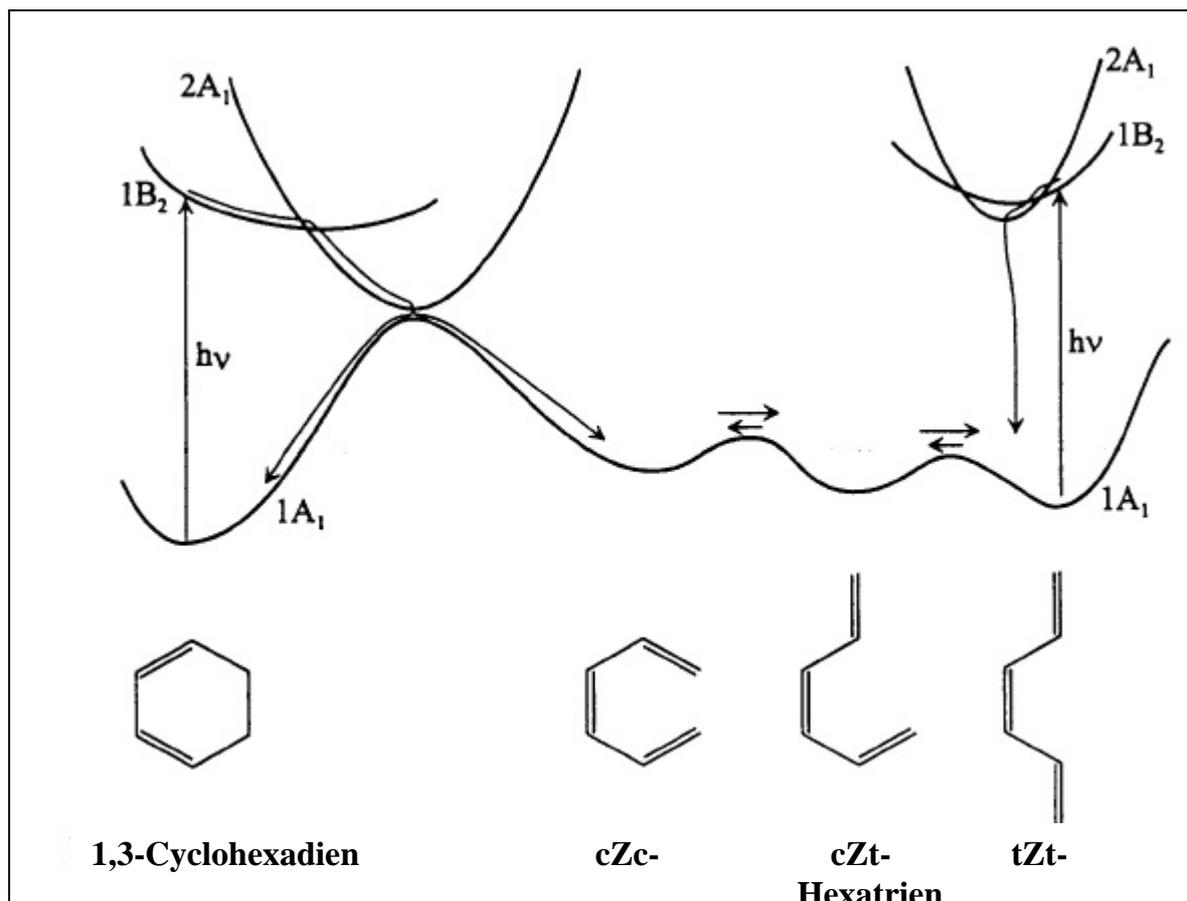


Abbildung 1.8 Schematisches Potentialenergiediagramm für die Ringöffnungsreaktion im System 1,3,5-Hexatrien / 1,3-Cyclohexadien ^[39]

Die entsprechende Behandlung der Reaktionsdynamik anhand von quantenchemischen Potentialenergieflächenbetrachtungen und mittels zeithochauflösender fs-Spektroskopie ^[43] der jeweiligen beteiligten Photoreaktionen im Fall der komplexer aufgebauten Dithienylethen-Farbstoffe soll u.a. im Hauptteil dieser Arbeit eingehend behandelt werden.

1.3 Entwicklung der Dithienylethenfarbstoffe

Die Substanzklasse der *Dithienylethene* erfüllt in sehr guter Weise die grundlegenden Anforderungen an organische Materialien für die optische Datenspeicherung ^[44-45], wie zum Beispiel eine sehr gute thermische Stabilität, geringe Photoermüdung, hohe Schreib-Lese-Zyklenraten, hohe Sensitivität, hohe Quantenausbeuten, ultraschnelle Schaltprozesse, zerstörungsfreies Auslesen der Informationen, sehr gute Verarbeitbarkeit in polymeren Matrixträgern, geringe Herstellungskosten und eine extrem hohe Speicherdichte.

Aus diesem Grund sind seit der Einführung der ersten Systeme in den Jahren 1987-1990 durch *Irie* ^[46-51] (s. Abb. 1.9) in rascher Zeit weitere verbesserte Modifikationen realisiert worden.

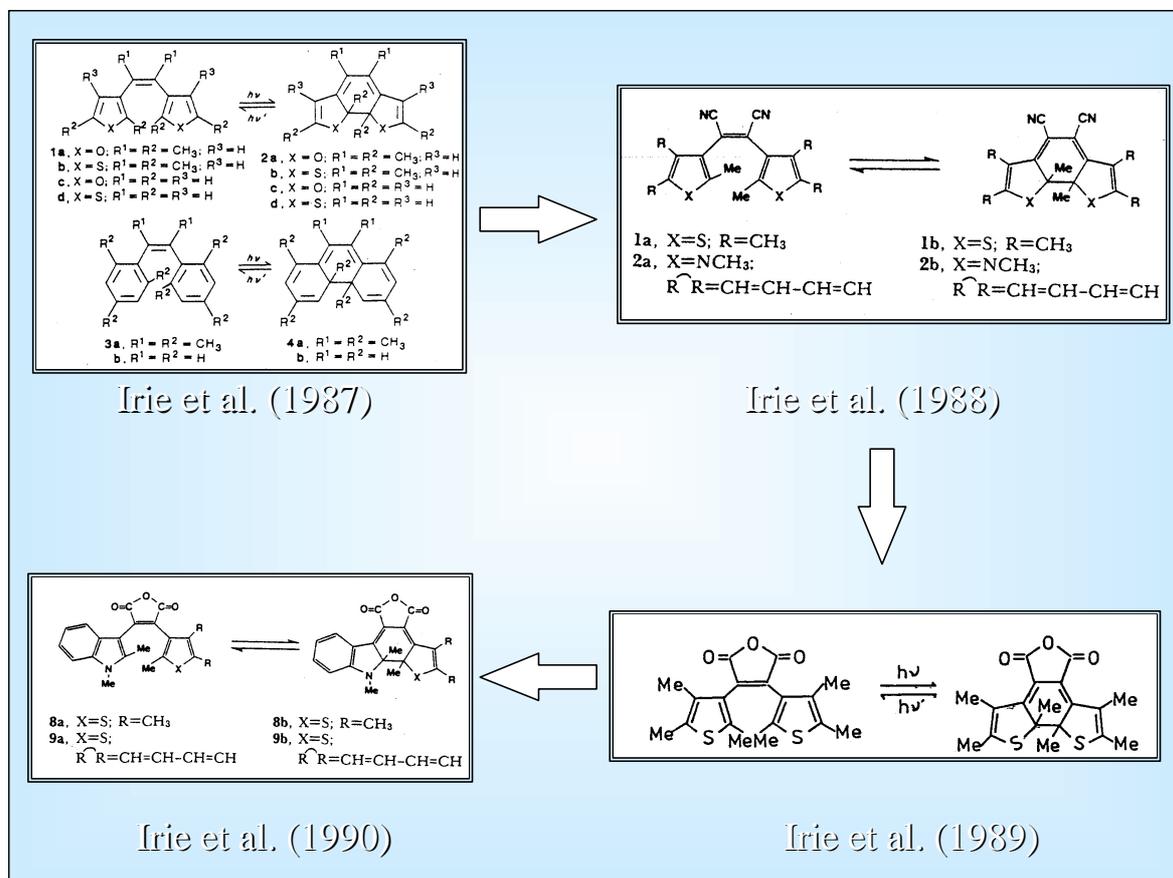


Abbildung 1.9 Schematische Darstellung der historischen Entwicklung der ersten photochromen, verbrückten Dithienylethenfarbstoff-Systeme von *Irie et al.*

So wurden in der Folgezeit recht schnell die „Perfluorcyclopenten“-verbrückten Derivate etabliert. Diese besitzen im Gegensatz zu den „Maleinsäureanhydrid“-verbrückten Derivaten eine entscheidend verbesserte thermische und photochemische Stabilität. ^[53-57]

Es wurden in den weiteren Untersuchungsanstrengungen viele weitere neue, mit sehr interessanten Materialeigenschaften behaftete Photosysteme veröffentlicht. *Irie* stellt in einem ausgezeichneten Übersichtsartikel ^[58] die klare Klassifizierung von chemischen und physikalischen Eigenschaften der bisher publizierten Dithienylethene bzw. Perfluorocyclopentendithienyl-Derivate dar, so daß an dieser Stelle nur ein grober Überblick der bekannten Systeme der letzten 10 Jahre gegeben werden soll.

Die Bandbreite der derzeitigen Photosysteme umfaßt unter anderem folgende Gebiete:

- *Einkristalline Photosysteme* ^[59-65]
- *Fluoreszenz- und Infrarot-Photosysteme* ^[66-72]
- *„Gated Photoreactivity“-*, *„Multi-Mode-Photo/Redox“-Schaltssysteme mit Photo- und Elektrochromie* ^[73-79]
- *„Liquid Crystal“ und weitere chirale Photosysteme* ^[80-86]
- *„Host-Guest“-*, *Metallkomplex- und weitere Spezialphotosysteme* ^[87-99]
- *Aryl-, Heterocyclen-, Polyen- und Carotenoid-Photosysteme* ^[100-112]
- *oligomere bzw. polymere Multichromophor-Systeme* ^[113-122]

In der vorliegenden Arbeit sollen gezielt Grundlagenkenntnisse zur Optimierung der technischen Einsatzmöglichkeiten dieser interessanten Substanzklasse entwickelt und vorgestellt werden. In den weiteren Ausführungen und experimentellen Arbeiten dieser Dissertation konzentriere ich mich deswegen auf interessante Teilgebiete der Themenkomplexe Aryl-, Polyen- und Carotenoid-Photosysteme, „Gated Photoreactivity“-Photosysteme, „Multi-Mode-Photo/Redox“-Schaltssysteme mit Photo- und Elektrochromie und Fluoreszenz-Photosysteme mit besonderer anwendungstechnischer Bedeutung.

Nähere Ausführungen, u.a. auch zur Entwicklung der jeweiligen Photosysteme, finden sich dann gesondert aufgeteilt in den entsprechenden Kapiteln im Hauptteil dieser Arbeit. Eine weitere sehr erfolgsversprechende Entwicklungsrichtung für eine potentielle technische Anwendbarkeit ^[123-130] in optischen Datenspeichermedien oder optischen Schaltern ist die gezielte Entwicklung von oligomeren bzw. polymeren Multichromophor-Systemen ^[119-122], die in der folgenden Abbildung 1.11 kurz skizziert werden soll.

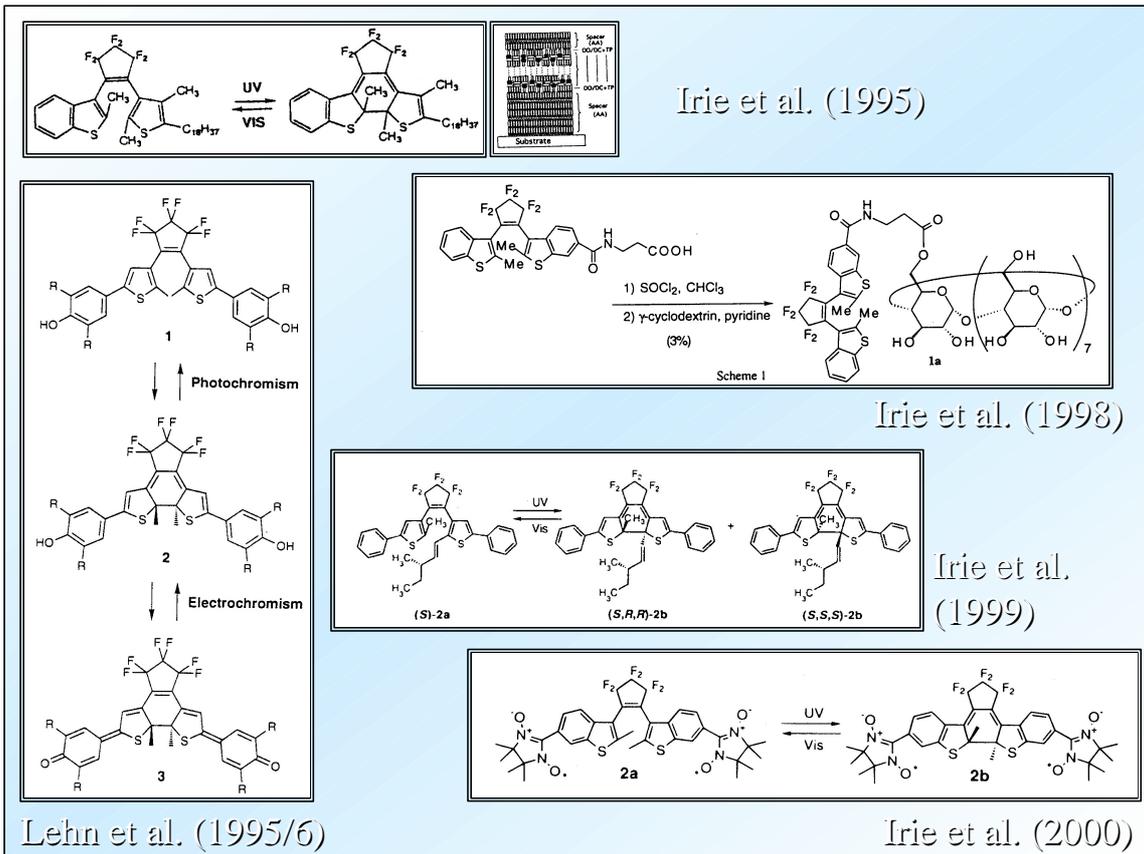


Abbildung 1.10 Schematische Darstellung einiger ausgewählter photochromer Photosysteme

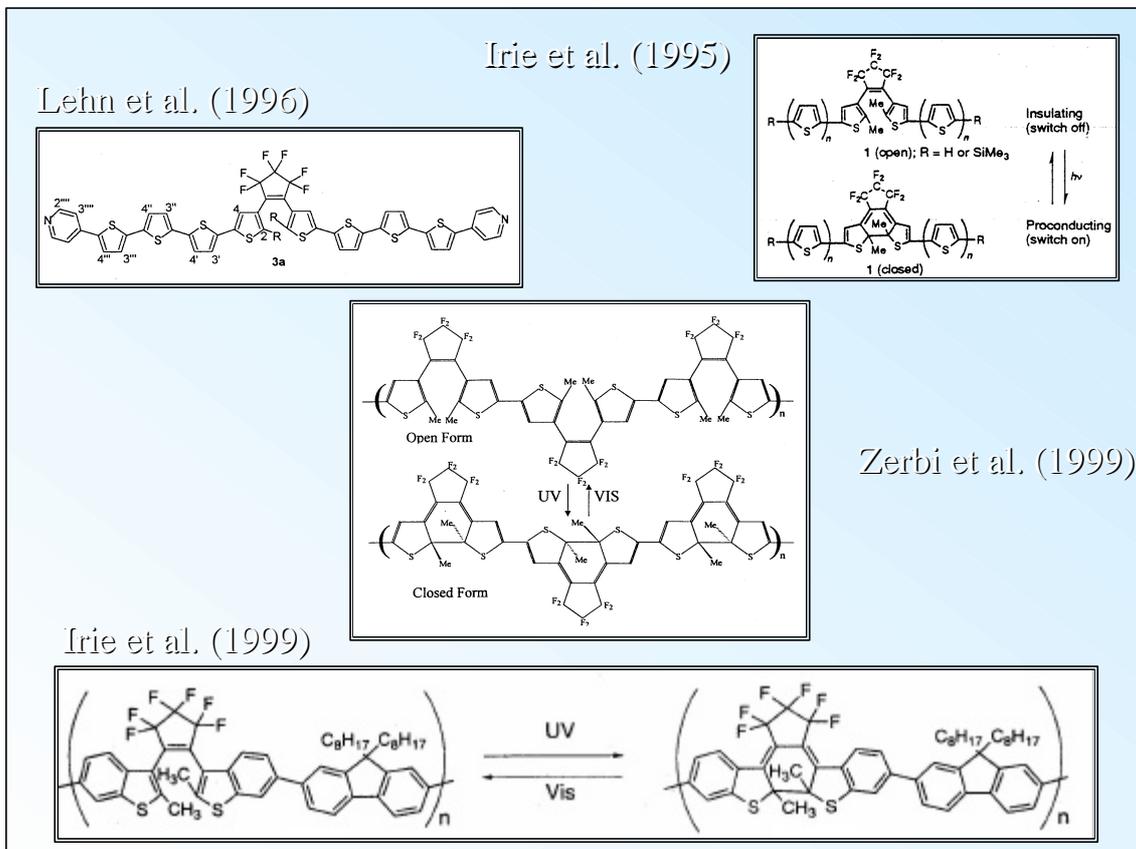


Abbildung 1.11 Schematische Darstellung der historischen Entwicklung der oligomeren bzw. polymeren, photochromen Dithienylethenfarbstoff-Systeme

2. Problematik, Zielsetzung und Syntheseplanung

2.1 Problematik und Zielsetzung

Bislang sind komplexe Untersuchungen bezüglich des Photochromismus der Dithienylethen-Farbstoffe nur unzureichend bekannt, und wenn vorhanden und beschrieben, dann nur peripher auf wichtige Einzelaspekte beschränkt. Eine grundlegende methodische und theoretische Auseinandersetzung mit dem eigentlichen Reaktionsmechanismus der Ringschlußreaktion sowie der komplementären Ringöffnungsreaktion sind von enormer Bedeutung für das Verständnis und die angestrebte technische Anwendbarkeit als photooptische molekulare Funktionsfarbstoffe (optische Datenspeicherung, „Liquid Crystal Display“-Anwendungen (LCD) und molekularen, optisch schaltbaren Drähten in der Informationstechnologie) dieses Photoreaktionstypes.

Im Rahmen dieser Dissertation und in den weiteren begleitenden, interdisziplinären Projekten der Arbeitsgruppen um *Prof. Dr. C. Kryschi, Prof. Dr. H. P. Trommsdorf und Prof. Dr. Sh. Mukamel* zum Kooperationsthemenkomplex „*Molekulare Photochrome Farbstoffsysteme auf Dithienylethenfarbstoffbasis*“ sollen zunächst die grundlegenden theoretischen Modelle bzw. Vorstellungen für die während den jeweiligen Photoreaktionen ablaufenden photophysikalischen Primär- und Sekundärprozessen entwickelt werden, um dann mit Hilfe der unterschiedlichsten chemischen und spektroskopischen Untersuchungsmethoden zu einem abschließenden Gesamtbild der Reaktionsdynamiken der Ringschlußreaktion bzw. der komplementären photochemisch induzierten, electrocyclischen Ringöffnungsreaktion an genau definierten Modellsystemen zu gelangen.

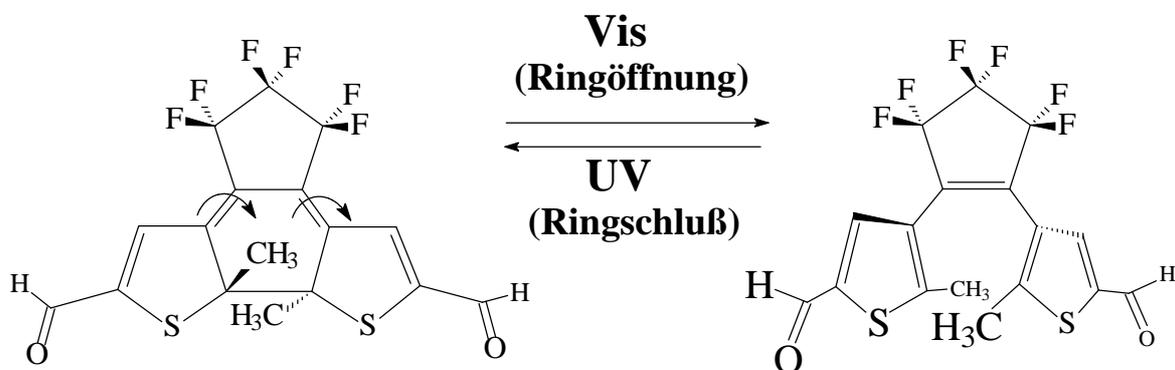
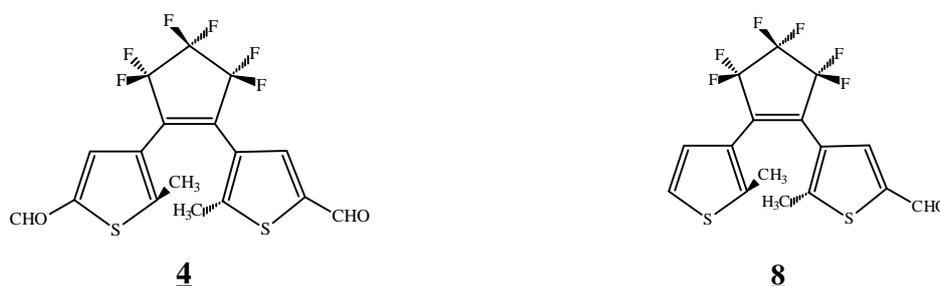


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung der Photozyklisierung und Ringöffnungsreaktion am Beispiel des BMTFP-Bisaldehydes 4

Die primären Erkenntnisse dieser Untersuchungen sollen dann in einer daran anschließenden weiteren optimierten „molecular tuning“-Entwicklung für die gezielte und auf die Belange der Anwendungstechnik ausgerichtete Synthese von molekularen Photosystemen mit definierten chemischen und physikalischen Eigenschaften ausgerichtet und verwertet werden. Zu diesem Zweck soll eine Vielzahl von photochromen Modellsystemen, die alle auf den bereits in der Einleitung vorgestellten Dithienylperfluorocyclopenten beruhen, entwickelt und weiteren photophysikalischen Untersuchungen zugänglich gemacht werden.

2.2 Syntheseplanung

Zunächst sollen einfache funktionell ausgestattete Farbstoffsysteme entwickelt werden, die eine multiple Funktionalisierung an geeigneten Endgruppen durch einfache Synthesen zulassen. Diese Farbstoffsysteme sollten aus Gründen der Einfachheit und der im Institut von *Prof. Martin* vorhandenen Kenntnisse und Ressourcen bzgl. der Synthese von Polyenen und natürlichen Carotinoiden mittels verschiedenen Abwandlungen der sogenannten *Wittig-Reaktion* ^[131-134] aus Aldehyden als funktionelle Endgruppen bestehen. Die Verknüpfung mit andersartigen funktionellen Subchromophoreinheiten erfolgt hierbei in einer weiteren Reaktion des entsprechenden Triphenylphosphoniumderivates oder Diethylphosphonates mit dem reaktiven Thiophenaldehyd in der 5'-Stellung der einzelnen Dithienylethylenderivate zum entsprechend realisierten Olefin. Die primäre Synthese der BMTFP-Schaltereinheiten **4** („CHO-BMTFP“) und des für die Synthese von unsymmetrischen Photosystemen wichtigen Derivates **8** („H/CHO-BMTFP“) besteht zunächst aus einer Einführung einer acetalischen Schutzgruppenfunktion am entsprechenden, zuvor in 2-Stellung bromierten, Thiophenaldehyd **1** und einer sich daran anschließenden Halogen-Lithium-Austauschreaktion des entsprechend geschützten Thiophenbromides **2** oder einer Mischung von verschiedenen Thiophenbromiden im Fall des unsymmetrischen Produktes **8** darauf folgender Kupplung des lithierten Intermediates an Octafluorocyclopenten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Diethylether unter Schutzgasatmosphäre (siehe Abb. 2.2 und 2.3). Die säurekatalysierte Entfernung der Dimethylacetal-Schutzgruppe liefert die BMTFP-Schaltereinheiten **4** und **8**:



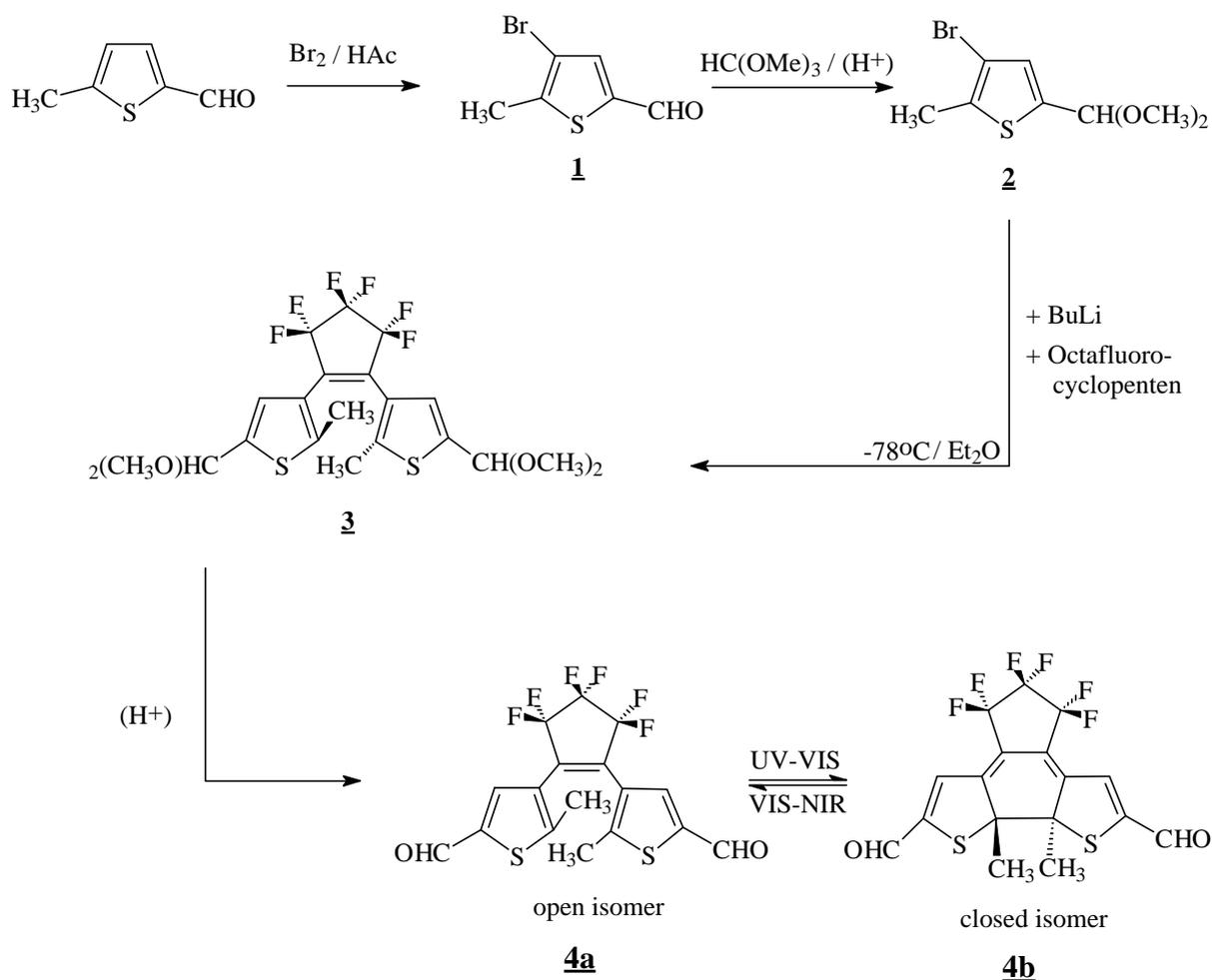


Abbildung 2.2 Syntheschema – symmetrischer Grundkörper **4** („CHO-BMTFP“)

Die Synthese des unsymmetrischen Pendants **8** erfolgt entsprechend in analoger Weise (siehe Abb. 2.3). Diese beiden BMTFP-Schaltereinheiten lassen sich nun in einem erweiterten Reaktionsschritt über die Durchführung der *Wittig-Reaktion* mit den entsprechenden Phosphoniumsalzen **11** bzw. den jeweiligen Phosphonaten **12** in den verschiedenen literaturbekannten Varianten (Wittig^[131-134], Wittig-Horner-Emmons^[135-139], Buddrus^[140]) mit sehr großem Erfolg funktionalisieren und zu Multichromophor-Photosystemen mit gezielten Eigenschaften umsetzen. Da in den Syntheseschritten bei Anwendung der starken Basen BuLi und Natriummethanolat häufig verunreinigende Nebenreaktionen auftreten, wird zu deren Vermeidung die bei niedrigen Temperaturen (< 80°C) schonendere und gleichzeitig elegantere *Buddrus-Variante*^[140] mit 1,2-Epoxybutan, als intermediäre Base und LM, der klassischen *Wittig-Reaktion* vorgezogen.

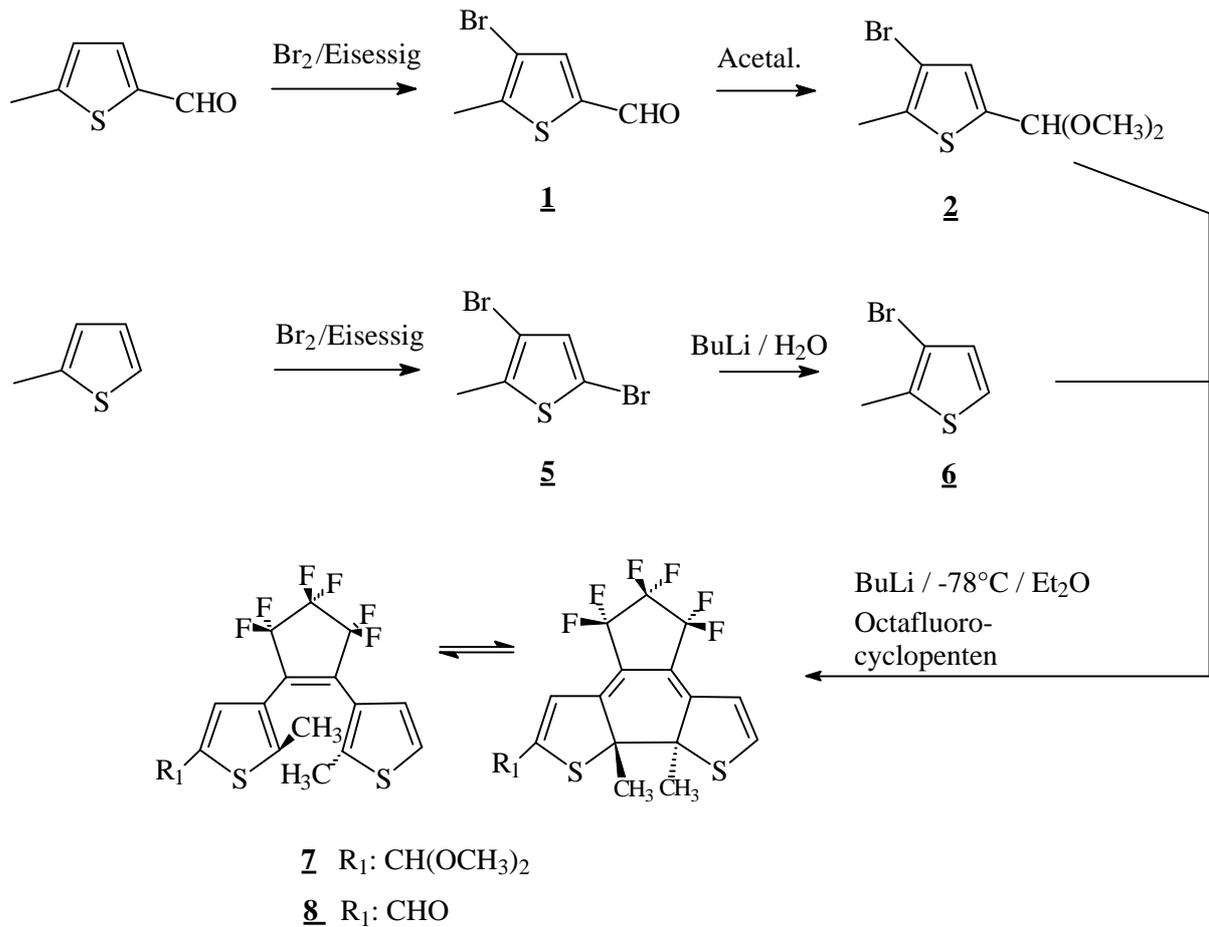
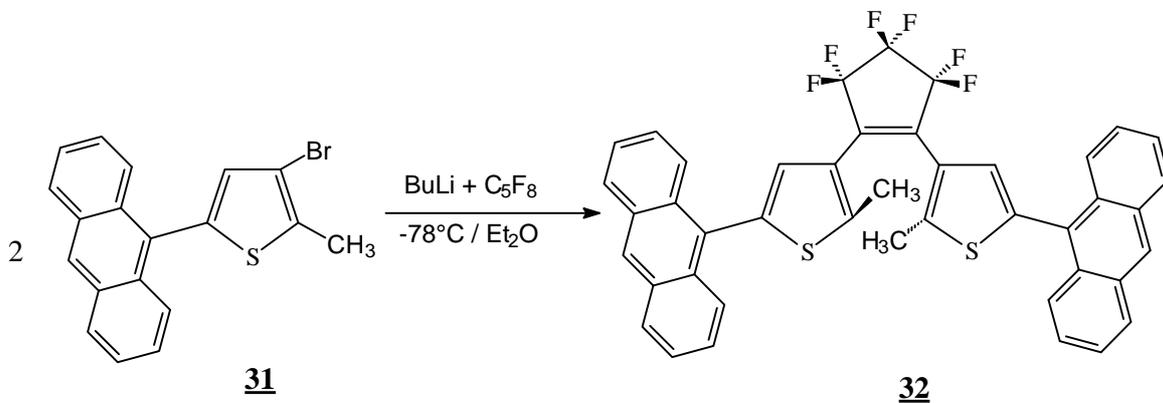
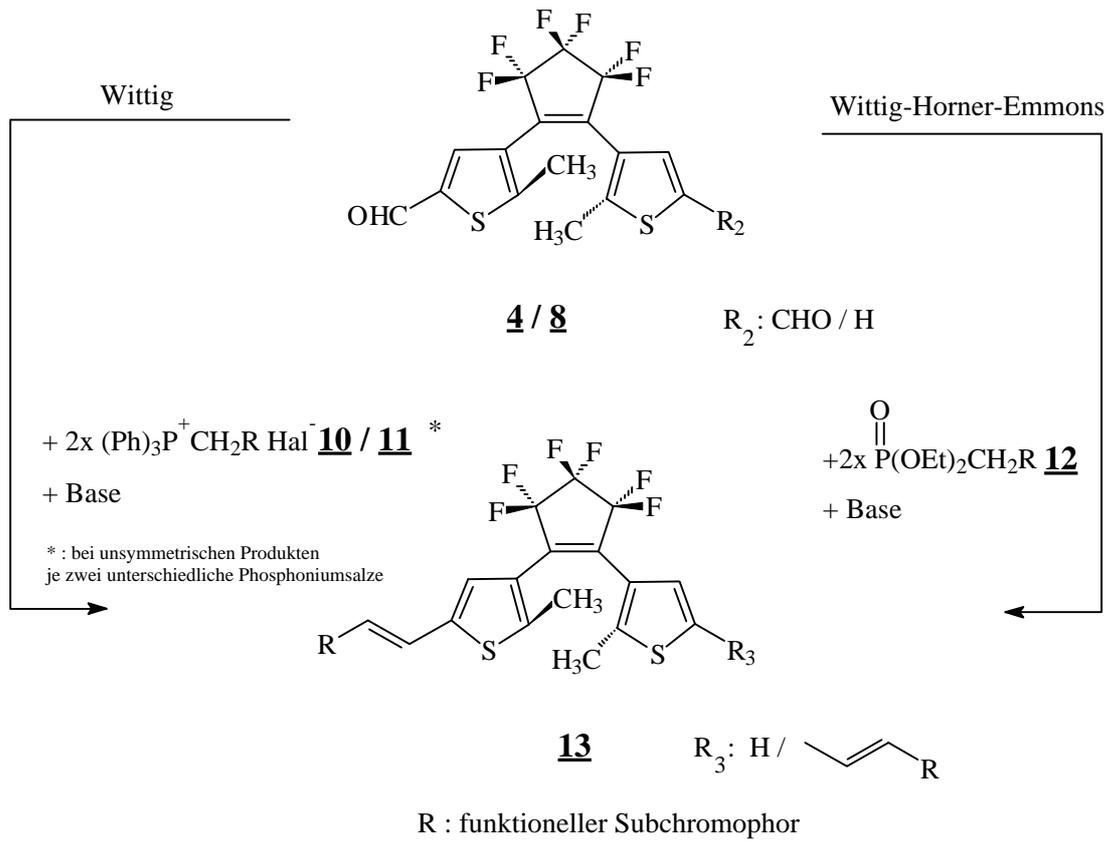


Abbildung 2.3 Syntheschema – unsymmetrischer Grundkörper **8** („H/CHO-BMTFP“)

Daneben erfordern spezielle Subchromophor-Einheiten eine spezielle Synthese und einen gezielten Aufbau aus verschiedenen, zuvor zu synthetisierenden Untereinheiten. Dies ist unter anderem bei dem Anthryl-substituierten Photosystem **32** der Fall:





Beispielhaft führen Polyen/Carotinoidsubchromophore zu folgenden Verbindungen:

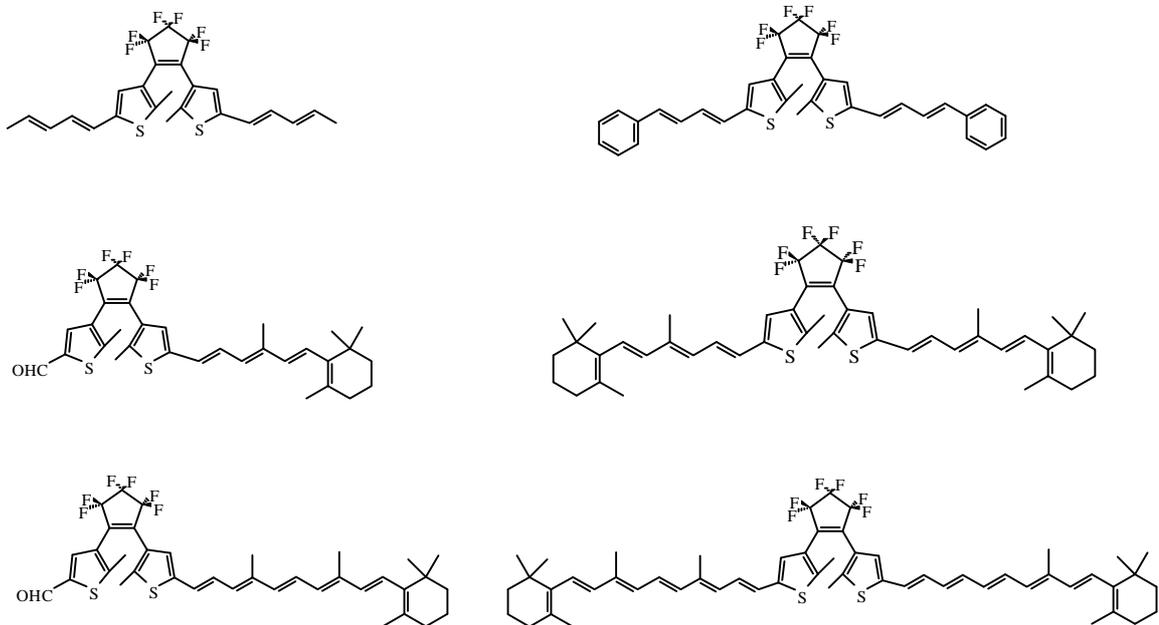


Abbildung 2.4 Syntheschema – Allgemeine *Wittig-Reaktionen* (mit exemplarischen “Carotinoid / Polyen-BMTEP-Verbindungen)

3. Synthesen und Spektroskopische Charakterisierungen

3.1 Funktionalisierbare photochrome Dithienylethengrundsyste-

me („*CHO-BMTFP*“, „*H/CHO-BMTFP*“ und „*H-BMTFP*“)

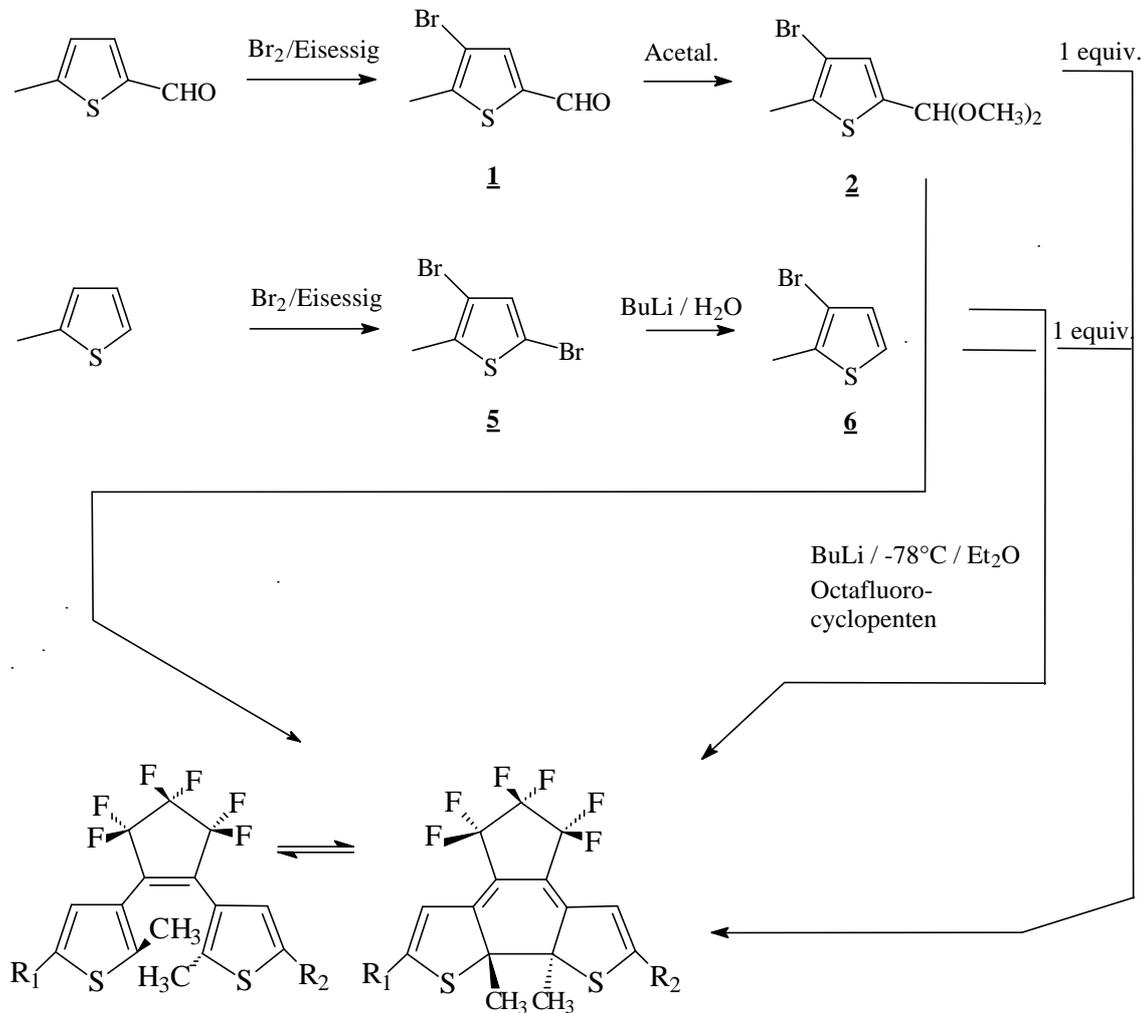
3.1.1 Synthesen von 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorcyclopenten **4**, 1-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorcyclopenten **8** und 1,2-Bis-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorcyclopenten **9**

Die allgemeine Synthese von 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorcyclopenten **4** („*CHO-BMTFP*“) erfolgt in einer vierstufigen Reaktion nach *Lehn et al.* ^[77] (siehe auch Abb. 2.2), ausgehend von 2-Methyl-5-thiophencarbaldehyd. Zunächst wird in einer sehr milden Bromierungsreaktion 2-Methyl-5-thiophencarbaldehyd selektiv nach *Lantz et al.* ^[141] in das in der 3-Position bromierte Derivat 3-Brom-2-methyl-5-thiophencarbaldehyd **1** überführt. Anschließend wird eine Acetalschutzgruppenfunktion in einer sauer katalysierten Acetalisierung ^[142] von **1** eingeführt. Das resultierende Derivat 3-Brom-2-methyl-5-thiophencarbaldehyd-dimethylacetal **2** wird daran anschließend in einer Halogen-Metall-Austauschreaktion mit BuLi und gleichzeitiger Kupplung ^[143,144] an Octafluorcyclopenten in das acetalisch geschützte 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorcyclopentendimethylacetal **3** überführt. Aufgrund der schwierigen Isolierung des geschützten Bisaldehydes **3** wird die Acetalschutzgruppe in einer folgenden direkten Umsetzung sauer katalysiert abgespalten. Die abschließende Reinigung und Isolierung des photochromen Bisaldehydes 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorcyclopenten **4** erfolgt in einer säulenchromatographischen Trennung.

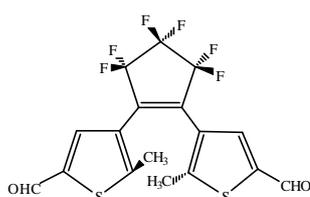
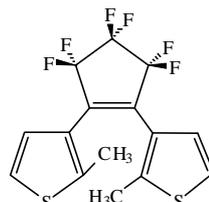
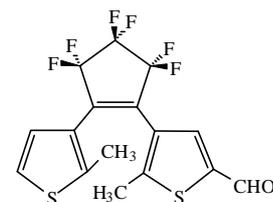
Die Synthese der unsymmetrischen Verbindung 1-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorcyclopenten **8** („*H/CHO-BMTFP*“) erfolgt in analoger Weise (siehe auch Abb. 2.3) ausgehend von einer 1:1 Mischung der Thiophenvorstufen **2** und 3-Brom-2-methylthiophen **6**. Die Synthese von **6** erfolgt durch eine sehr milde Bromierung von 2-Methylthiophen in Eisessig bei 0 °C mit elementarem Brom in sehr guten Ausbeuten, gefolgt durch einen Halogen-Metall-Austausch (nach zuvoriger Reaktion von 3,5-Dibromo-2-methylthiophen **3** mit BuLi) mit anschließender wäßriger Aufarbeitung. In der abschließenden Kupplungsreaktion werden beide Bromide **2** und **6** mit Octafluorcyclopenten-

ten in Diethylether mit n-BuLi in einer Lithium-Halogen-Austauschreaktion in recht guter Ausbeute zum unsymmetrischen Produkt umgesetzt.

Die Synthese des denkbar einfachsten Dithienylethenderivates 1,2-Bis-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorcyclopenten („H-BMTFP“) **9** geschieht in analoger Weise zur Synthese von **4** und **8** unter ausschließlichem Einsatz des Bromides **6**:



Versuche 1 - 9

CHO-BMTFP:
3 $\text{R}_{1,2}$: $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$
4 $\text{R}_{1,2}$: CHO

H-BMTFP:
2 $\text{R}_{1,2}$: H

H/CHO-BMTFP:
7 R_1 : $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ R_2 : H
8 R_1 : CHO R_2 : H

 Abbildung 3.1 Syntheschema der Verbindungen **1** bis **9**

3.1.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen von 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **4**, 1-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **8** und 1,2-Bis-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **9**

Die strukturellen Änderungen, die während der Photoreaktion von der geöffneten hin zur geschlossenen Form dieses Photosystems durchlaufen werden, dokumentieren sich unter anderem recht deutlich in den NMR-Spektren der beiden Isomere. So lassen sich u.a. in den unterschiedlichen ^{19}F -NMR-Spektren der beteiligten CF_2 -Gruppen (siehe graphische Insertierung in Abb. 3.2 für eine Zuordnung der Signale) die Zuordnungen dieser Isomere wie folgt darstellen:

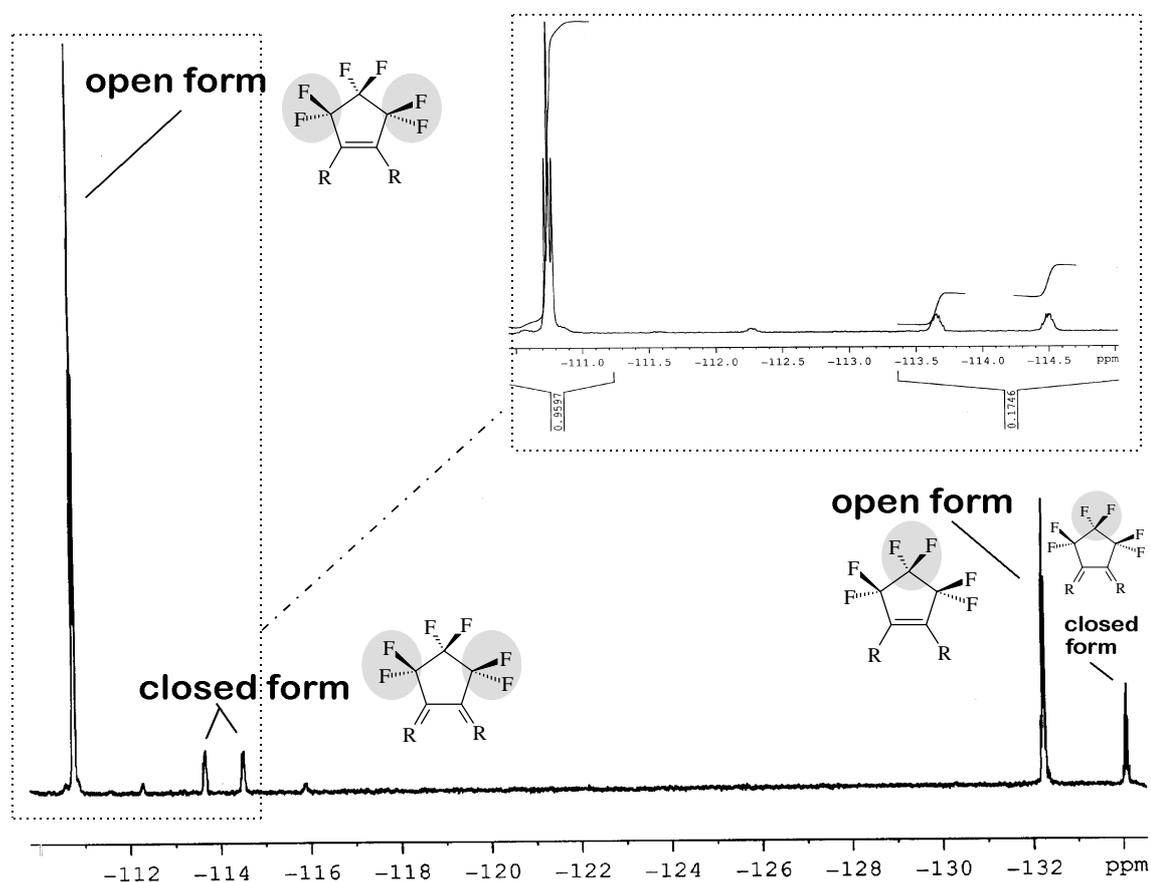


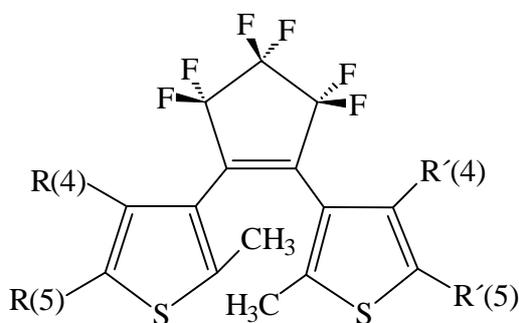
Abbildung 3.2 Darstellung einer ca. 5:1 - Mischung aus „open/closed“-Isomeren des Photosystems **4** im ^{19}F -NMR-Spektrum (LM: CDCl_3 Ref.: CFCl_3 / 188 MHz)

Anhand der NMR-spektroskopischen Daten lassen sich an dieser Stelle also gezielte Aussagen über die strukturelle Geometrie der einzelnen isomeren Formen gewinnen. Andererseits erlaubt die quantitative Signalzuordnung und Analyse eine eindeutige Differenzierung

der Signale der einzelnen Isomere und somit auch eine Quantifizierung ihres Gehaltes in einer Mischung beider Schaltzustände. Dies ist von entscheidender Bedeutung für die Bestimmung der jeweiligen Reaktionsquantenausbeuten in bestrahlten Proben der einzelnen Photosysteme.

Neben den CF₂-Gruppen, die als besonderes sensitive molekulare Sonden fungieren, ist es aber auch möglich in Standard-¹H-NMR-Untersuchungen konsistente Ergebnisse zur Zusammensetzung von bestrahlten Proben zu erhalten. Hierbei sind besonders die CH₃-Gruppen der Thiophenringe geeignet als molekulare Sonden zu dienen, da deren strukturelle Geometrie besonders stark durch einen photochemischen Ringschluß bzw. Ringöffnung beeinflusst werden kann.

In der nachfolgenden Tabelle sind die ¹H-NMR-Daten der hier untersuchten Verbindungen zusammenfassend dargestellt:



Verbindung / Zuordnung	<u>3</u> Funktion. Gruppe / Zuordnung / Multipl. / ppm (Kopplungskonst.)	<u>4</u> Funktion. Gruppe / Zuordnung / Multipl. / ppm (Kopplungskonst.)	<u>7</u> Funktion. Gruppe / Zuordnung / Multipl. / ppm (Kopplungskonst.)	<u>8</u> Funktion. Gruppe / Zuordnung / Multipl. / ppm (Kopplungskonst.)	<u>9</u> Funktion. Gruppe / Zuordnung / Multipl. / ppm (Kopplungskonst.)
CH ₃	s / 1.88	s / 2.03	s / 1.84 R': s / 1.90	s / 1.94 R': s / 1.96	s / 1.80
R(4)	H / s / 7.00	H / s / 7.75	H / s / 7.03	H / s / 7.76	H / d / 7.06 (³ J=5.4 Hz)
R(5)	CH(OCH ₃) ₂ / s / 5.53 CH(OCH ₃) ₂ / s / 3.33	CHO / s / 9.86	CH(OCH ₃) ₂ / s / 5.55 CH(OCH ₃) ₂ / s / 3.34	CHO / s / 9.85	H / d / 7.16 (³ J=5.4 Hz)
R'(4)	H / s / 7.00	H / s / 7.75	H / d / 7.06 (³ J=5.4 Hz)	H / d / 7.05 (³ J=5.4 Hz)	H / d / 7.06 (³ J=5.4 Hz)
R'(5)	CH(OCH ₃) ₂ / s / 5.53 CH(OCH ₃) ₂ / s / 3.33	CHO / s / 9.86	H / d / 7.22 (³ J=5.4 Hz)	H / d / 7.20 (³ J=5.4 Hz)	H / d / 7.16 (³ J=5.4 Hz)

Tabelle 3.1.1 ¹H-NMR-Daten (LM: CDCl₃ / TMS / 300 Mhz) der Verbindungen 3, 4, 7, 8 und 9 (offene Isomere)

3.1.3 Stationäre UV-VIS-Spektroskopische Untersuchungen von 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **4**, 1-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **8** und 1,2-Bis-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **9**

Der Substituenteneffekt der Einführung von einer oder zwei Formaldehydsubstituenten in Konjugation zum eigentlichen grundlegenden Photochromophor der Dithienylethene soll in den folgenden Untersuchungen dargelegt werden.

Das Photosystem des CHO-BMTFP **4** zeigt in Dichlormethan in der offenen (*open form*) und in der geschlossenen (*closed form*) Form folgende stationär aufgenommenen UV-VIS-Spektren, die thermisch äußerst stabil sind und trotz wiederholter Photoschaltung ohne Degradation mehrfach reversibel ineinander überführbar sind :

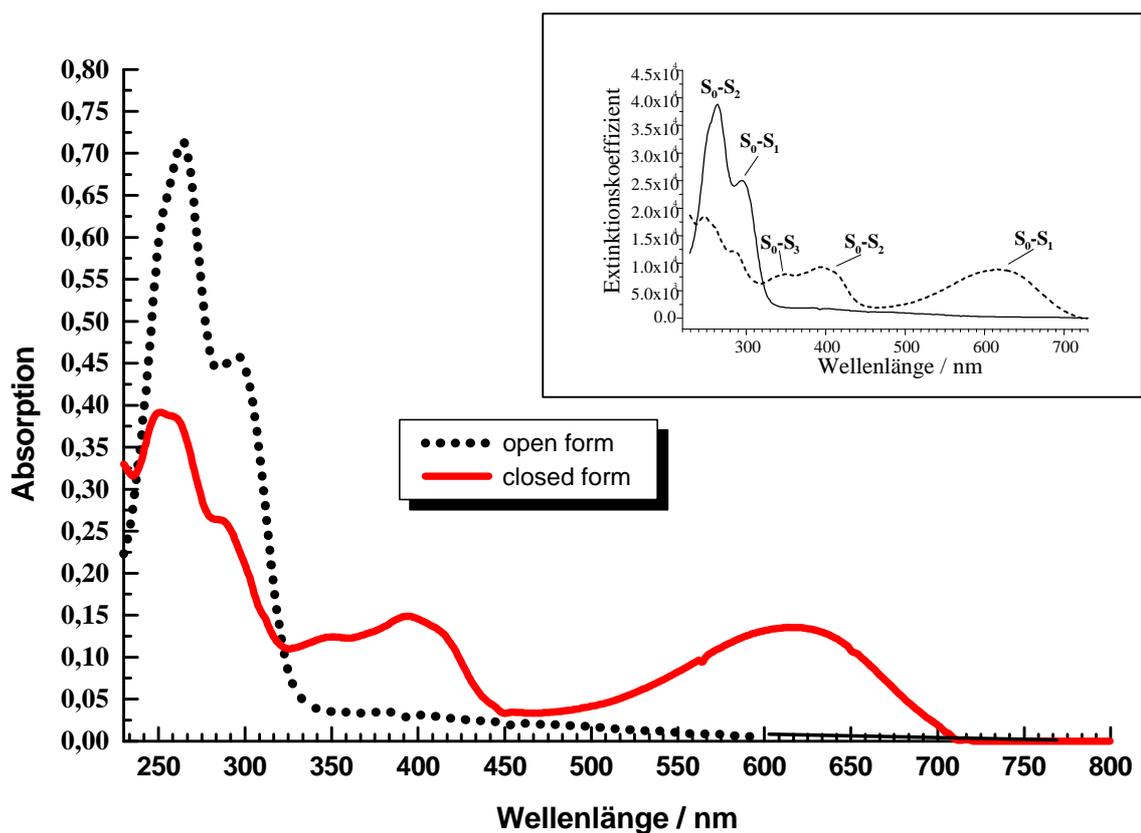


Abbildung 3.3 UV-VIS-Spektren (open/closed) von CHO-BMTFP **4** ($1,84 \cdot 10^{-5}$ M in Dichlormethan);
 Insertierung: Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden ^[17,18]

Die dynamische Entwicklung der Ringschluß- und Ringöffnungsreaktion und deren Reversibilität soll am Beispiel der UV-Vis-Spektren des unsymmetrischen H/CHO-BMTFP **8** näher beschrieben werden. Man erkennt im zeitlichen Verlauf im oberen Bild das Anwachsen der Absorptionsbanden des geschlossenen Isomeres nach Bestrahlung im UV-Bereich (254 nm) und umgekehrt im unteren Bild die Rückkehr zur offenen Form während der Bestrahlung mit einer Strahlungsquelle im sichtbarem Spektralbereich des Lichtspektrums (breitbandig >530 nm).

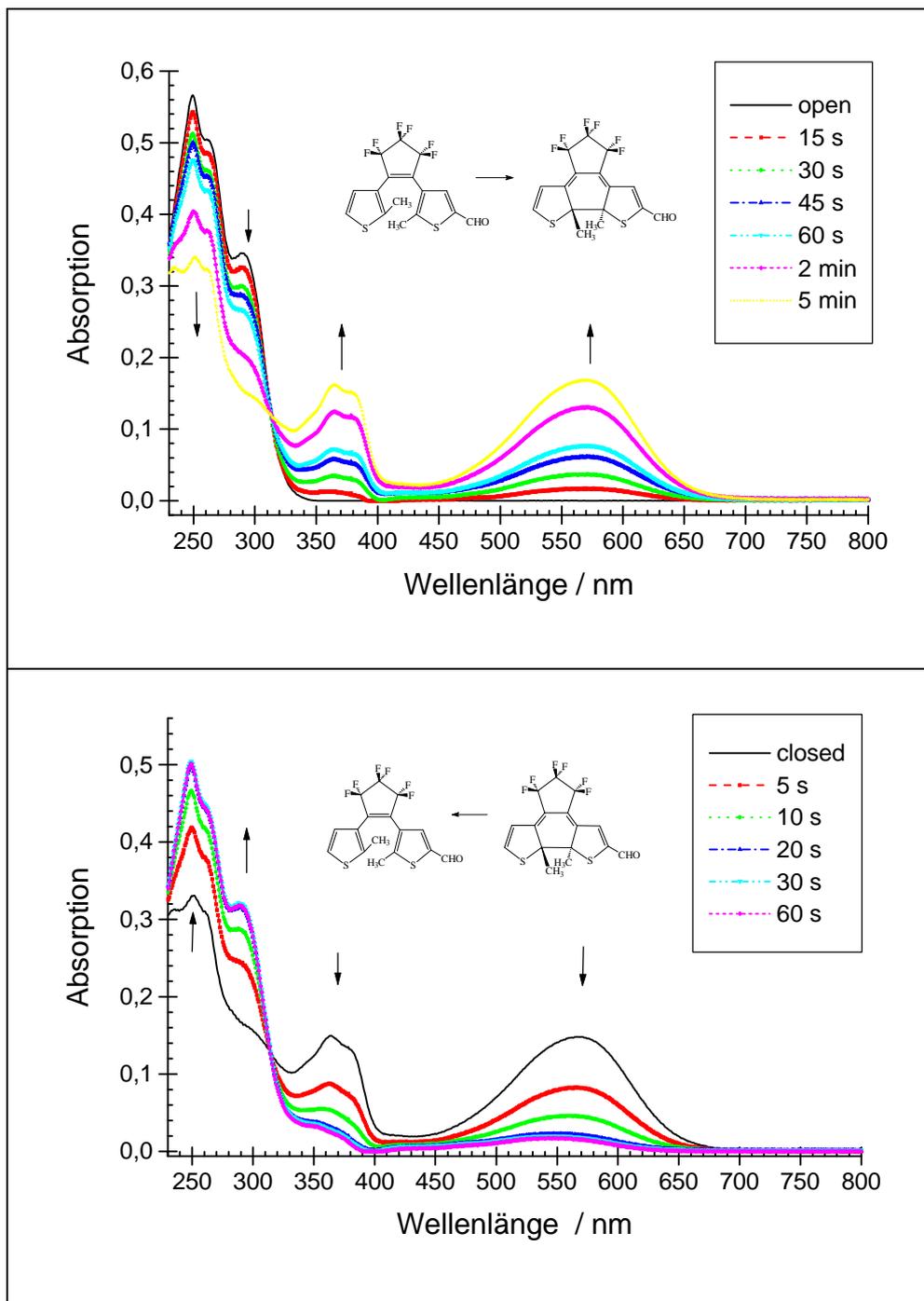


Abbildung 3.4 Zeitliche Entwicklung der Absorptionsspektren der offenen und geschlossenen Formen des Photosystems **8** (oben: Ringschluß; unten: Ringöffnung; LM: Dichlormethan)

Die nachfolgende Abbildung 3.5 stellt qualitativ vergleichend die zeitliche Entwicklung der Absorptionsspektren der offenen und geschlossenen Isomeren der hier näher untersuchten Photosysteme dar.

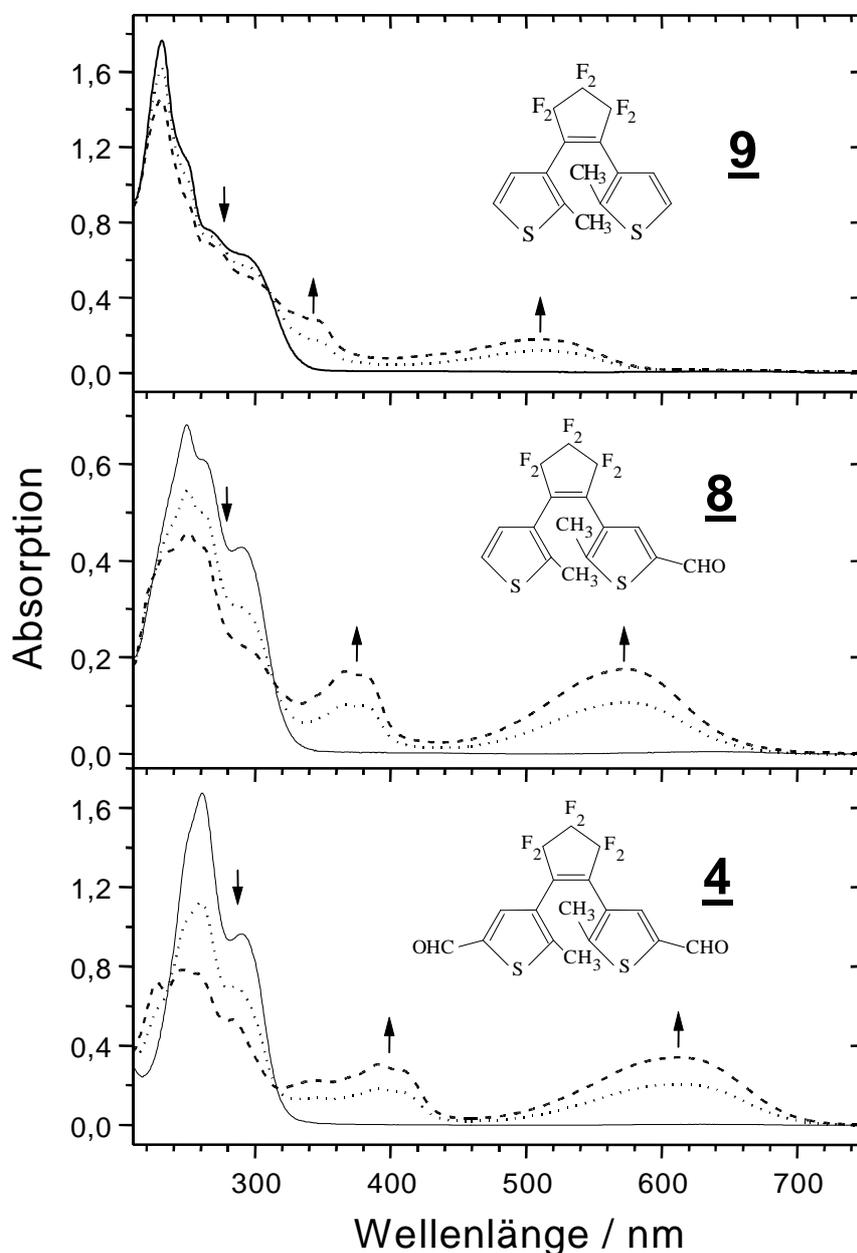


Abbildung 3.5 Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion der Photosysteme 4, 8 und 9 während sukzessiver Bestrahlung (UV-Bereich: 254 nm) in Cyclohexan

Der Vergleich der dargestellten Absorptionsspektren, der sogenannten „Core“-Dithienylethen-Farbstoffe, veranschaulicht die unterschiedlichen Substituenteneffekte, die nicht nur durch die Wechselwirkung zwischen den π -Elektronensystemen des Formyl-Substituenten und der photochromen Dithienylethen-Hauptkomponente, sondern auch durch Strukturrelaxation im elektronisch angeregten Zustand gegeben sind. Es ist ablesbar, daß die gezielte

Einführung von einem oder zwei Formyl-Substituenten (CHO) für das Absorptionsspektrum der geschlossenen Form eine relativ starke Verschiebung des S_0 - S_1 -Überganges von 520 nm in den Bereich bis 620 nm mit sich bringt, und das Entstehen einer zweiten langwelligen Absorption bei ca. 400 nm zur Folge hat. Diese Verschiebung um ca. 3100 cm^{-1} bedeutet eine große Aufspaltung des S_1 -Energiezustandes der Dithienylethen-Einheit durch eine starke elektronische Ankopplung an das π -Elektronensystems der Carbonyl-Funktionalität der Formyl-Gruppen. Die effiziente Delokalisierung des π -Elektronensystems über das gesamte Molekül in der geschlossenen Form offenbart sich ausserdem auch in den gemessenen Reaktionsquantenausbeuten ^[145-150] (siehe Tab. 3.1.1) der untersuchten Photosysteme. Während einerseits die Ringschlußquantenausbeute durch die Substitution von Wasserstoff durch ein oder zwei Formyl-Gruppen zunimmt, wird andererseits die Ringöffnungsquantenausbeute drastisch herabgesetzt.

Verbindung	LM / Matrix	Temperatur in K	F _(open ® closed)	F _(closed ® open)
<u>9</u>	PMMA	4	0,08	0,83
	PMMA	300	0,08	0,83
<u>8</u>	Toluol	293	0,54	0,20
	Polyethylen	4	0,36	0,047
	Polyethylen	293	0,34	0,086
	Silicon [♦]	4	nicht untersucht	0,19
	Silicon [♦]	35	0,78	nicht untersucht
	Silicon [♦]	77	nicht untersucht	0,22
<u>4</u>	Silicon [♦]	293	0,74	0,29
	Toluol	293	0,86	0,036
	Silicon [♦]	4	0,16	0,046
	Silicon [♦]	77	nicht untersucht	0,053
	Silicon [♦]	293	0,15	nicht untersucht

Tabelle 3.1.2 Temperaturabhängige Messung der Reaktionsquantenausbeute in Lösung und in fester Wirtsmatrix der Photosysteme 4, 8, und 9 (Details zu den einzelnen Messungen: siehe in Lit.^[145-150])

Die Messung des Matrixeffektes in festen Polymerphasen bzgl. der jeweiligen Photoreaktionen zeigten bei den substituierten Derivaten deutlich, daß die Ringöffnungsreaktionsquantenausbeuten eine starke Tendenz zu höheren Werten bei steigenden Temperaturen annehmen, während die Ringschlußreaktionsquantenausbeuten weitgehend unbeeinflusst von einer Erniedrigung bzw. Erhöhung der Temperatur sind. Das wird durch noch folgende

[♦] Elastosil RT601 (Wacker)

weitere Messungen an anderen hier untersuchten Photosystemen bestätigt und ist somit auch konsistent mit der theoretischen Vorhersage, daß der Einzelschritt der Ringöffnungsreaktion im elektronisch angeregten Zustand durch eine Potentialbarriere gehindert wird. Näheres wird hierzu u.a. auch durch die quantenchemischen Rechnungen in Kapitel 4 ausgeführt. Eine weitere wichtige Aussage dieser Ergebnisse besteht darin, daß eine flexible Siliconmatrix bei anwendungstechnisch gesehen vorteilhafter Raumtemperatur im Gegensatz zur sehr starren Polyethylenmatrix die ausgleichenden Strukturrelaxationen während der photochemisch induzierten elektrocyclischen Reaktion vergleichbar mit flüssigen Lösungsmitteln ermöglicht und sich damit als Wirtsmatrix für potentielle technische Anwendungen anbieten würde.

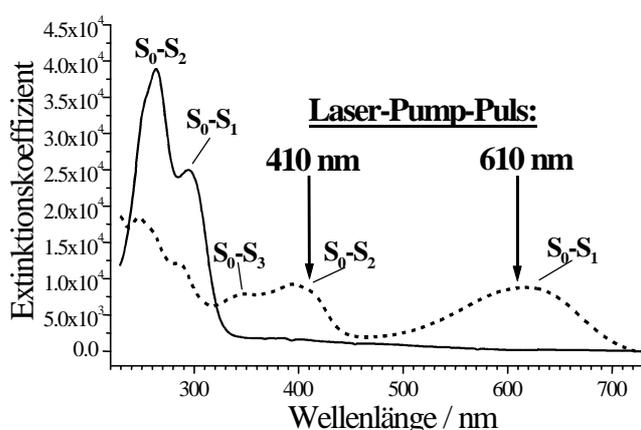
Abschließend sind in der Tabelle 3.1.2 die UV-Vis- und Fluoreszenzdaten von CHO-BMTFP **4**, H/CHO-BMTFP **8** und von H-BMTFP **9** zusammenfassend dargestellt:

Verbindung	LM	<u>Open Form</u> I_{\max} (log e)	<u>Closed Form</u> I_{\max} (log e)	$F_{(\text{open} \otimes \text{closed})}$ (Bestrahlungswellenlänge / nm)	$F_{(\text{closed} \otimes \text{open})}$ (Bestrahlungswellenlänge / nm)
4	CH ₂ Cl ₂	264 (4.59)	618 (3.76)		
	CD ₂ Cl ₂	263 (4.48)	619 (3.86)		
	n-Hexan		610 (3.96)		
	Cyclohexan	261 (4.43)	613 (3.80)		
	Toluol		620 (3.56)	0.86 (351)	0.036 (514) 0.042 (632)
8	CH ₂ Cl ₂	250 (4.37)	583 (3.86)		
	Cyclohexan	250 (4.33)	572 (3.82)		
	Toluol		582 (3.66)	0.54 (351)	0.19 (514)
9	Cyclohexan	232 (4.24) 290 sh	508 (3.33)		
	Toluol		520 (3.45)		
	CF ₃ -Cyclohexan		503		
[Fluoreszenz]				LM	$\Phi_{(\text{Fluoreszenz})}$
9				CF ₃ -Cyclohexan DMSO	$1.4 \cdot 10^{-3}$ $0.7 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 3.1.3 UV-Vis und Fluoreszenzdaten der Verbindungen **4**, **8** und **9**

3.1.4 Dynamische fs-Absorptions-Spektroskopische Untersuchungen von 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **4**

Das Bisaldehyd-Derivat **4** scheint als sehr stabiles Modellsystem geeignet zu sein, um mittels ultraschneller Spektroskopie im fs-Bereich gezielte Aussagen zur Ringschlußdynamik, sowie zur Dynamik der Ringöffnungsreaktion erhalten zu können. Herr *Dr. Jan Ern* und Frau *Prof. Carola Krysch* ist es in ihren Arbeiten ^[16,17,18,19,150,151,152] zur fs-Spektroskopie gelungen, an **4** und an weiteren ausgewählten Photosystemen dieser Arbeit entscheidende Aspekte der Reaktionskinetik zu messen und aufzuklären. Eine detaillierte Einführung zur



fs-Spektroskopie und Darlegung der erhaltenen Ergebnisse mit einem Vergleich von semiempirisch ermittelten Daten aus quantenchemischen Rechnungen, die zu einem abgeschlossenen und konsistenten Reaktionsmodell führen, folgen detailliert in Kapitel 4.

Abbildung 3.6 Absorptionsspektren von **4** (open form (durchgezogene Linie) und closed form (unterbrochene Linie))

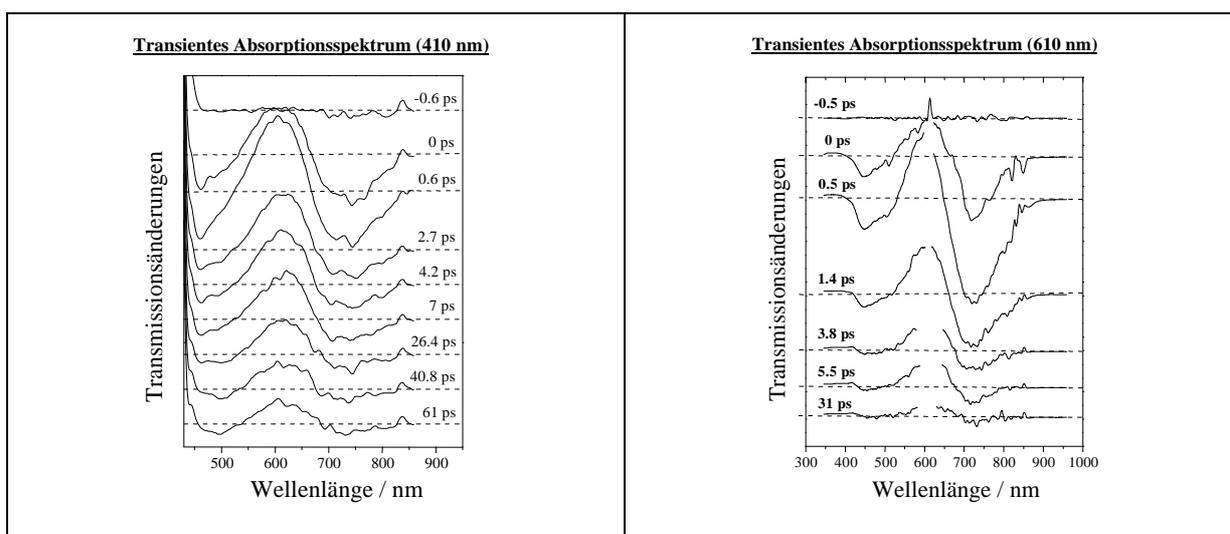


Abbildung 3.7 Zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren im Bereich von: a. Links: Verzögerungszeiten im Bereich von t_D - 0.6 ps bis +61 ps (Anregung 410 nm) und b. Rechts: t_D zwischen - 0.5 ps and +31 ps (Anregung 610 nm)

3.2 Polyen- und Carotinoid-Photosysteme

(„*Pentadienyl-BMTFP*“, „*CHO/PhBu-BMTFP*“, „*PhBu-BMTFP*“, „*C₁₅-b-Apo-BMTFP*“, „*CHO/C₁₅-b-Apo-BMTFP*“, „*C₂₀-b-Apo-BMTFP*“ und „*CHO/C₁₅-b-Apo-BMTFP*“)

3.2.1 Synthesen von 1,2-Bis-(2-methyl-5-(penta-1,3-dienyl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 15, 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(4-phenylbuta-1,3--dienyl)thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 17, 1,2-Bis-(2-methyl-5-(4-phenylbuta-1,3-dienyl)thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 18, 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(4-methyl-6-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-enyl)hexa-1,3,5-trienyl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 21, 1,2-Bis-(2-methyl-5-(4-methyl-6-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-enyl)hexa-1,3,5-trienyl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 22, 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(5-(4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl)-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten 23 und 1,2-Bis-(5-(4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl)-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten 24

Die Synthese der Polyenyl- und Carotinoid-Derivate erfolgt in einer schonenden Variante der klassischen *Wittig-Reaktion* des Bisaldehydes **4** mit den entsprechenden Triphenylphosphoniumsalzen **14**, **16**, **19** und **20** nach der sogenannten *Buddrus-Variante* ^[140] in 1,2-Epoxybutan als Lösungsmittel und als intermediär wirkende Base. 1,2-Epoxybutan dient hierbei intermediär als sehr milde Base zur Dehydrohalogenierung von aciden Phosphoniumhalogeniden. Das quartäre Phosphoniumhalogenid als Wittigreagenz, welches in der α -Position zum Phosphoratom mindestens ein acides Wasserstoffatom enthält, reagiert mit dem Epoxid in einer einfachen Gleichgewichtsreaktion unter Ausbildung des nun geöffneten Halogenbutanolates, welches als Base die abschließende Wittig-Olefinierung über die Phosphoryliden-Zwischenstufe und das entsprechende 4-Ring-bildende zyklische 1,2-Oxaphosphetan zu Ende bringt. Durch die stöchiometrische Variation der Edukte lassen sich gezielt sowohl monosubstituierte als auch disubstituierte Produkte erhalten. In den folgenden Abbildungen wird die Synthese der einzelnen Polyen- (Abb. 3.8) und Carotinoid-Komponenten (Abb. 3.10) detailliert beschrieben und schematisch dargestellt. Die Synthese der Polyen-Verbindungen **15** („*Pentadienyl-BMTFP*“), **17** („*CHO/PhBu-BMTFP*“) und **18** („*PhBu-BMTFP*“) erfolgt auf der dargestellten Wittig-Route in der Buddrus-Variante in guten Ausbeuten in der Größenordnung um 50% bis 80% d.Th. für die disubstituierten Verbindungen **15** und **18**.

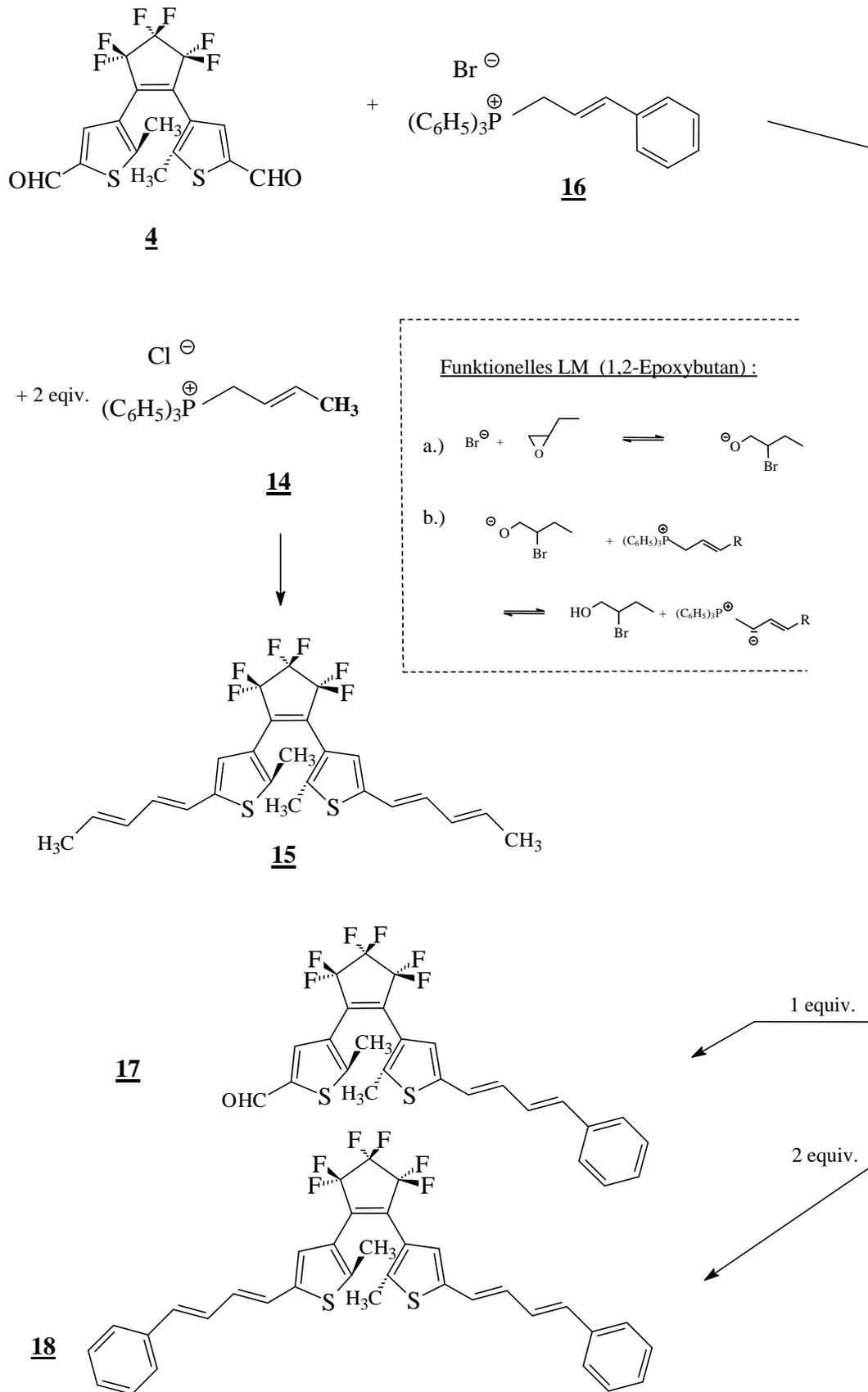


Abbildung 3.8 Schematisches Syntheschema für die Polyen-Photosysteme **15**, **17** und **18**; Insertierung: Schematische Darstellung der Gleichgewichtsreaktion des 1,2-Epoxybutans

Die Synthese der Verbindungen **22** („*C₁₅-b-Apo-BMTFP*“) und des, gezielt durch Variation der Stöchiometrie im Verhältnis 1:1 (Aldehyd : Phosphoniumsalz) erhältlichen **21** („*CHO/C₁₅-b-Apo-BMTFP*“), erfolgt durch die Reaktionsführung über die Wittig-Reaktion des CHO-BMTFP **4** mit dem *C₁₅*- β -Apocarotin-triphenylphosphoniumhydrogensulfat **19** in beiden Fällen in leicht basisch reagierendem 1,2-Epoxybutan in guten bis sehr guten Ausbeuten von ca. 60-80 % der theoretischen Ausbeute.

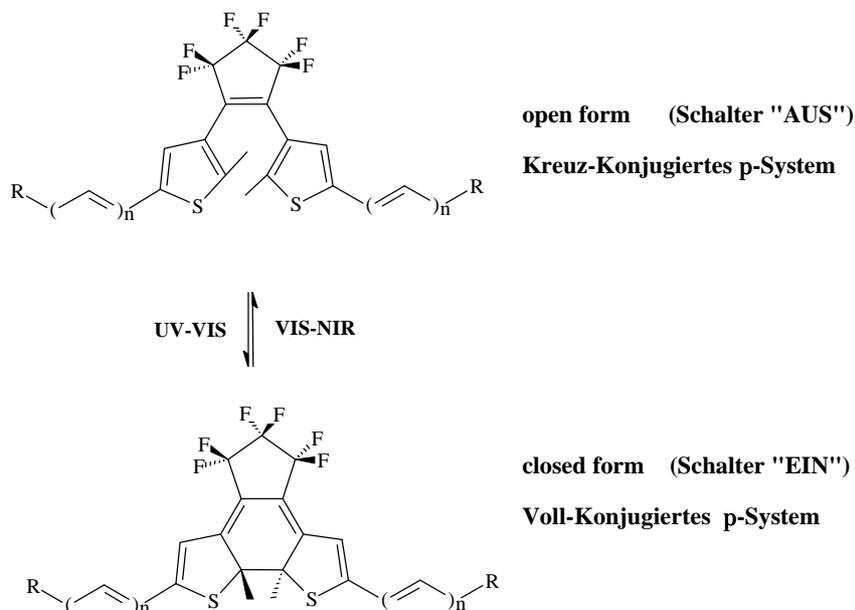
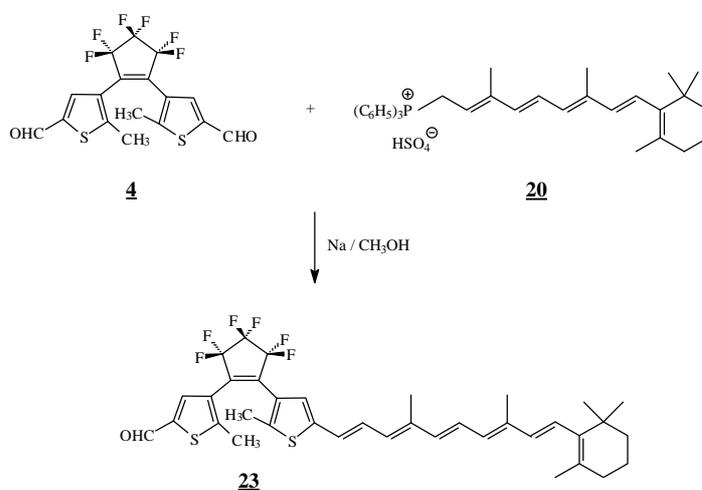
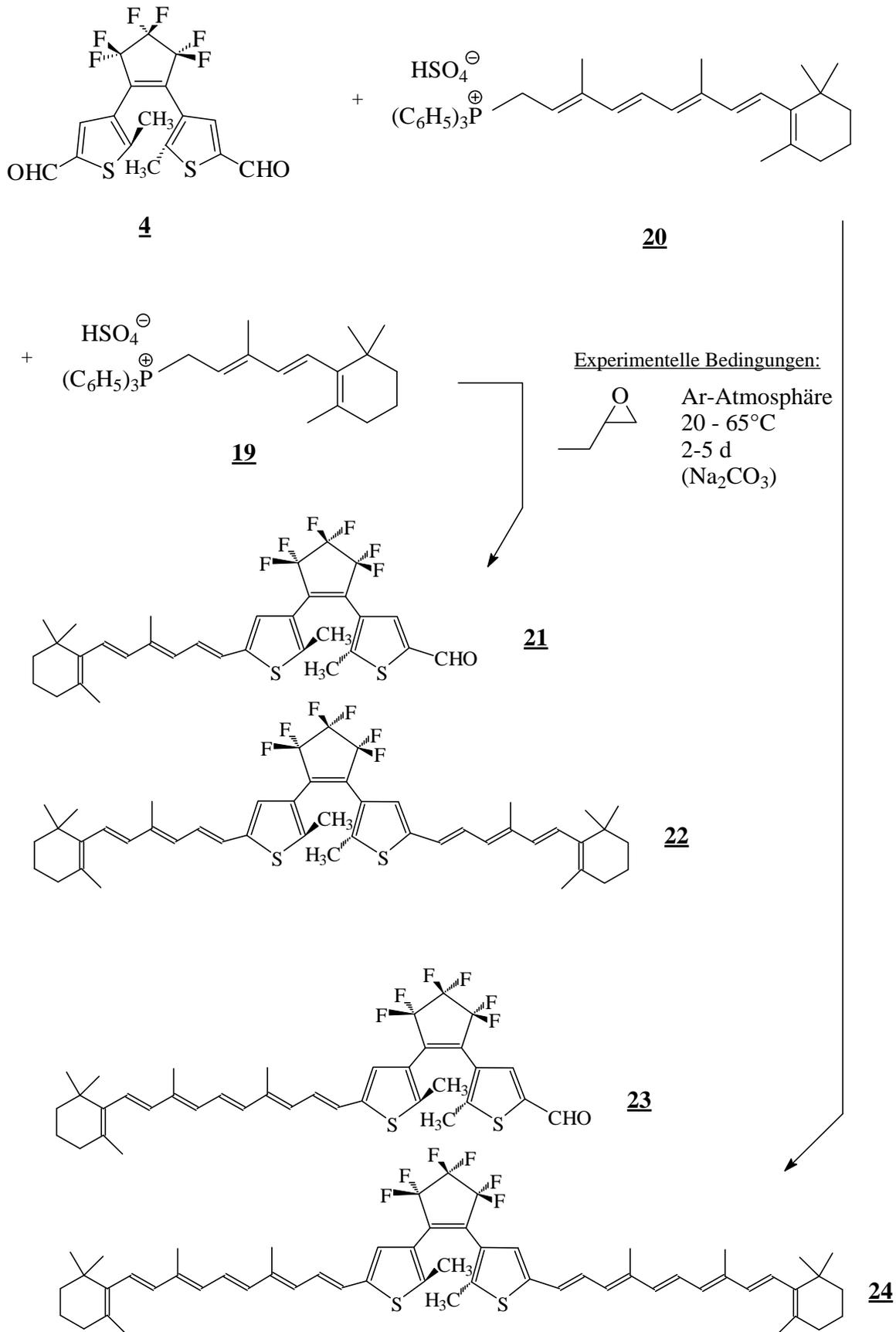


Abbildung 3.9 Schematische Darstellung der Polyen- und Carotinoid-Photosysteme

Die analoge Synthese des um fünf C-Atome verlängerten *C₂₀*-Carotinoid-Derivates **24** („*C₂₀-b-Apo-BMTFP*“), des in dieser Arbeit höchst durchkonjugierten unidirektional photochromen Photosystems, erfolgt wiederum durch eine Wittig-Reaktion des CHO-BMTFP **4** mit dem *C₂₀*- β -Apocarotin-triphenylphosphoniumhydrogensulfat-Salz **20** in 1,2-Epoxybutan in nur recht mäßigen Ausbeuten um ca. 25 % der Theorie. Der unsymmetrische Monoaldehyd **23** („*CHO/C₂₀-b-Apo-BMTFP*“) wird in einer Wittig-analogen Umsetzung mit Natriummethanolat als Base (anstatt 1,2-Epoxybutan) in besseren Ausbeuten erhalten als nach der hier sonst üblichen Buddrus-Variante:





Versuche 13 - 16

Abbildung 3.10 Syntheschema der Carotinoid-Photosysteme **21**, **22**, **23** und **24**

3.2.1 ^1H -NMR und ^{19}F -NMR-Spektroskopische Untersuchungen am Beispiel von 1,2-Bis-(2-methyl-5-(4-methyl-6-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-enyl)-hexa-1,3,5-trienyl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 22

Die nachfolgende Abbildung soll einen exemplarischen Ausschnitt aus den auftretenden Kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen an dieser Gruppe von Photosystemen zeigen. Hier ist das ^1H -NMR-Spektrum des Photosystems 22 als gut zugängliches Modellsystem ausgewählt worden. Anhand dieses Spektrums kann man die allgemeinen NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Substanzklasse der Polyen- bzw. Carotinoid-BMTPF-Photosysteme sehr gut charakterisieren. Die Ergebnisse sind zusammenfassend in Tabelle 3.2.1 dargestellt.

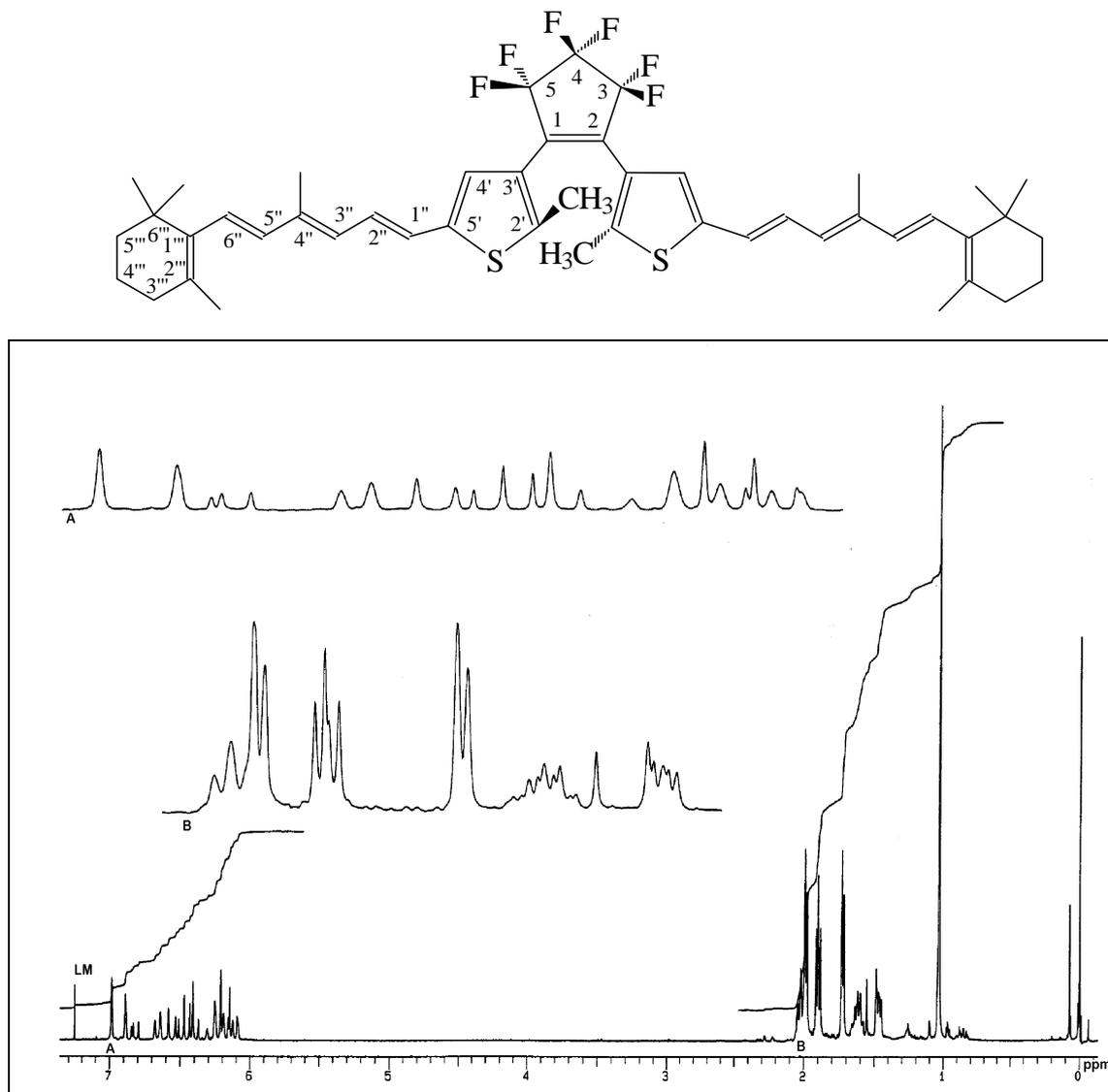


Abbildung 3.11 $^1\text{H}_{300\text{MHz}}$ -NMR-Spektrum des C_{15} -*b*-Apo-BMTPF 22 (TMS/ CDCl_3); oben: Indizierung

Einer genauen spektroskopischen Untersuchung und Zuordnung der einzelnen Signallagen zufolge erhält man das nachfolgende abschließende Gesamtbild zur Charakterisierung dieser Verbindung:

Verschiebung d (ppm)	Spin- System / Multiplizi- tät	Protonen- Intensität	Kopplungs- konstante J [Hz]	Zuordnung
1.03	s	12 H		CH ₃ -Gruppe an C-6''''
1.47	dt	4 H	³ J _{4''',5'''} = 6.0	H-5''''
1.62	m	4 H		H-4''''
1.73	s	6 H		CH ₃ -Gruppe an C-2''''
1.90	m	6 H		CH ₃ -Gruppe an C-2'
1.99	s	6 H		CH ₃ -Gruppe an C-4''
2.03	m	4 H		H-3''''
6.15	ABX X-Teil	2 H	³ J _{2''',3''} = 11.3	H-3''
6.18	d	2 H	³ J _{5''',6''} = 18.0	H-5''
6.28	d	2 H	³ J _{5''',6''} ≈ 17 nicht aufgelöst	H-6''
6.40 - 6.64	ABX AB-Teil	4 H	nicht aufgelöst	H-1''',H-2''
6.88 6.99	s s	2 H		H-4'
<i>19-F_{188MHz} - NMR</i>	<i>open form</i>			
-110.53	m	4 F		F-3, F-5
-132.29	m	2 F		F-4
<i>19-F_{188MHz} - NMR</i>	<i>closed form</i>			
-113.07	m	4 F		F-3, F-5
-133.47	m	2 F		F-4

Tabelle 3.2.1 NMR-Spektroskopische Daten von 22 (¹H-NMR: 300MHz, TMS, CDCl₃; ¹⁹F-NMR: 188 MHz, CFCl₃, CDCl₃)

Alle weiteren untersuchten Photosysteme **15**, **17**, **18**, **21**, **23** und **24** mit deren detaillierter Auflistung der NMR-spektroskopischen Betrachtung sind komplett im nachfolgenden Experimentalteil (→ Kapitel 6) aufgeführt.

3.2.3 Stationäre UV-Vis Spektroskopische Untersuchungen von 1,2-Bis-(2-methyl-5-(penta-1,3-dienyl)-thien-3-yl)hexafluorcyclopenten **15, 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(4-phenylbuta-1,3-dienyl)thien-3-yl)hexafluorcyclopenten **17**, 1,2-Bis-(2-methyl-5-(4-phenylbuta-1,3-dienyl)thien-3-yl)hexafluorcyclopenten **18**, 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(4-methyl-6-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-enyl)hexa-1,3,5-trienyl)-thien-3-yl)hexafluorcyclopenten **21**, 1,2-Bis-(2-methyl-5-(4-methyl-6-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-enyl)-hexa-1,3,5-trien-yl)-thien-3-yl)hexafluorcyclopenten **22**, 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(5-(4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl)-methylthien-3-yl)hexafluorcyclopenten **23** und 1,2-Bis-(5-(4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl)-methylthien-3-yl)hexafluorcyclopenten **24****

Die gezielte und systematische Untersuchung der Substituenteneffekte, die durch eine gut überlegte Einführung von langkettigen, mit dem π -Elektronensystem des zentralen Bisthierylgrundkörpers in direkter oder indirekter Konjugation stehender Substituenten auftreten, ist eine sehr interessante Aufgabenstellung. Entscheidend ist eine Bewertung der Ergebnisse für eine weitreichende Aussage bezüglich deren Einsatzfähigkeit in potentiellen technischen Anwendungen als molekulare Drähte oder als molekulare Leitungsträger.

Als zwei mögliche Ansatzpunkte für die Reaktivitätsuntersuchungen sind zum einen durch oligomere und polymere Thienylsubstituenten verknüpfte Photochromophore denkbar, diese Richtung wurde recht früh von Irie ^[113-116] erfolgreich untersucht. In dieser Arbeit wird andererseits die ergänzende Richtung der offenkettigen, ungesättigten und gleichzeitig voll durchkonjugierten Kohlenwasserstoffverbindungen eingeschlagen.

Diese unter Umständen leitfähigen, stäbchenförmigen Moleküle sind als Modellsysteme für potentielle *Molekulare Drähte* reizvoll. Da die effektivsten und stabilsten offenkettigen durchkonjugierten Verbindungen in der Substanzklasse der Carotinoide vertreten sind, wurde hier mit Erfolg versucht neuartige Photosysteme mit aktivem zentralem Photochro-

mophor und peripherem, polyenischem bzw. carotinoid-ähnlichen Charakter zu synthetisieren. Die Substanzklasse der *Carotinoide* ist in der Natur weitverbreitet und übernimmt eine Vielzahl von wichtigen zellbiologischen Funktionen. Besonders interessant sind unter anderem in diesem Zusammenhang ihre Fähigkeiten zur Energiespeicherung und Energieweiterleitung.

So sind Carotinoide ein wichtiger Bestandteil der Lichtsammelantennen und agieren als Energietransfervermittler in zahlreichen komplex strukturierten Lichtsammelapparaten der pflanzlichen Zellen. In den Chloroplasten dienen sie auch als aktiver Zellschutz des Chlorophylls mit antioxidativer und quenchreaktiver Wirkung gegenüber energiereichen Zwischenstufen, wie zum Beispiel die angeregten Triplett-Zwischenzustände, Singulett-Sauerstoff-Spezies, etc. Durch die Einführung der Polyen- bzw. Carotinoidsubstituenten in das Photosystem entsteht in sehr einfacher Weise eine bathochrome Verschiebung der Absorptionskurven der jeweiligen BMTFP-Hauptchromophorbanden.

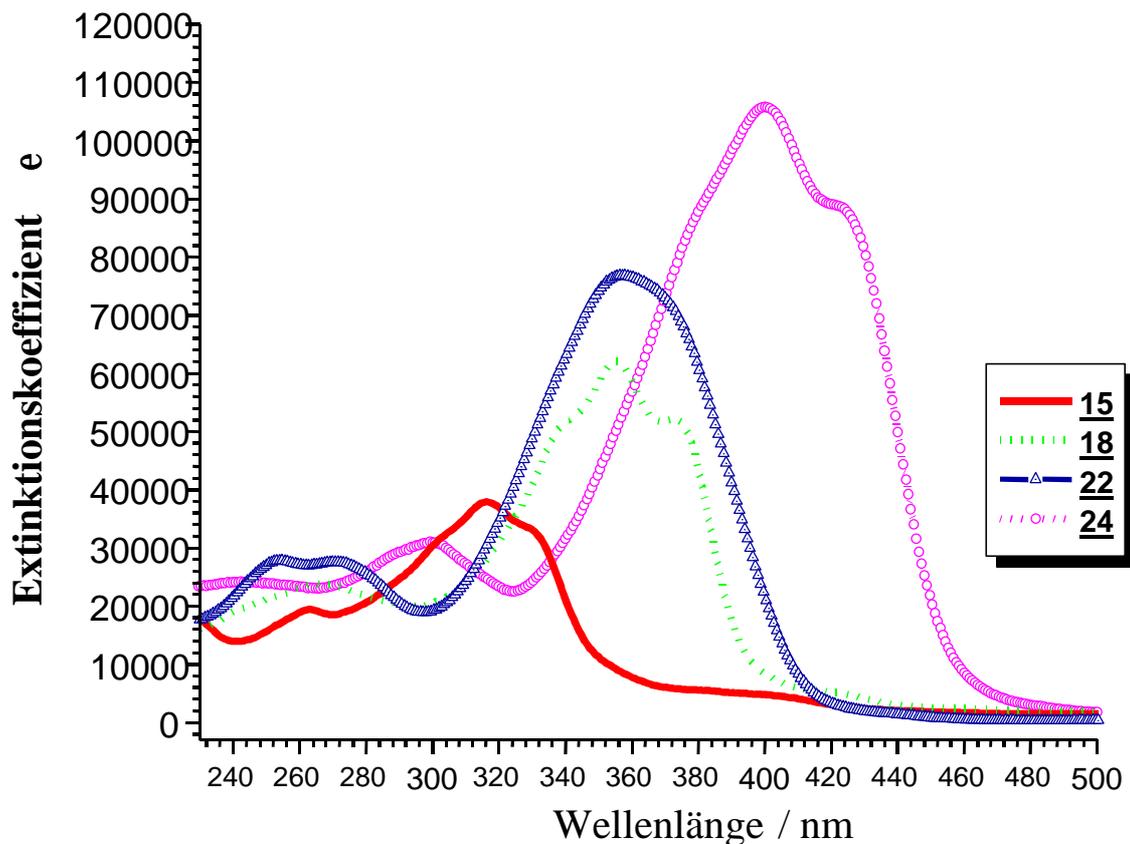


Abbildung 3.12 Vergleich der UV-VIS-Extinktionskoeffizienten der geöffneten Isomere (open forms) der Polyen- bzw. Carotinoid-BMTFP Photosysteme 15, 18, 22 und 24

Wie bereits am Beispiel des CHO-BMTFP **4** ersichtlich geworden ist, sollte eine Einführung eines noch weitergehend durchkonjugierten Photosystems zu einer langwelligen Verschiebung des Absorptionsmaximums der geschlossenen Photoform führen. Dies bietet in eleganter Weise die Möglichkeit die Moleküleigenschaften in weiteren Optimierungsprozessen den Anforderungen an eine Absorptionsfähigkeit des Photosystems im Bereich der technisch günstig darstellbaren VIS-NIR-Lasersysteme mit einer Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich anzupassen.

Die Änderungen der elektronischen Struktur der einzelnen UV-Vis-Spektren, die aus der Ringschlußreaktion und der Ringöffnungsreaktion resultieren, sind in den nachfolgenden Abbildungen der jeweiligen zeitlich dynamisch aufgenommenen qualitativen UV-VIS-Spektren der einzelnen untersuchten Photosysteme in der zeitlichen Entwicklung der Spektren nach Bestrahlung mit UV-Licht (254 nm / 366 nm; Ringschlußreaktion) oder breitbandigem sichtbarem Licht (>530 nm; Ringöffnungsreaktion) ersichtlich.

Die Ringschlußreaktion erlaubt eine effiziente Delokalisation der Energie des π -Elektronensystems und führt zur Ausbildung einer starken breitbandigen Absorptionsbande im sichtbaren Wellenlängenbereich. Die umkehrende Ringöffnungsreaktion erhöht wiederum die Energie des S_0 - S_2 Überganges[♦] und führt somit zum Anstieg der Absorptionsbande im ultravioletten Wellenlängenbereich.

[♦] Der eigentliche S_0 - S_1 Übergang ist hier ein „verbotener“ Übergang in Polyensystemen mit vorliegender C_{2h} -Symmetrie, so daß der S_0 - S_2 Übergang zum niedrigst liegenden erlaubten HOMO-LUMO-Übergang wird.

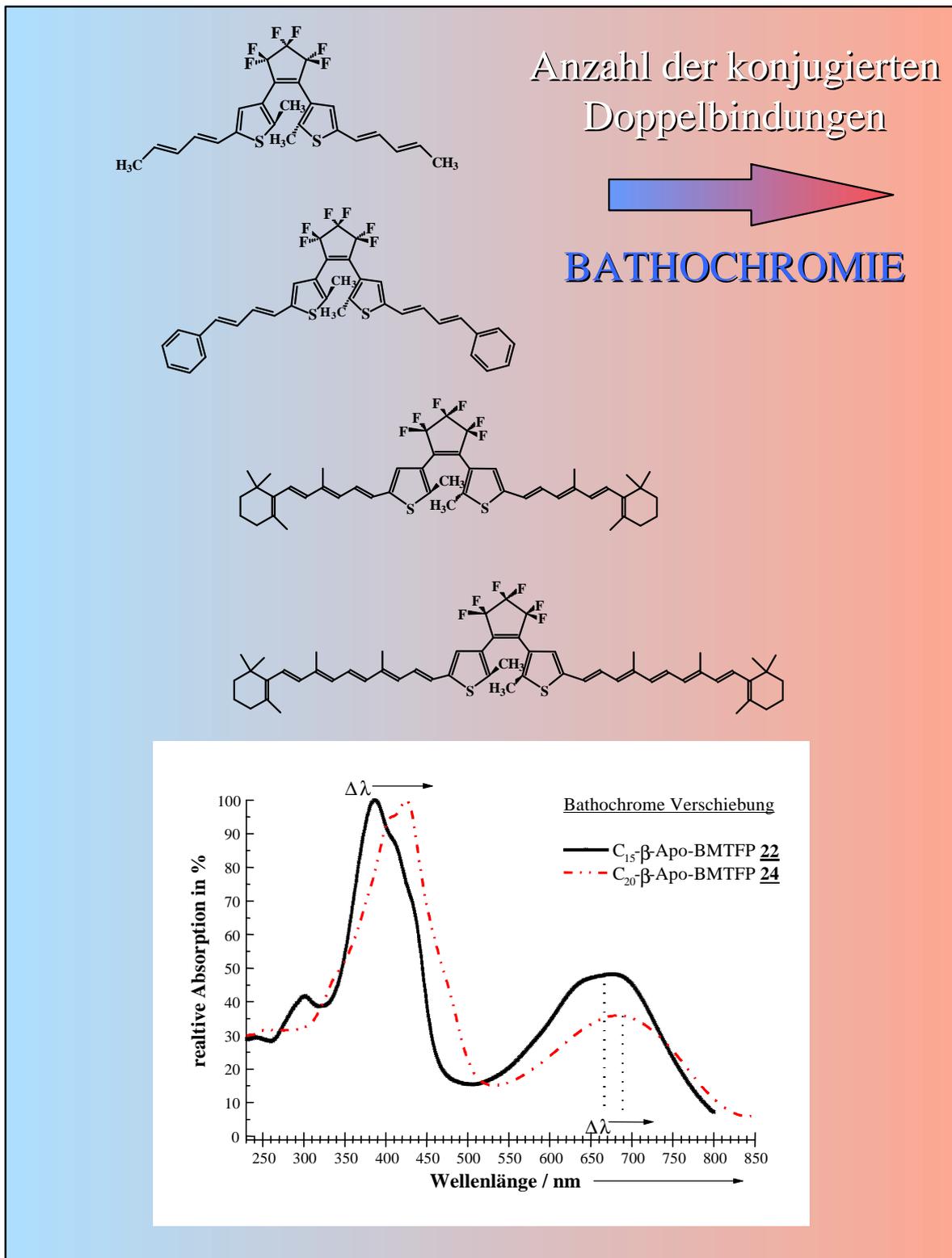


Abbildung 3.13 Schematische Darstellung der bathochromen Farbvertiefung in der Gangfolge der Polyen- und Carotinoid-BMTPF-Photosysteme; unten: Darstellung der bathochromen Verschiebung der langwelligsten Absorption der geschlossenen Isomere (closed forms) durch Einführung einer Polyenkettverlängerung in den disubstituierten BMTPF-Carotinoiden 22 und 24

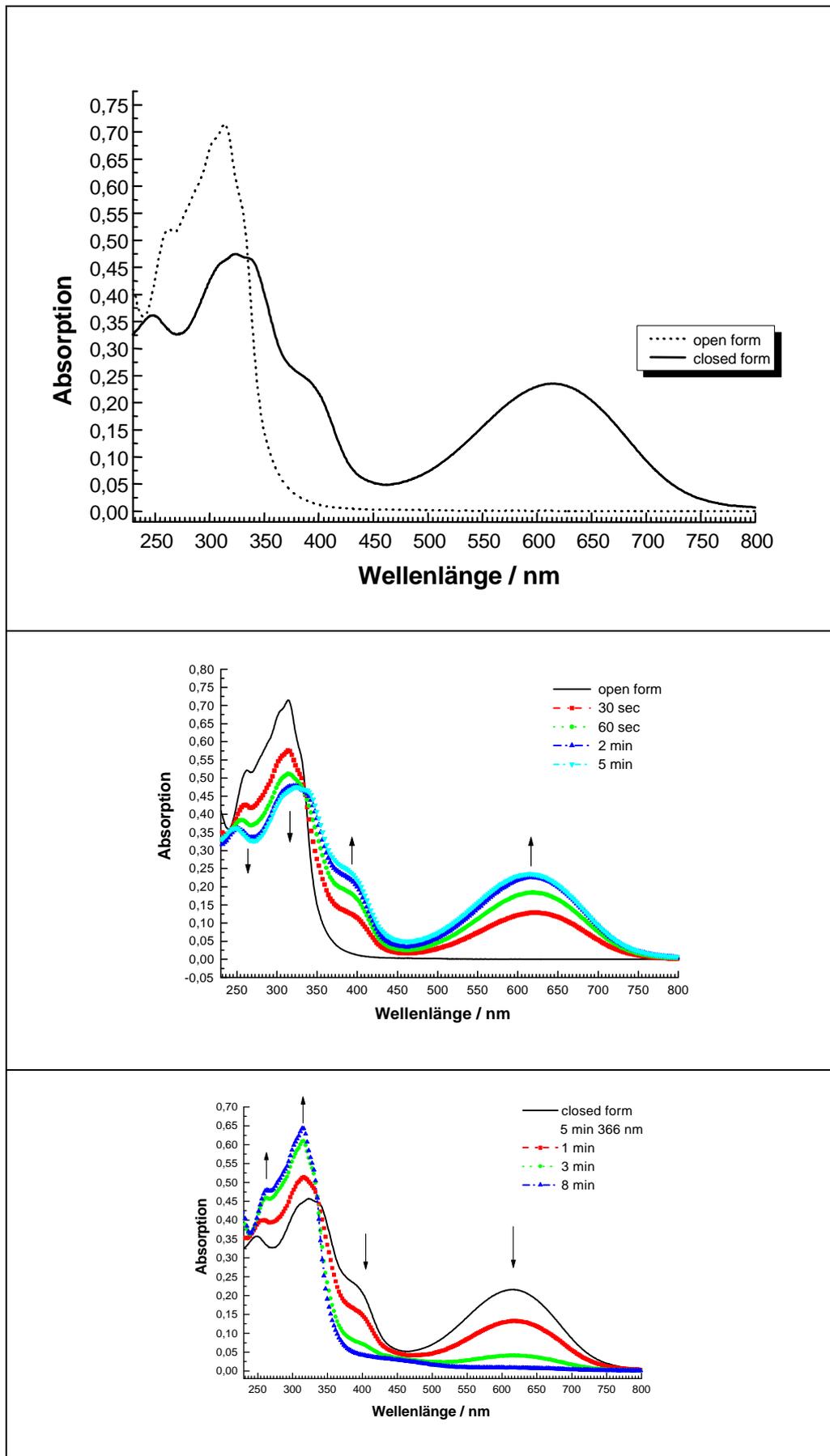


Abbildung 3.14 Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion (links) und der Ringöffnungsreaktion (rechts) am Beispiel des Photosystems 15

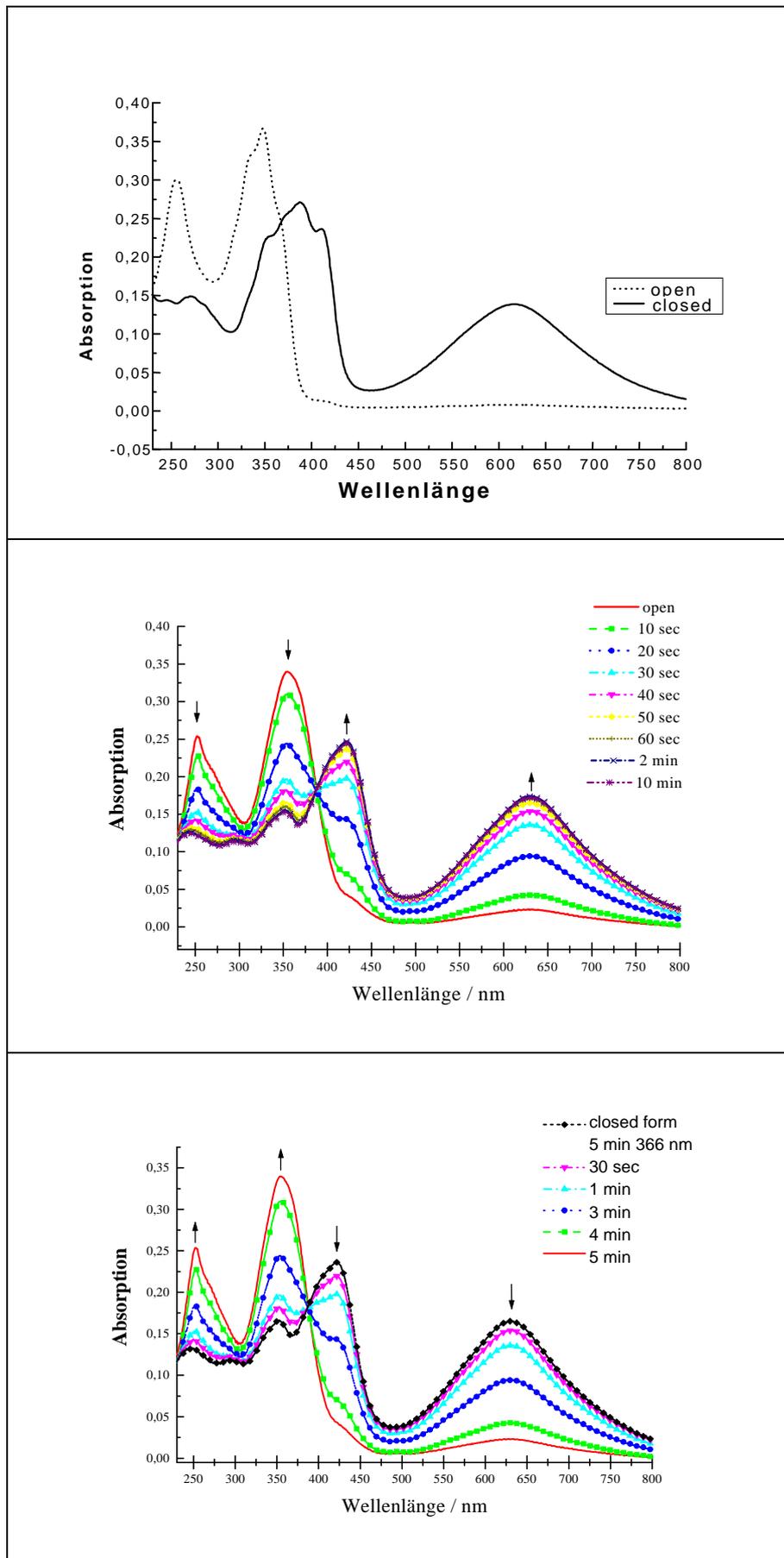


Abbildung 3.15 Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion (mitte) und der Ringöffnungsreaktion (unten) am Beispiel des Photosystems 17

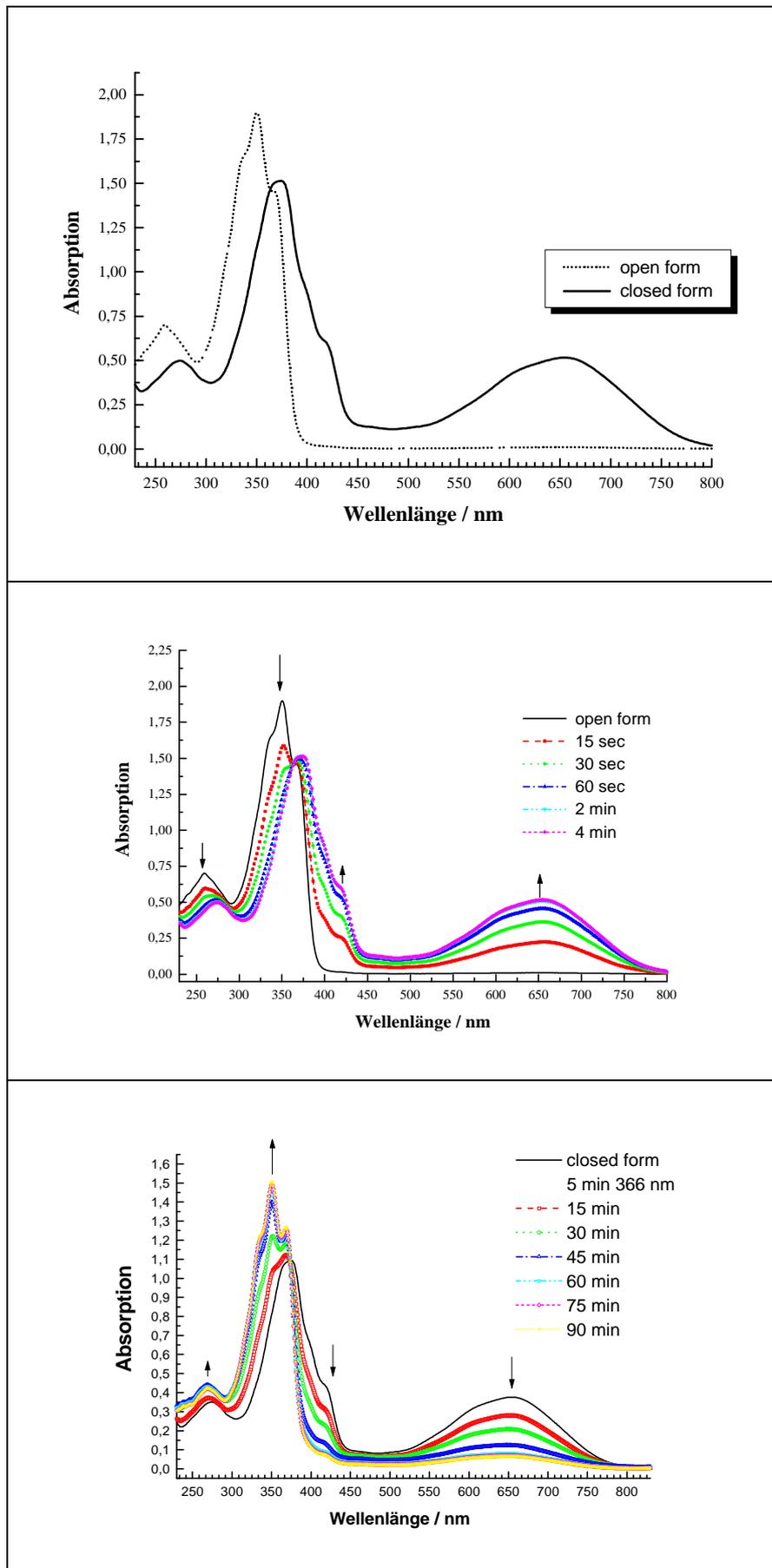


Abbildung 3.16 Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion (mitte) und der Ringöffnungsreaktion (unten) am Beispiel des Photosystems 18

Die Abbildung 3.17 zeigt im Anschluß hieran u.a. die UV-Vis-Spektren der offenen und geschlossenen Formen der kurzen BMTFP-Carotinoide **21** und **22**:

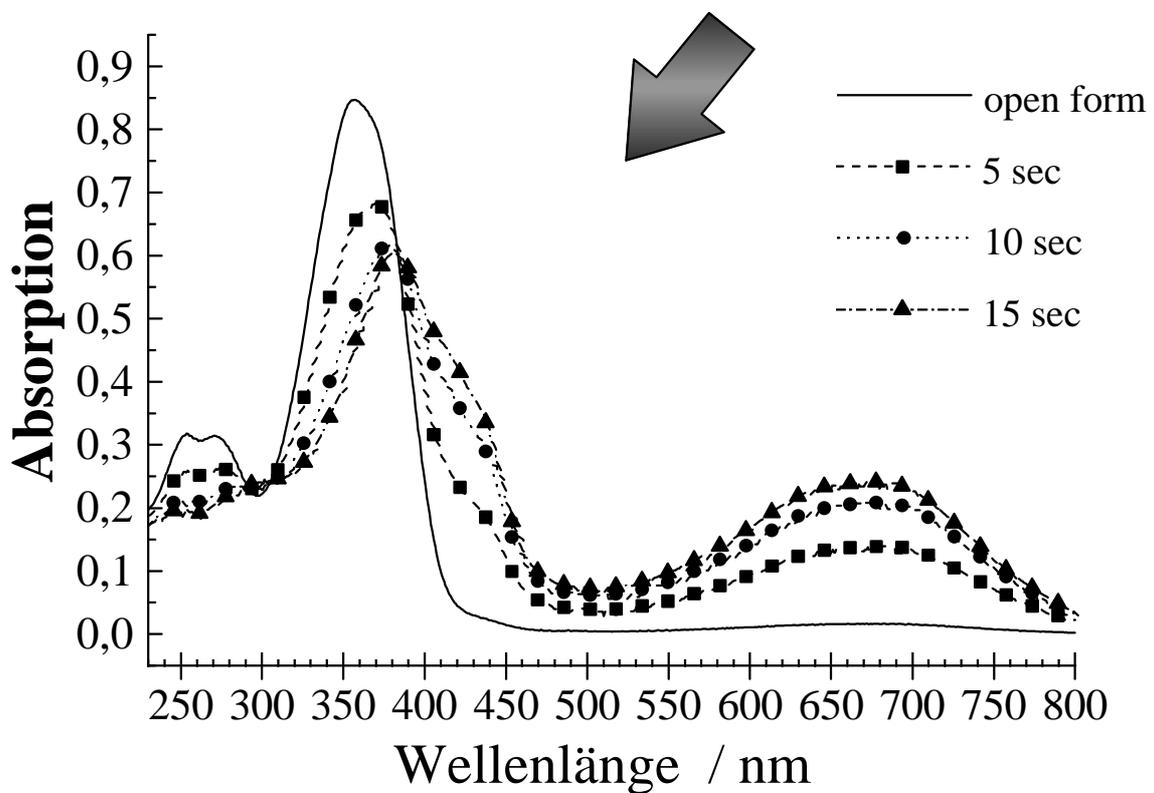
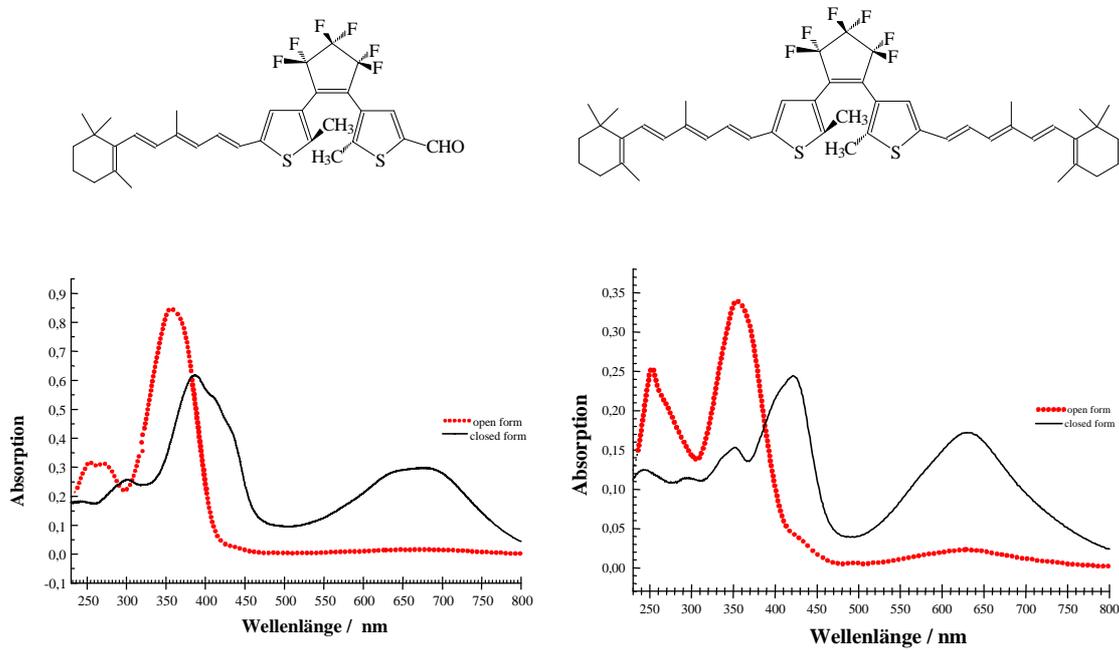


Abbildung 3.17 UV-VIS-Spektren der Carotinoid-BMTFP-Photosysteme **21** (links) und **22** (rechts); Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion (unten) am Beispiel des Photosystems **22**

Im Vergleich dazu zeigt die Abbildung 3.18 die UV-Vis-Spektren der verlängerten BMTFP-Carotinoide **23** und **24**:

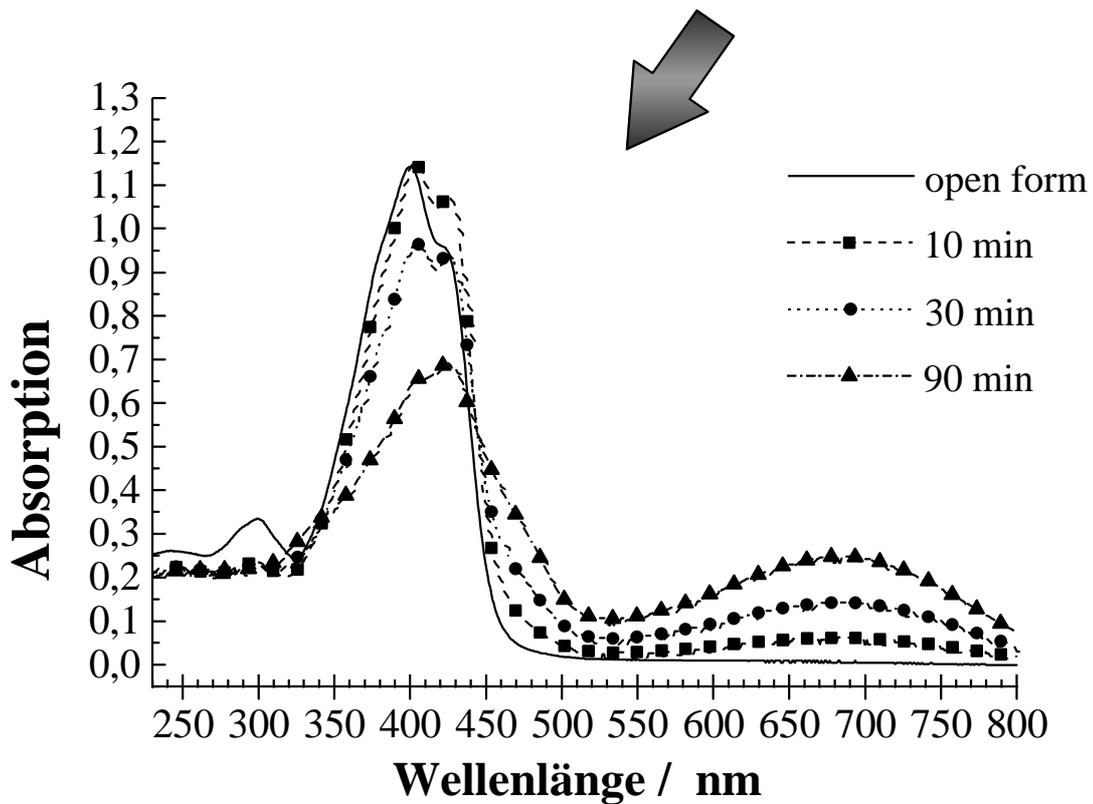
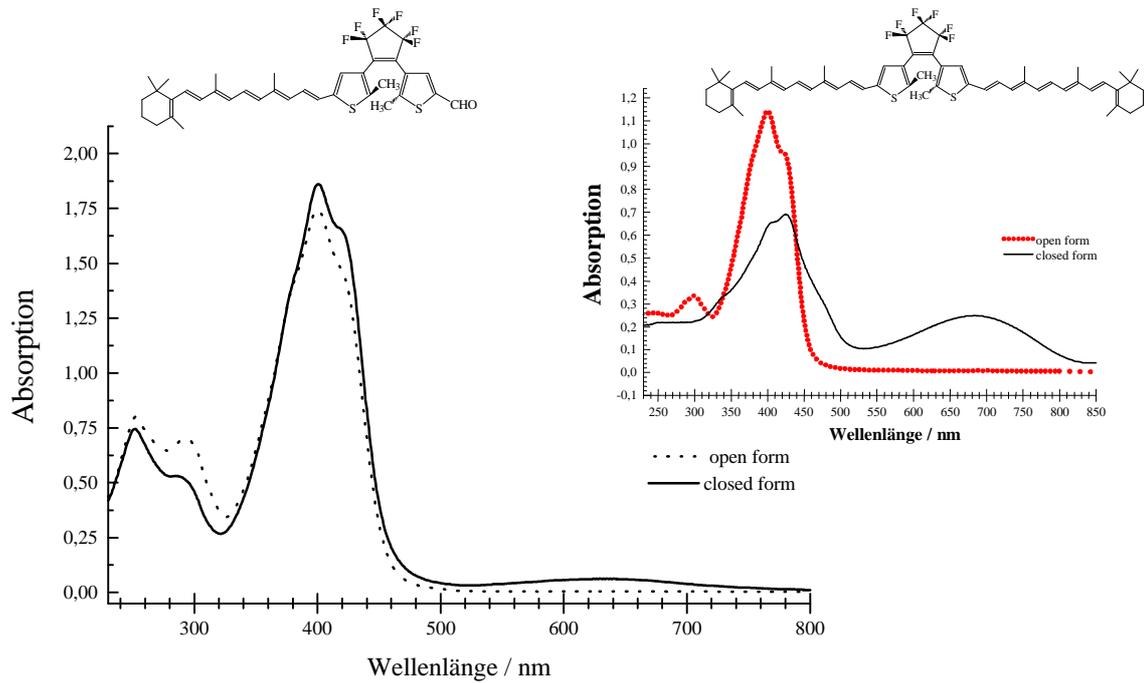


Abbildung 3.18 UV-VIS-Spektren der Carotinoid-BMTFP-Photosysteme **23** (oben links) und **24** (oben rechts); Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion (unten) am Beispiel des Photosystems **24**

Ein qualitativer Vergleich der Bestrahlungszeiten, die bei dem um vier konjugierte Doppelbindungen verlängerten Carotinoid-Derivat **24** um mehr als zwei Zehnerpotenzen zu nehmen, um mit dem Photosystem **24** den photostationären Zustand zu erreichen, zeigt anschaulich den dramatischen Effekt der Delokalisation der Anregungsenergie.

Eine detaillierte Untersuchung aller wichtigen spektroskopischen und reaktionsdynamischen Parameter wird in den Tabellen 3.2.2 und 3.2.3 zusammengefaßt.

Verbindung	LM	durchkonjugierte Doppelbindungen in der geschl. Form	I_{\max}/nm (lg e) open form	I_{\max}/nm (lg e) closed form	Dl_{\max}/nm
15	CH ₂ Cl ₂	8	315 (4.54)	626 (4.22)	311
	Cyclohexan		313	619	306
	Toluol		317 (4.70)	634 (4.20)	317
17	CH ₂ Cl ₂	6	350 (4.47)	618	268
18	CH ₂ Cl ₂	8	354 (4.90)	661 (4.43)	307
	Cyclohexan		352	657	305
	Toluol		356 (4.84)	667 (4.35)	311
21	Hexan	8	354 (4.09)	634	280
22	Hexan	12	357 (4.89)	678 (4.54)	321
23	Hexan	10	401 (4.72)	633	232
24	Hexan	16	400 (5.02)	682 (4.66)	282

Tabelle 3.2.2 UV-Vis-Daten der Photosysteme **15**, **17**, **18**, **21**, **22**, **23** und **24**

Die effiziente Delokalisation des π -Elektronensystems dieser Substituenten über den geschlossenen Dithienylethen-Schalter führt zu drastischen Einbußen der Ringöffnungsreaktionsquantenausbeuten, während die Quantenausbeute der Ringschlußreaktion u.a. zusätzlich durch sterische Effekte im Falle der besonders „sperrigen“ Carotinoid-Derivate und der damit verbundenen Behinderung der Torsionsschwingung der Thiophenringe, die an der Reaktionskoordinate beteiligt ist, vermindert wird. In der nachfolgenden Tabelle sind die Reaktionsquantenausbeuten zusammenfassend dargestellt.

Verbindung	Lösungsmittel	$F_{\text{Ringschluß}}$ (351 nm)	$F_{\text{Ringöffnung}}$ (575 nm)
<u>15</u>	Toluol	0.60	3.0×10^{-4}
<u>17</u>	CH_2Cl_2	0.70	3.6×10^{-2}
<u>18</u>	Toluol	0.71	2.8×10^{-5}
	CH_2Cl_2	0.62	3.2×10^{-5}
<u>21</u>	CH_2Cl_2	0.40	2.0×10^{-4}
<u>22</u>	CH_2Cl_2	0.34	0
<u>23</u>	CH_2Cl_2	0.19	0
<u>24</u>	CH_2Cl_2	5.3×10^{-2}	0

Tabelle 3.2.3 Quantenausbeuten der Ringöffnungs- ($F_{\text{Ringöffnung}}$) und der Ringschlußreaktion ($F_{\text{Ringschluß}}$) der Polyen-BMTPF-Derivate 15, 17, 18, 21, 22, 23 und 24 in verschiedenen Lösungsmitteln ^[100,101,148, 150]

Wie die oben angeführten, in aktinometrischen Verfahren bestimmten Reaktionsquantenausbeuten in Lösung zeigen, führen im Prinzip zwei wesentliche Faktoren zu den beobachteten Effekten:

Einerseits kann man die deutlich verkürzte Lebensdauer der angeregten Spezies in den Polyensystemen dafür verantwortlich machen. Vergleicht man die disubstituierten Carotinoid-BMTPF-Photosysteme 22 und 24 (siehe Abb. 3.17 und Abb. 3.18), so verdeutlicht die spektrale Verschiebung auch im Vergleich zu den „Core“-BMTPF 4 und 9, daß der Hauptanteil der Anregungsenergiedichte an den Polyen-Seitenketten lokalisiert sein muß und somit wesentliche Anteile der Energiedichte, die für den Ringschluß bzw. für die Ringöffnung benötigt wird von der BMTPF-Schaltereinheit, dem Dithienylethen-Bereich, abgezogen und in konkurrierenden Nebenreaktionen deaktiviert wird. Weiterhin ist bei Carotinoiden seit langem bekannt, daß die Lebensdauer des niedrigsten Singulett-Zustandes S_1 mit zunehmender Kettenlänge des Polyensystems abnimmt.^[153] Die folgende Beziehung zwischen der Reaktionsrate k [s^{-1}], und der Anzahl der π -konjugierten Doppelbindungen n , konnte anhand von empirischen Untersuchungen aufgestellt werden:

$$\log k = 0.395 n + 6.70 \quad (3-1)$$

Die Anzahl der π -konjugierten Doppelbindungen n wird im Fall der Photosysteme **22** und **24** um die Zahl Vier erhöht. Da aber die beiden vorliegenden Verbindungen im eigentlichen Sinn kreuzkonjugiert vorliegen, kann man eine effektive Erhöhung von $\Delta n = 2$ als eher der Realität entsprechenden Zahlenwert annehmen. Dem würde auch die experimentell beobachtete Abnahme der Ringschlußquantenausbeute entsprechen. Die zusätzliche Delokalisation der Energiedichte an den Seitenketten führt zu einer weiteren Abnahme, so daß dann letztendlich im Falle des verlängerten Carotinoid-BMTFP **24** eine Abnahme der Reaktionsquantenausbeute um zwei Zehnerpotenzen zu beobachten ist. Das wird auch experimentell durch das Verhältnis $\phi_{313}(\mathbf{24})/\phi_{313}(\mathbf{22}) = 0.016$ bestätigt.

Es kann weiterhin angenommen werden, daß die allgemeine Photoreaktion hier im relativ langlebigen S_1 -Zustand (Lebensdauer in Carotinoiden: ca. 1–1000 ps ^[100, 153]), und nicht vom extrem kurzlebigen S_2 -Zustand (Lebensdauer in Carotinoiden: ca. 100–200 fs ^[100, 153]), startet. Dies wird durch die gemessenen Reaktionszeiten, die hier im Bereich um 1–10 ps liegen ^[9, 15] (siehe Kapitel 4), zusätzlich untermauert. Die Tatsache, daß im Rahmen der Meßungenauigkeiten die untersuchten Verbindungen nur geringe Abweichungen bei verschiedenen Meßwellenlängen aufweisen, unterstreicht diese Annahme. Der S_1 -Zustand wird also nicht direkt durch die Bestrahlung populierte, sondern wird durch eine sehr schnelle interne strahlungslose Konversion (IC) aus dem angeregten S_2 -Zustand erreicht. Im Gegensatz zu den geöffneten Isomeren sind die geschlossenen Isomere dann wiederum echte polyenische Carotinoid-Derivate mit vollständiger Durchkonjugation des π -Elektronensystems, und somit kann man eine noch effektivere Delokalisation der Energiedichte und eine stärkere strahlungslose Desaktivierung durch interne Molekülprozesse erwarten. So ist es auch kaum verwunderlich, daß die Ringöffnungsreaktion, die ohnehin durch eine Potentialbarriere gehindert abläuft, im Fall der längeren Polyenphotosysteme vollständig unterdrückt wird und nur ausschließlich strahlungslose Desaktivierungsmechanismen greifen. Die allgemeine Wirkung der Polyen- und Carotinoid-Substituenten auf die Photoreaktivität der zentralen BMTFP-Schalteinheit kann durch eine schematische Darstellung der Abhängigkeit der Reaktionsquantenausbeuten von der langwelligen Absorptionskante der einzelnen Verbindungen hervorragend wiedergegeben werden. Die derartig graphisch ermittelbaren Reaktions-Schwellwerte für die Ringöffnungs- und Ringschlußreaktion der Photoringeschlußreaktion bzw. der Ringöffnungsreaktion des BMTFP betragen somit ca. 14500 cm^{-1} bzw. 25000 cm^{-1} .

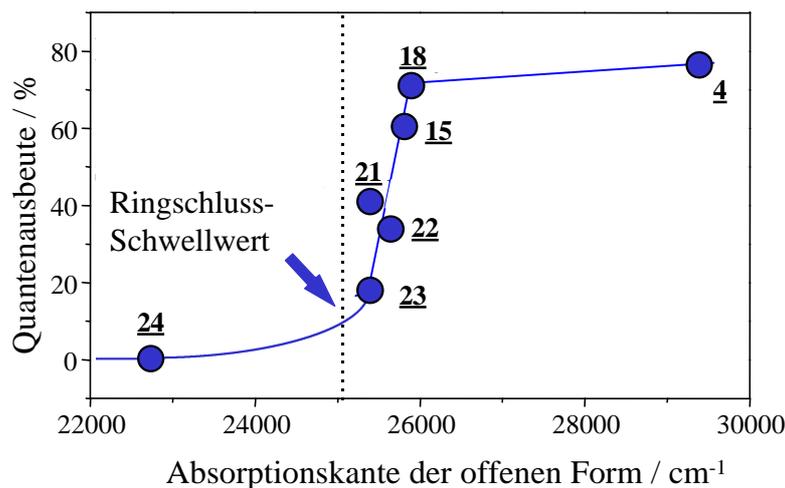


Abbildung 3.19 Quantenausbeute der Ringschlußreaktion der Polyen- bzw. Carotinoid-BMTFP-Photosysteme als Funktion der langwelligen Absorptionskante der offenen Form

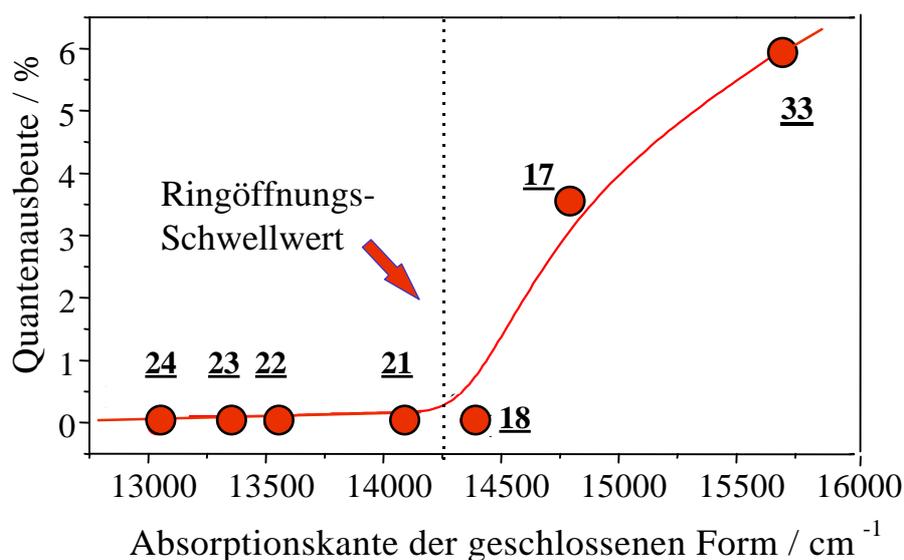


Abbildung 3.20 Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion der Polyen- bzw. Carotinoid-BMTFP-Photosysteme als Funktion der langwelligen Absorptionskante der geschlossenen Form

Diese spektroskopischen Ergebnisse zeigen, daß es für molekulare optisch schaltbare Dräh- te auf der Basis von unendlich ausgedehnten offenkettigen π -Elektronensystemen, wie sie beispielsweise in Polyenen oder Carotinoiden manifestiert sind, ein deutliches Limit existiert. Über eine bestimmte durchkonjugierte Kettenlänge hinaus wird sämtliche Anregungs-

energie in den ausladenden Seitenketten lokalisiert und sukzessive abgebaut. Eine ähnliche Tendenz ist auch in den von *Irie et al.*^[113-116] untersuchten Oligothiophen-Derivaten (siehe Abb. 3.21) auszumachen.

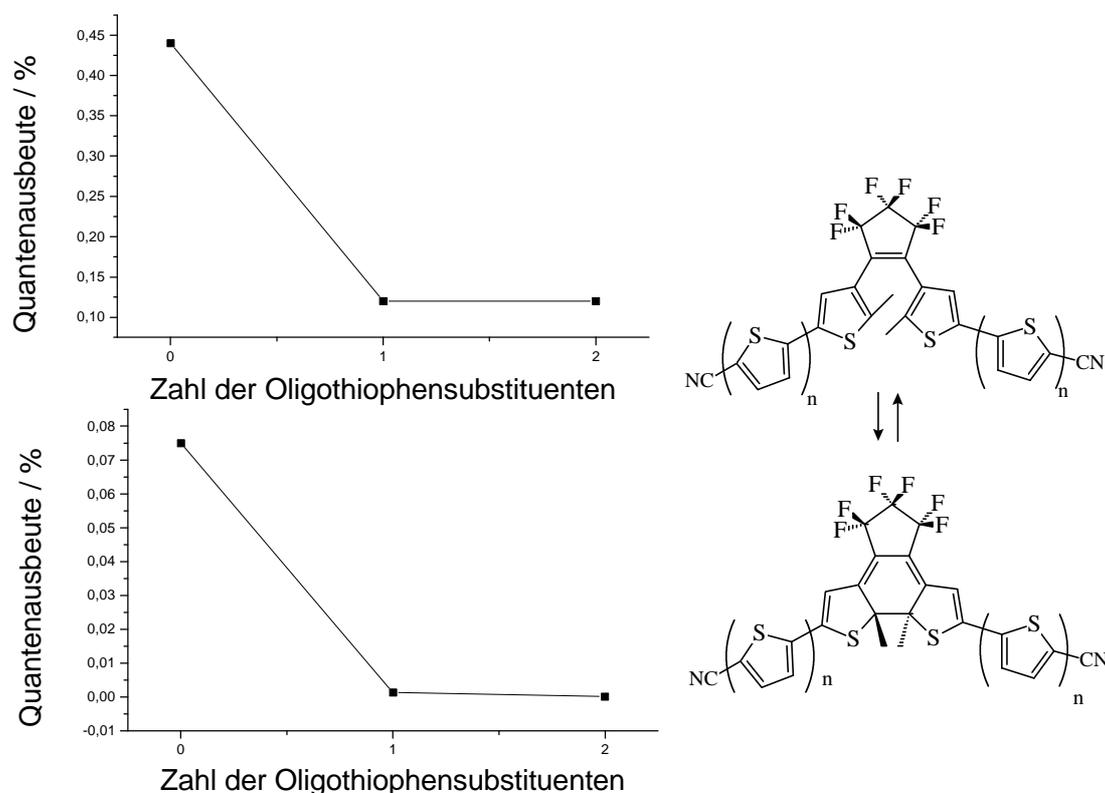
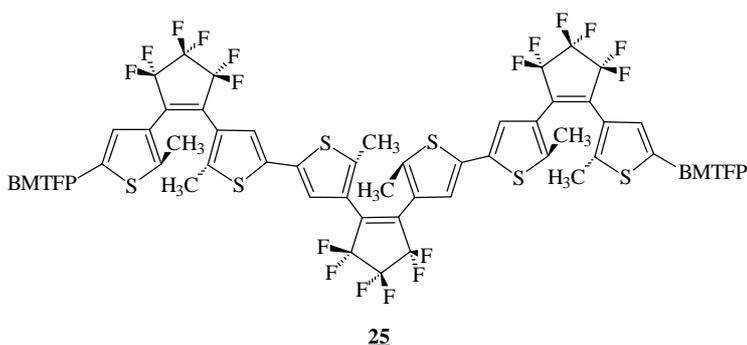


Abbildung 3.21 Quantenausbeute als Funktion der Anzahl der Oligothiophen-Substituenten in der Seitenkette (oben: Ringschlußreaktion; unten: Ringöffnungsreaktion; mit n = Anzahl der Thiophenkettenmitglieder) nach Irie^[116]

Aus diesem Grund wird auch auf die Synthese von weiteren Polyenkett überbrückten Bi- oder Poly-BMTFP-Derivaten verzichtet. Die einzige denkbare Alternative für technische Anwendungen verbleibt das erst kürzlich von *Zerbi et al.*^[120-122] entwickelte Polymer **25**, welches ausschließlich aus exakt in der antiparallelen Konformation vorgeprägten Anordnung von BMTFP-Einheiten als Monomereinheiten einer oligomeren bzw. polymeren Kette besteht. Nähere Ergebnisse stehen aber diesbezüglich derzeit noch aus.



3.3 Benzoyl-Phenyl-Ethenyl-BMTFP („*bpe*-BMTFP“)

3.3.1 Synthese von 1,2-Bis-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-1-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 27

Eine Umsetzung des Benzoylbenzyltriphenylphosphonium-Salzes 26 in 1,2-Epoxybutan als Base und LM liefert mit dem Dialdehyd 4 als Kopplungsreagenz in sehr guten Ausbeuten um ca. 76 % d.Th. das grünlich-gelb gefärbte „Benzoyl-phenyl-ethenyl-BMTFP“-Derivat 27. In der nachfolgenden Abbildung ist das Syntheschema zusammenfassend dargestellt:

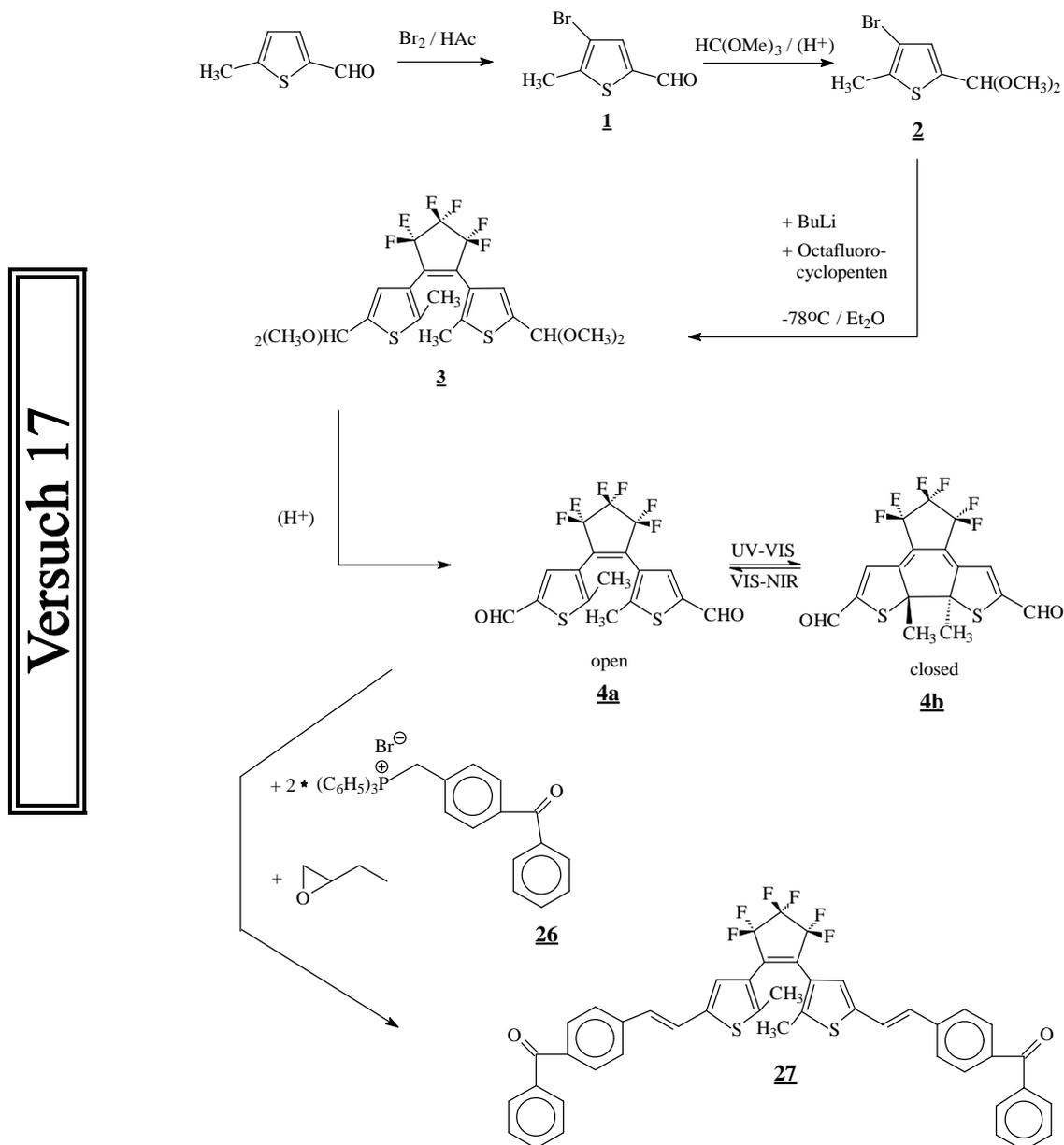


Abbildung 3.22 Syntheschema der Verbindung 27

3.3.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierungen von 1,2-Bis-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-1-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 27

Die Verbindung 27 liegt in insgesamt drei stabilen Konfigurationen bezüglich der Stellung der Substituenten in 2-Position des zentralen Thiophengerüsts vor. Dies sind die folgenden Isomere „cis-cis“, „trans-cis“ und „trans-trans“ (siehe Abb. 3.23).

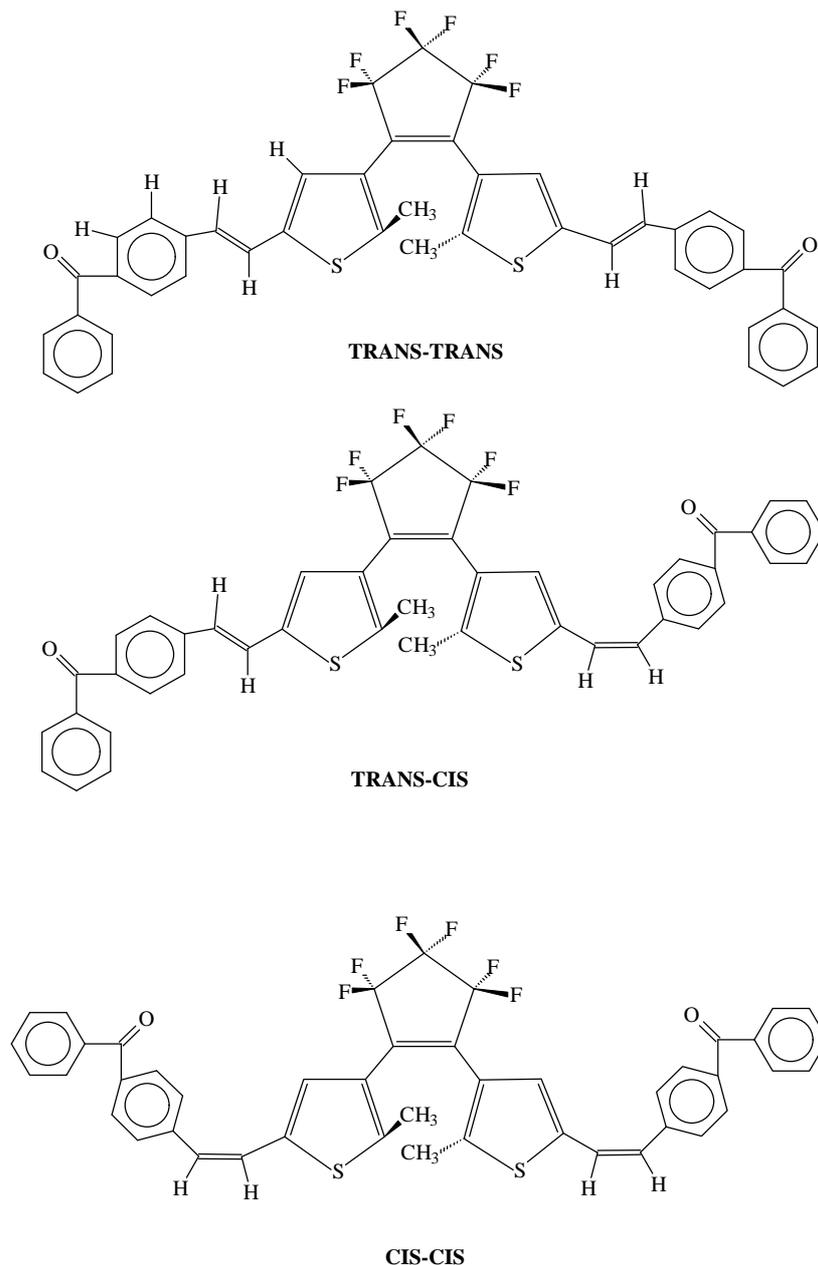


Abbildung 3.23 Schematische Darstellung der unterschiedlichen Konfigurationsisomere des BMTFP-Photosystems 27

Wie man aus ¹H-NMR-Untersuchungen abschätzen kann, liegt der Anteil der cis- und trans-verknüpften Substituenten im Verhältnis 50:50 (+/- 10 %) vor. Daraus lässt sich grob

eine statistische Verteilung der einzelnen Isomeren *trans-trans* : *trans-cis* : *cis-cis* im Verhältnis 1:2:1 abschätzen.

Nachfolgend ist ein repräsentatives ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3 / TMS) einer bestrahlten Probe von **27**, die einen etwa 28 prozentigen Anteil an geschlossenen Isomeren (closed) enthält, dargestellt :

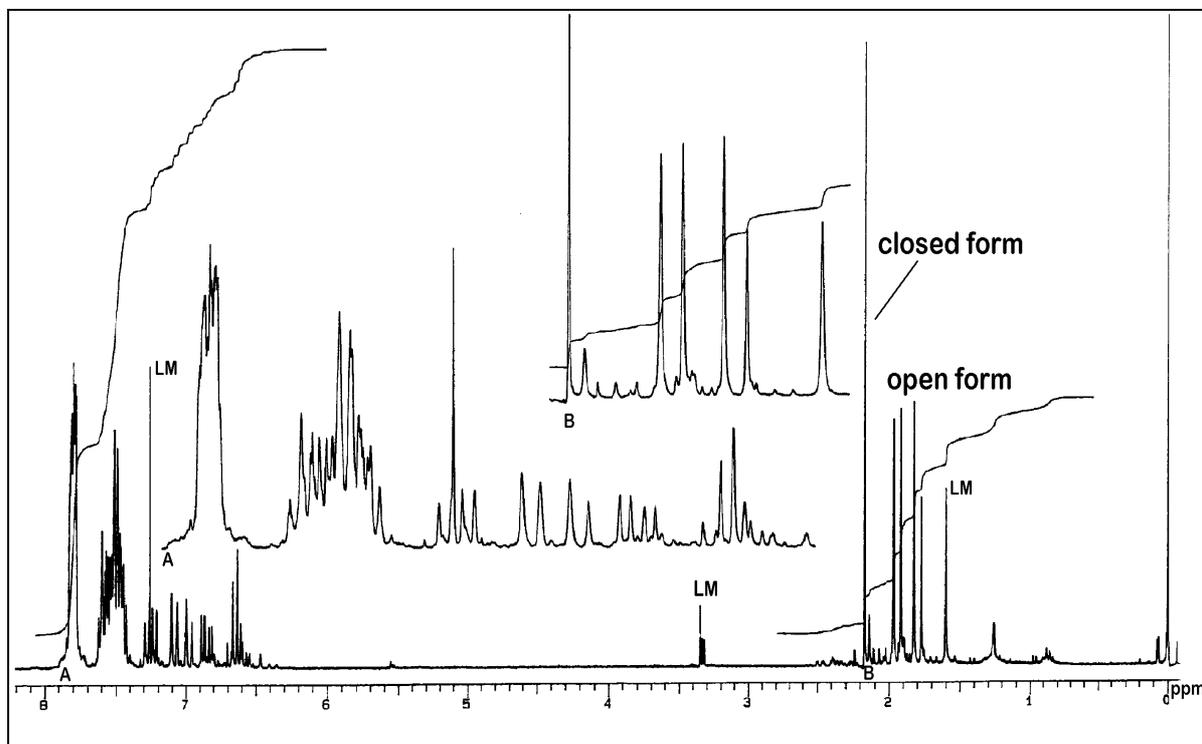


Abbildung 3.24 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) des Photosystems **27** nach 5 Minuten Bestrahlung mit 254 nm UV-Licht; Mischung der offenen und geschlossenen Isomeren (ca. 28% Anteil an geschlossenen Isomeren)

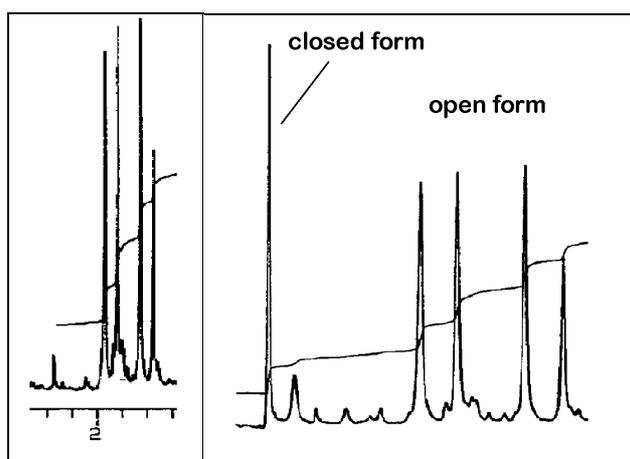
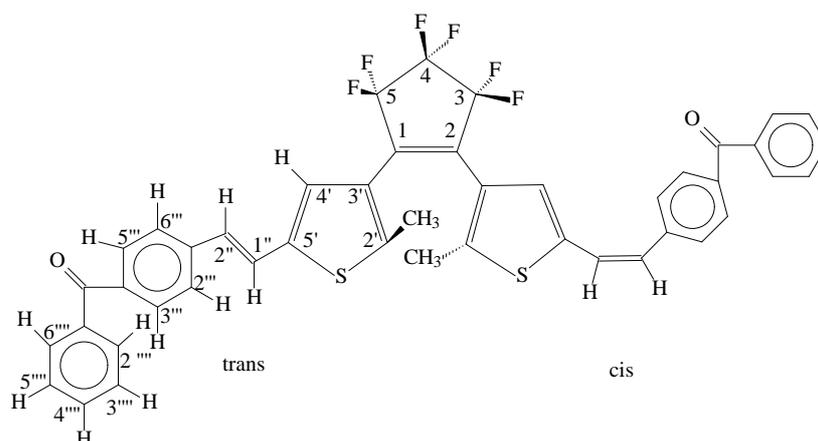


Abbildung 3.25 Vergrößerung der CH_3 -Signale aus Abb. 3.24 von *bpe*-BMTFP **27**

Insbesondere bei den Methylgruppen dieser Verbindung sind die konformativen Änderungen zwischen der offenen und der geschlossenen Form (Abb. 3.25) sehr ausgeprägt. Durch die sterisch sehr anspruchsvollen Reste in der Torsionsbewegung eingeschränkt und

in der Symmetrie gestört, erscheinen die beiden Methylgruppen in der offenen Form als getrennte Signale. Die zusätzliche Aufspaltung der Signale kommt durch die verschiedenen Konfigurationsisomere in den jeweiligen Seitenketten (siehe Abb. 3.23) zustande.

Der Ringschluß zur geschlossenen Form erzwingt eine mehr oder weniger symmetrische Umgebung der beiden Methylgruppen, so daß nun ein intensives Singulett-Signal erscheint. Es lassen sich folgende, teilweise durch Überlagerungen der Konformationsisomere („parallel – antiparallel“) und der Konfigurationsisomere („trans-trans / trans-cis / cis-cis“), nicht mehr detailliert auswertbare $^1\text{H-NMR}$ -Zuordnungen der chemischen Verschiebungen δ finden:



Verschiebung δ (ppm)	Spin-System / Multiplizität	Protonen- Intensität	Kopplungskon- stante J [Hz]	Zuordnung
1.78, 1.88, 1.92, 1.97	s verschiedene Isomere	6 H		CH ₃ -Gruppe an C-2'
6.56 - 6.70	m Isomere überlagert	2 H	$^3J_{1''2''(\text{trans})} \approx 12$	H-1''; H-2'' (trans)
6.81 - 6.89 7.21 - 7.29	m Isomere überlagert	2 H	$^3J_{1''2''(\text{cis})} = 7.2$ $^3J_{1''2''(\text{cis})} = 8.2$	H-1''; H-2'' (cis)
6.98, 7.09	d Isomere	2 H		H-4'
7.40 - 7.62	m	10 H	überlagert: nicht auswertbar	Phenyl-Protonen: H-2''''', H-3''''', H-4''''', H-5''''', H-6'''''
7.78 - 7.83	m [AB] ₂	8 H	$^3J_{2''''4''''=5''''6''''} = 4.0$ $^4J_{2''''6''''=3''''5''''} = 3.1$	Benzoyl-Protonen: H-2''''', H-3''''', H-5''''', H-6'''''

Tabelle 3.3.1 $^1\text{H-NMR}$ -Daten (300 MHz, TMS, CDCl₃) des BMTFP-Photosystems 27

Verschiebung d (ppm)	Spin-System / Multiplizität	Intensität	Kopp- lungskon- stante J [Hz]	Zuordnung
-132.24	m	2 F		<u>open form</u> F-4
-110.54	m	4 F		F-3, F-5
-135.14	m	2 F		<u>closed form</u> F-4
-112.54 bis -115.06	m	4 F		F-3, F-5

Tabelle 3.3.2 ^{19}F -NMR-Spektroskopische Daten von 27 (470 MHz, CFCl_3 , CDCl_3)

3.3.2 Stationäre UV-Vis-Untersuchungen an 1,2-Bis-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-1-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 27

Die folgende Abbildung zeigt die stationär aufgenommenen UV-VIS-Spektren der offenen und geschlossenen Form in n-Hexan:

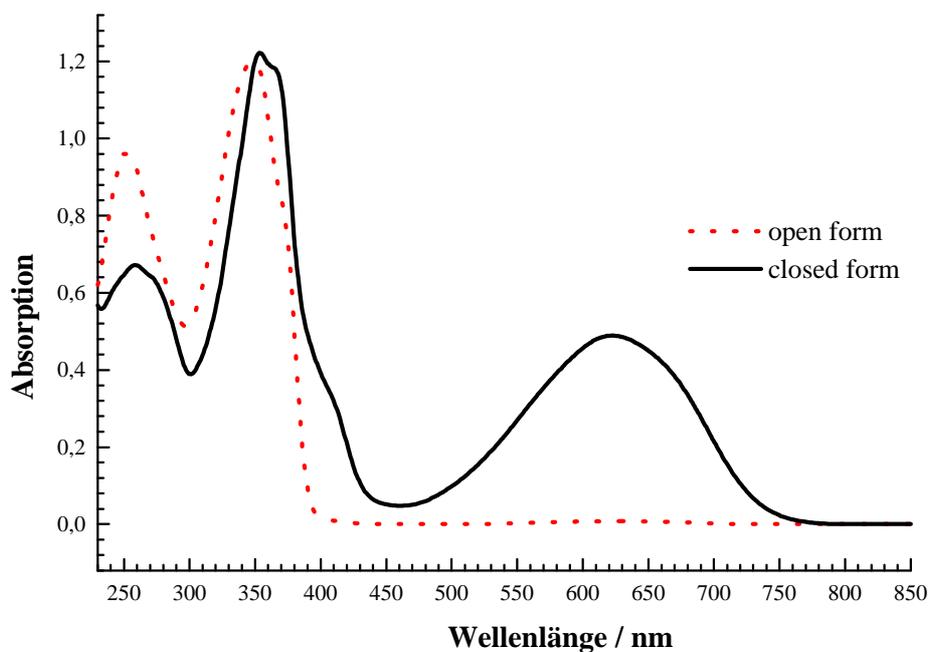


Abbildung 3.26 UV-VIS-Spektren (open/closed) von bpe-BMTFP 27 (LM: n-Hexan)

Die Absorptionsbande bei 355 nm wird dem Benzoyl-phenyl-ethenyl-Substituenten zugeordnet und ist im Falle des offenen Isomers der S_0 - S_1 -Übergang. Die S_0 - S_2 -Absorptionsbande stellt den niedrigsten $\pi\pi^*$ -Übergang des BMTFP-Kernchromophors dar. Für das geschlossene Isomer werden die Absorptionsbanden bei 620 und 410 nm den folgenden elektronischen Übergängen S_0 - S_1 und respektive S_0 - S_2 zugeschrieben. Der S_0 - S_1 -Absorptionsübergang bei 620 nm summiert das über den BMTFP-Schalter verteilte und das delokalisierte π -Elektronensystems der Substituenten.^[101] Das bedeutet, daß die spektrale Lage des S_0 - S_1 -Überganges des geschlossenen Isomers ein relatives Maß für die Kopplung zwischen dem Hauptchromophor und den Substituenten darstellt. Die beiden vorliegenden Konformationen, die photochemisch reaktive „antiparallele“ Konformation mit C_2 -Symmetrie (a-p) und die nicht-reaktive parallele Konformation in C_s Symmetrie (p), liegen in verschiedenen Verhältnissen in der Ausgangsmischung vor. Wie bereits zuvor detailliert ausgeführt, ist nur die a-p-Konformation in der Lage die photochemisch induzierte Ringschlußreaktion durchzuführen. Man kann die Verteilung der a-p- und p-Konformere mittels einer Boltzmann-Verteilung wie folgt abschätzen. Die Standardbildungsenthalpie ΔH_F wurde mit dem AMI Parametersatzes des Programmes *Hyperchem*^[154] berechnet. Für das offene, parallele Isomer wurde folgendes Ergebnis erhalten: $\Delta H_F^{(o:p)} = -587.14$ kJ/mol und für das offene, anti-parallele: $\Delta H_F^{(o:a-p)} = 592.22$ kJ/mol. Die Population der beiden Konformere, ρ_p and ρ_{a-p} , kann mit der Boltzmann-Verteilung abgeschätzt werden:

$$\rho_p/\rho_{a-p} = \exp(-\Delta E/kT) \text{ mit } \Delta E = \Delta H_F^{(o:p)} - \Delta H_F^{(o:a-p)} \quad (3-2)$$

Konformer	Berechnete Bildungsenthalpien ^[154, 155]	Prozentueller Anteil berechnet nach der Boltzmann-Verteilung
parallel	$\Delta H_F^{(c:cis-cis)} = -483$ kJ/mol	11,6 %
anti-parallel	$\Delta H_F^{(c:trans-cis)} = -497$ kJ/mol	88.4 %

Tabelle 3.3.3 Berechnete Bildungsenthalpien der Konformationsisomere und die berechnete Verteilung der parallelen und anti-parallelen Isomere des geschlossenen Isomeres von bpe-BMTFP 27

Diese Verteilung ist konsistent mit experimentell ermittelten Ergebnissen. Man kann nun annehmen, daß die obere Grenze für die Reaktionsquantenausbeuten für die ungehinderte Ringschlußreaktion durch die Verteilung des anti-parallelen Konformers gegeben ist. Die Ringschlußquantenausbeute bei einer Anregungswellenlänge wurde mit $\Phi = 0.76$ bestimmt.

Korrigiert man hingegen diesen Wert mittels der abgeschätzten Besetzungswahrscheinlichkeit für das antiparallele Isomer, so ergibt sich eine Reaktionsquantenausbeute von $\Phi_{RC}^{(o:a-p)} = 0.76 / 0.88 = 0.86$. Im Gegensatz dazu ist die Ringöffnungsquantenausbeute sehr klein und auch empfindlich abhängig von der Bestrahlungsdauer und der Anregungswellenlänge.

Anregungswellenlänge	Lösungsmittel (Konzentration)	$F_{\text{Ringschluß}}$	$F_{\text{Ringöffnung}}$
363	Toluol ($4.6 \cdot 10^{-5}$ M)	0.76	
514	Toluol ($4.6 \cdot 10^{-5}$ M)		1.3×10^{-3}
575	Toluol ($4.6 \cdot 10^{-5}$ M)		6.8×10^{-4}
632	Toluol ($4.6 \cdot 10^{-5}$ M)		6.7×10^{-4}
690	Toluol ($4.6 \cdot 10^{-5}$ M)		4.1×10^{-4}

Tabelle 3.3.4 Quantenausbeuten der Ringöffnungs- ($F_{\text{Ringöffnung}}$) und der Ringschlußreaktion ($F_{\text{Ringschluß}}$) des Photosystems **27** bei verschiedenen Anregungswellenlängen ^[100,101,148, 150]

Um die zeitliche Abhängigkeit der Ringöffnung zu untersuchen, wurde die geschlossene Form von **27** solange bestrahlt, bis 90% des ursprünglichen Absorptionsmaximums des offenen Isomers erreicht wurde. Dieses „Ausbleichen“ der S_0 - S_1 -Absorption der geschlossenen Form führte zu einer Blauverschiebung der verbleibenden Absorptionsbande um 12 nm. ^[148, 155] Das bedeutet, daß mindestens zwei verschiedene Spezies des geschlossenen Isomers existieren, die mit verschiedenen Ringöffnungsquantenausbeuten an der photochemischen Ringöffnungsreaktion beteiligt sind. AM1-Rechnungen ^[154] der geometrieoptimierten Isomere führen zu folgenden Bildungsenthalpien der geschlossenen Isomere:

Konformations-Isomer	Berechnete Bildungsenthalpien ^[154, 155]
cis-cis	$\Delta H_F^{(c:cis-cis)} = -483$ kJ/mol
trans-cis	$\Delta H_F^{(c:trans-cis)} = -497$ kJ/mol
trans-trans	$\Delta H_F^{(c:trans-trans)} = -513$ kJ/mol

Tabelle 3.3.5 Berechnete Bildungsenthalpien der Konfigurationsisomere der geschlossenen Isomere von bpe-BMTEP **27**

Die elektronische Stabilisierung der geschlossenen Isomere nimmt in der folgenden Reihe *cis-cis* < *trans-cis* < *trans-trans* zu, so daß zu erwarten wäre, daß das stabilste *trans-trans* Isomer aufgrund der größten Energiedifferenz zu einem angenommenen Übergangszustand nur bedingt reaktiv ist. Die beiden Isomere *cis-cis* und *cis-trans* sollten dann eher zu den beobachteten Effekten bei der Photoreaktion der Ringöffnung beitragen. Als wesentliches Ergebnis bleibt aber festzuhalten, daß die beiden reaktiven Spezies, die die Ringöffnung durchlaufen, wesentlich unterschiedliche Reaktionsquantenausbeuten besitzen. Frau Dr. Kira Tysganenko hat in ihren Arbeiten eine Abschätzung der jeweiligen Quantenausbeuten der Ringöffnungsreaktion für beide Isomere vorgenommen.^[148] Demzufolge hat ein Isomer (I) für die Anregungswellenlänge von 515 nm eine Quantenausbeute von $\Phi_{RO}^{(\text{Isomer I} / 514 \text{ nm})} = 1.6 \times 10^{-3}$ und das andere Isomer (II) eine um eine Zehnerpotenz kleinere Quantenausbeute von $\Phi_{RO}^{(\text{Isomer II} / 514 \text{ nm})} = 2.5 \times 10^{-4}$. Dieses Ergebnis wird durch die analogen Messungen bei einer Anregungswellenlänge 632 nm bestätigt. Hier besitzt das Isomer I ($\Phi_{RO}^{(\text{Isomer I} / 632 \text{ nm})} = 9.0 \times 10^{-4}$) im Vergleich mit Isomer II ($\Phi_{RO}^{(\text{Isomer II} / 632 \text{ nm})} = 1.1 \times 10^{-4}$) einen um eine Zehnerpotenz höheren Zahlenwert der Ringöffnungsquantenausbeute. Diese experimentelle Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der zuvor berechneten Energiedifferenz zwischen den beiden Isomeren *cis-trans* und *cis-cis*.

Abschließend sind in der Tabelle 3.3.6 die Ergebnisse aus den photochemischen Untersuchungen zusammengefaßt :

Verbindung	LM	I_{\max}/nm (lg e) open form	I_{\max}/nm (lg e) closed form	DI_{\max}/nm
<u>27</u>	CH ₂ Cl ₂	349 (4.76)	624 (4.44)	275
	Toulol	356 (4.71)	634 (4.34)	278
	Cyclohexan	349 (4.73)	625	274

Tabelle 3.3.6 UV-VIS-Daten des Photosystems 27

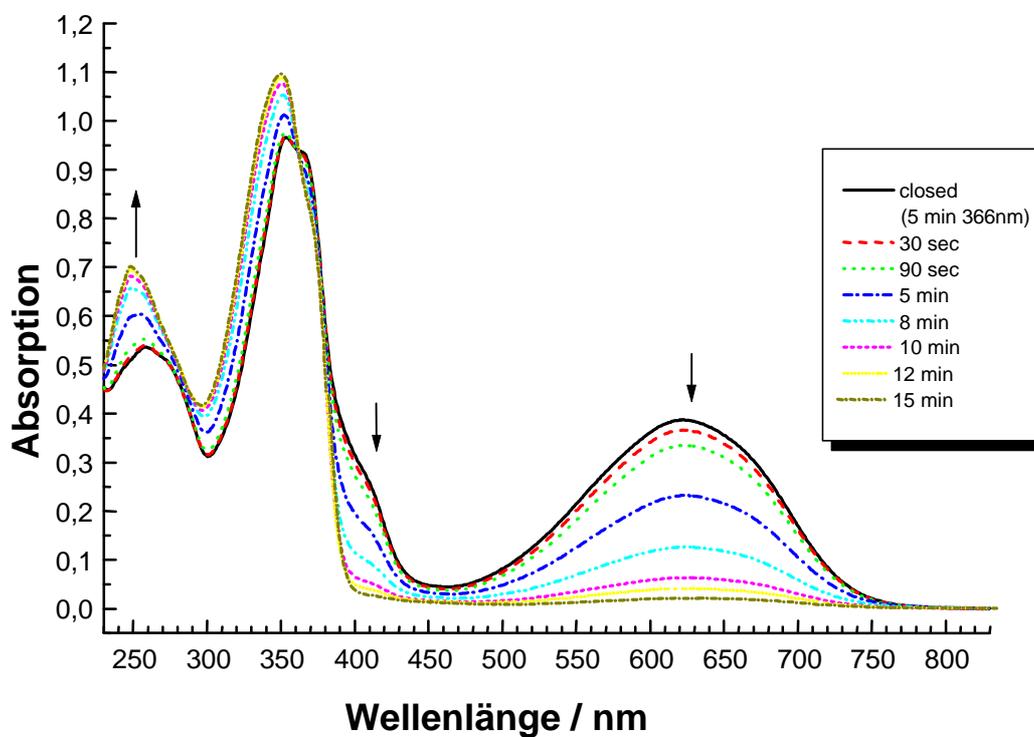
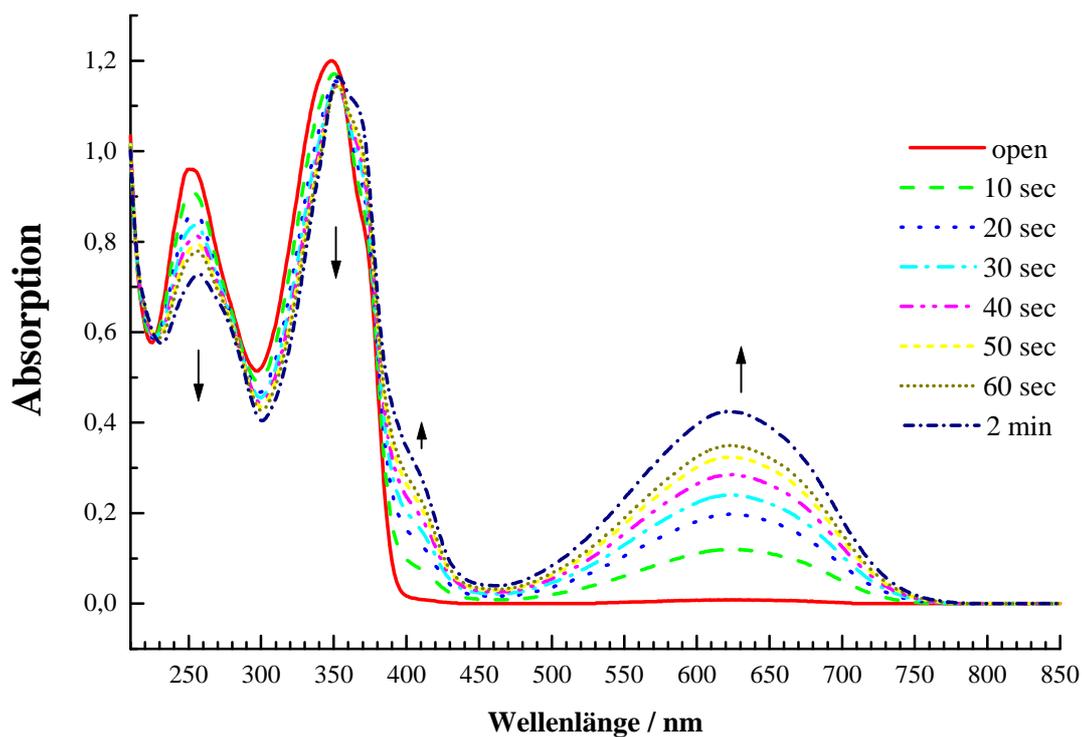


Abbildung 3.27 Dynamische Entwicklung der Absorptionsspektren der offenen und geschlossenen Isomere des Photosystems 27 (oben: Ringschlußreaktion; unten: Ringöffnungsreaktion; LM: Dichlormethan)

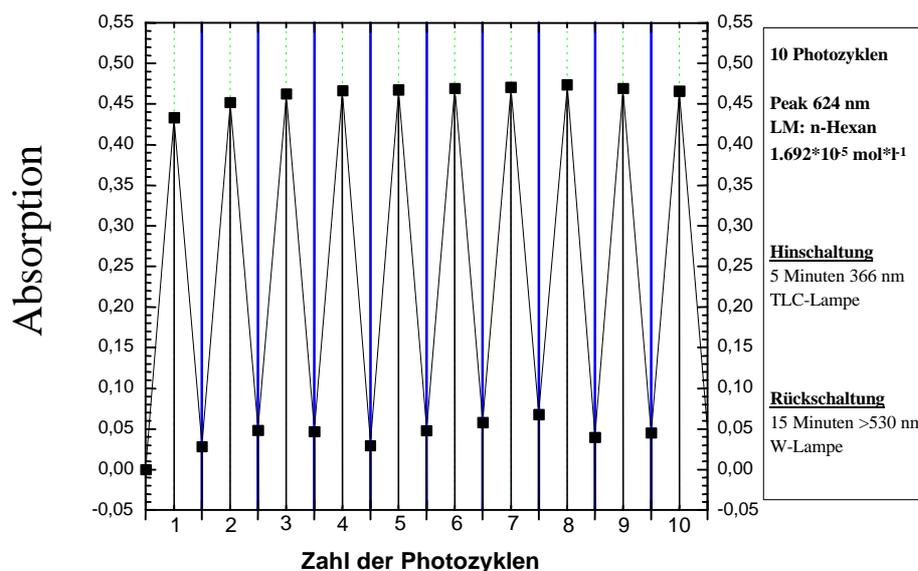


Abbildung 3.28 Schematische Darstellung der Reversibilität von **27** anhand von 10 durchgeführten Photozyklen

Die photochrome Verbindung **27** zeichnet sich durch eine sehr hohe photochemische Stabilität und eine hohe Reversibilität bzgl. der photochromen Reaktion aus. Die Untersuchung bezüglich der photochemischen Reversibilität und Stabilität über 10 Schaltprozesse hinweg (Ringschluß mit UV-Bestrahlung + Ringöffnung durch Bestrahlung im VIS-NIR-Bereich) am Peakmaximum (624 nm) der geschlossenen Form wurde erfolgreich durchgeführt. Diese Verbindung ist im Rahmen der Meßgenauigkeit nach zehn Photozyklen in den beiden bei der Bestrahlung neu auftretenden Absorptionspeaks als hoch reversibel schaltbar einzustufen. Der beobachtete Substituenteneffekt der Stabilisierung des S_1 -Zustandes durch die π -Elektronen stabilisierenden bpe-Substituenten steht in Übereinstimmung mit den bereits bei den Polyen- und Carotinoid-BMTFP-Photosystemen beobachteten Effekten der bathochromen Verschiebung der höheren Elektronenabsorption der geschlossenen Isomere und der Absenkung der Energiedichte an der BMTFP-Schaltereinheit durch Delokalisation in die Seitenkettenchromophoren hinein. Die Konsequenz für den Photoschaltprozess ist, daß das bpe-BMTFP eine sehr gutes photochromes Schaltsystem für die Ringschlußreaktion mit deutlich gehinderter Rückreaktion darstellt, und somit eine Eignung auch als potentielles Datenspeichermaterial in Betracht kommen könnte.

3.3.4 Transiente fs-Absorptionsspektroskopische Untersuchungen an 1,2-Bis-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-1-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 27

Die Reaktionsdynamik des Photosystems 27 wurde auch mit Femtosekunden-auflösender Absorptionsspektroskopie untersucht.

Eine detaillierte Beschreibung und Darlegung der erhaltenen Ergebnisse, die zu einem abgeschlossenen und konsistenten Reaktionsmodell führen, folgt im einzelnen in Kapitel 4.

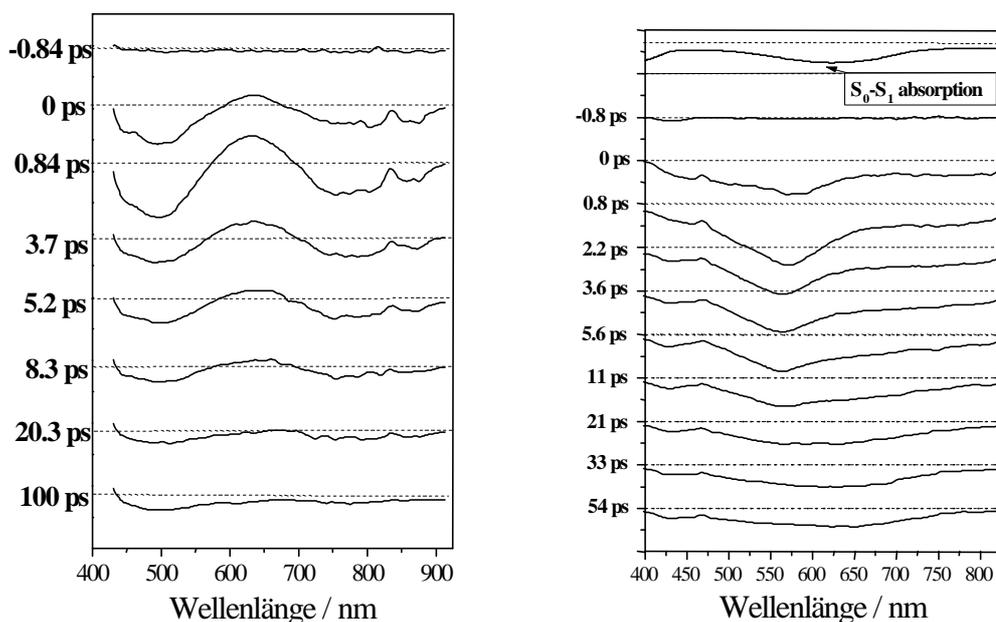


Abbildung 3.29 Zeitliche Entwicklung von transienten Absorptionsspektren für die Ringschlußreaktion und die Ringöffnungsreaktion des Photosystems 27

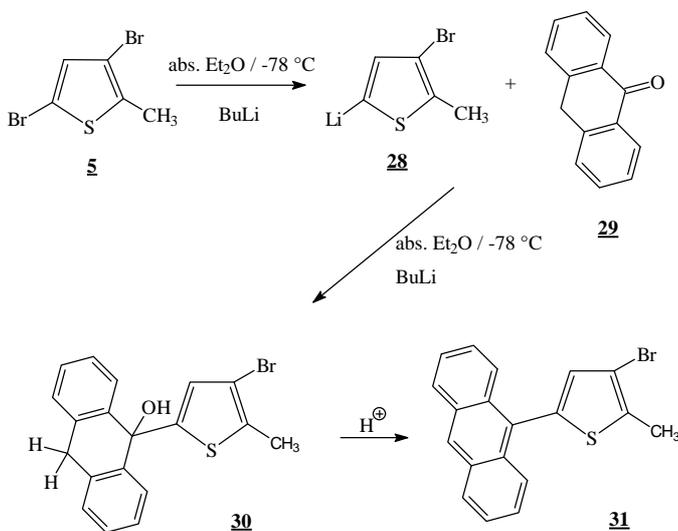
3.4 Anthryl-Substituierte BMTFP-Photosysteme

(„*ant*-BMTFP“, „*ant/cho*-BMTFP“ und „*ant/bpe*-BMTFP“)

3.4.1 Synthese von 1,2-Bis-(5-(9-Anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **32**, 1-(5-Formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(5-(9-anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **33** und 1-(5-(9-Anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-vinyl)thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **34**

Das interessante Wechselspiel zwischen gezielt schaltbaren Eigenschaften, wie zum Beispiel der Chromophor-Fluoreszenzemission und der Änderung der Absorptionseigenschaften durch die Ringschlußreaktion bzw. Ringöffnungsreaktion, soll anhand von drei wie folgt synthetisierten Anthryl-BMTFP-Derivaten **32** („*ant*-BMTFP“), **33** („*ant/cho*-BMTFP“) und **34** („*ant/bpe*-BMTFP“) untersucht werden.

Hierbei geht man zunächst vom 3,5-Dibrom-2-methylthiophen **5** aus und erzeugt unter einer Argon-Atmosphäre unter absolutem Ausschluß von Wasser das lithierte Thiophen-Derivat 5-Lithio-3-brom-2-methylthiophen **28**. In einem anschließenden Reaktionsschritt addiert das lithierte Derivat **28** nun an Anthron **29** als reaktiven Reaktionspartner und es entsteht ein Hydroxydihydroanthrylthiophen-Derivat **30** als Intermediat, welches in einem weiteren Reaktionsschritt gleich weiter mit konzentrierter Salzsäure behandelt wird. Hierbei entsteht in sehr guter Ausbeute unter Wasserabspaltung und gleichzeitiger Stabilisierung über die Ausbildung der aromatischen Anthrylgerüsts die Verbindung **31**:



Versuche 18 - 19

Abbildung 3.30 Syntheschema der Verbindung **31** in Anlehnung an [156]

Die Synthese der eigentlichen BMTFP-Derivate **32** und **33** erfolgt in sehr guter Ausbeute in einem bereits bei den „Core-BMTFP“-Derivaten beschriebenen Reaktionsweg unter Kuppelung per Halogen-Metall-Austausch am Thiophenringkörper:

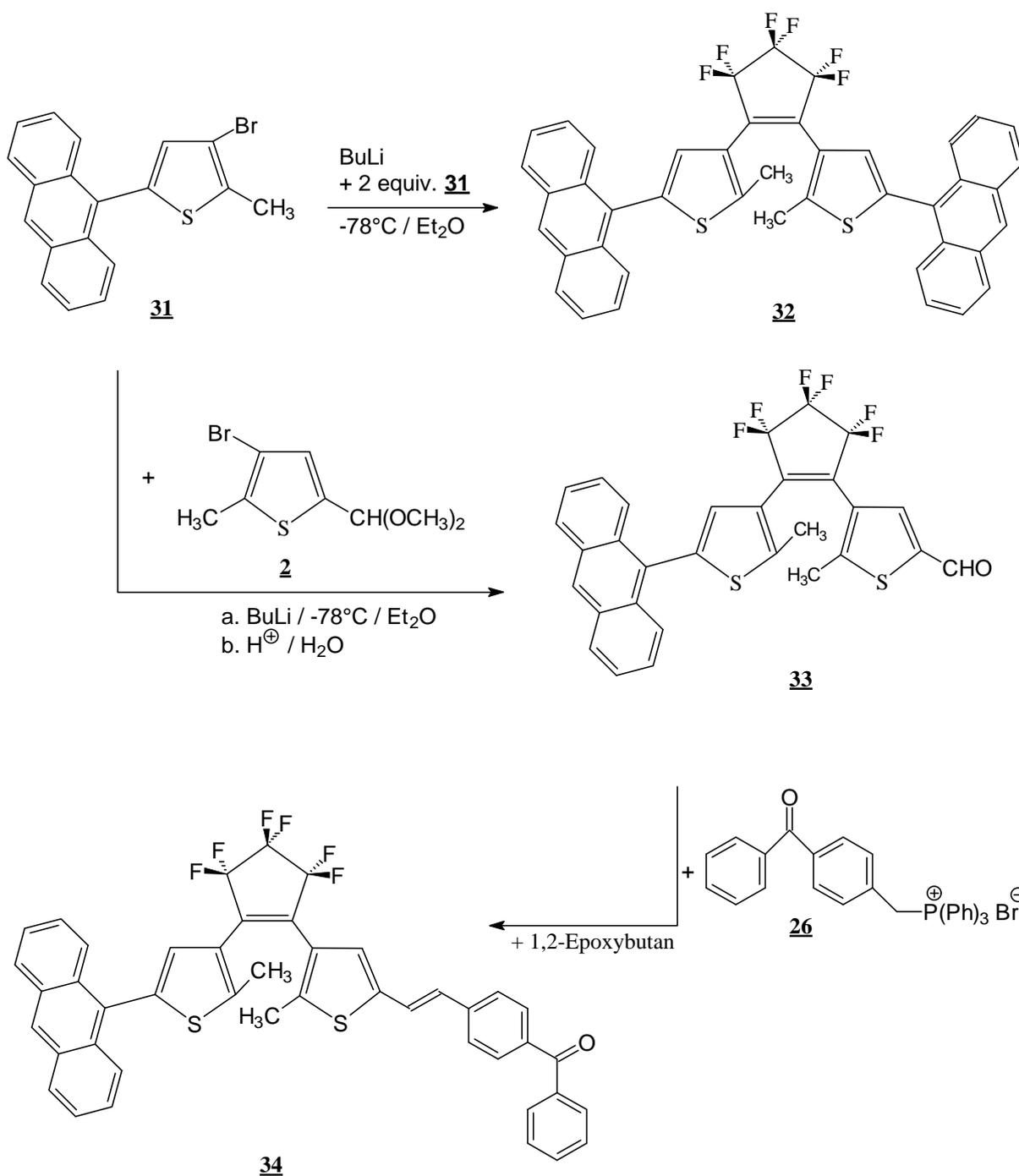


Abbildung 3.31 Syntheschema der Verbindungen **32**, **33** und **34**

Das unsymmetrische ant/bpe-BMTFP **34** ist wiederum in einer Wittig-analogen Kuppelungsreaktion mit 1,2-Epoxybutan als LM und Base in guten Ausbeuten zugänglich.

3.4.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierungen von 1,2-Bis-(5-(9-Anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **32**, 1-(5-Formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(5-(9-anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **33** und 1-(5-(9-Anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-vinyl)thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **34**

Die folgende Abbildung zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der disubstituierten Verbindung *ant*-BMTFP **32** als exemplarisches Beispiel für die oben angeführten Anthryl-substituierten Derivate. Eine tabellarische Zusammenfassung der Signallagen für **32**, **33** und **34** folgt im Anschluß hieran (\rightarrow Tab. 3.4.1).

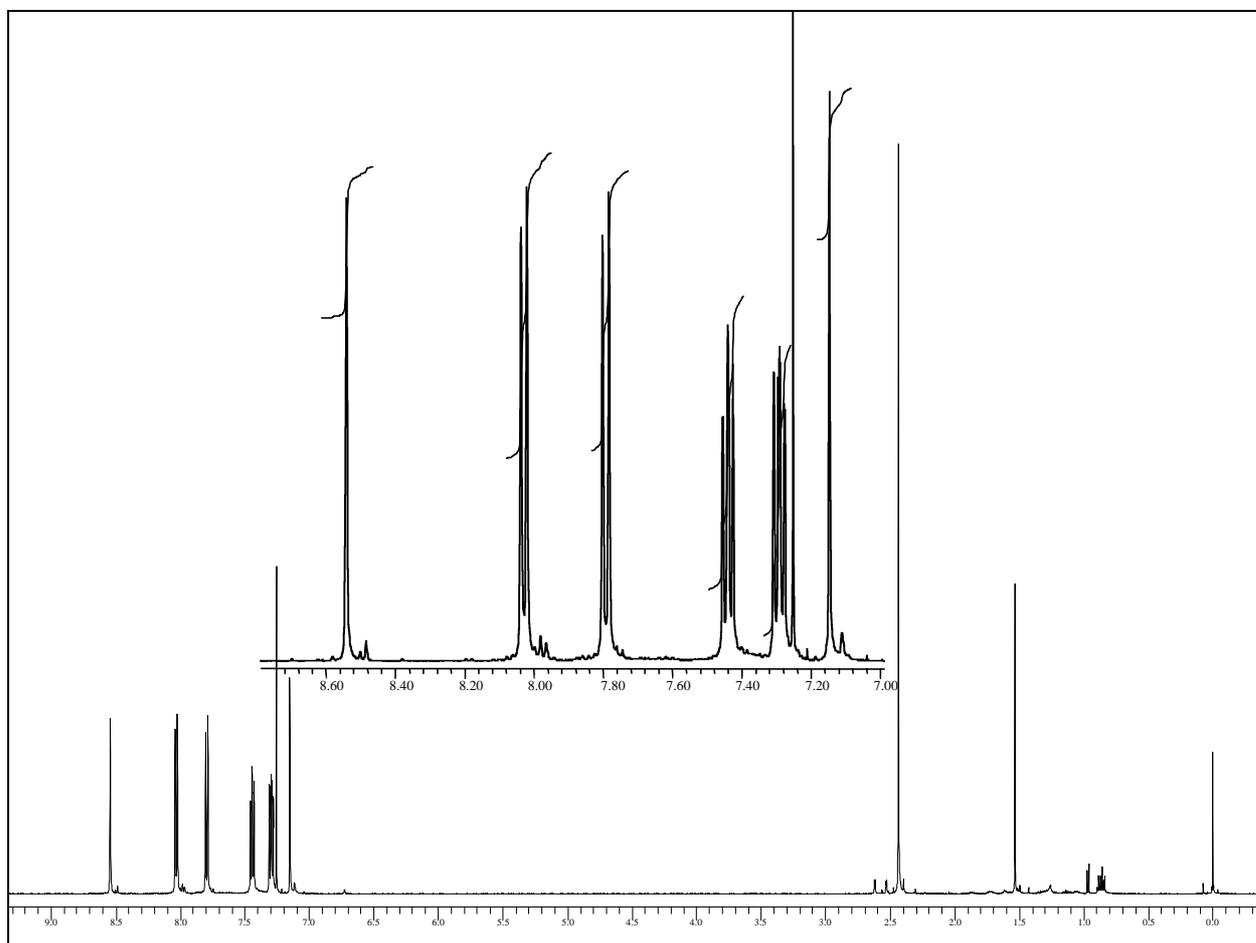


Abbildung 3.32 $^1\text{H}_{500\text{MHz}}$ -NMR-Spektrum des *ant*-BMTFP **32** (TMS/ CDCl_3)

In den Abbildungen 3.34 und 3.35 sind die entsprechenden ^{19}F -NMR-Spektren der offenen (Abb. 3.34) und der geschlossenen Formen (Abb. 3.35) des Photosystems **32** dargestellt. Auch hier werden die strukturellen Veränderungen zwischen den beiden Formen an der BMTFP-Schaltereinheit besonders gut sichtbar.

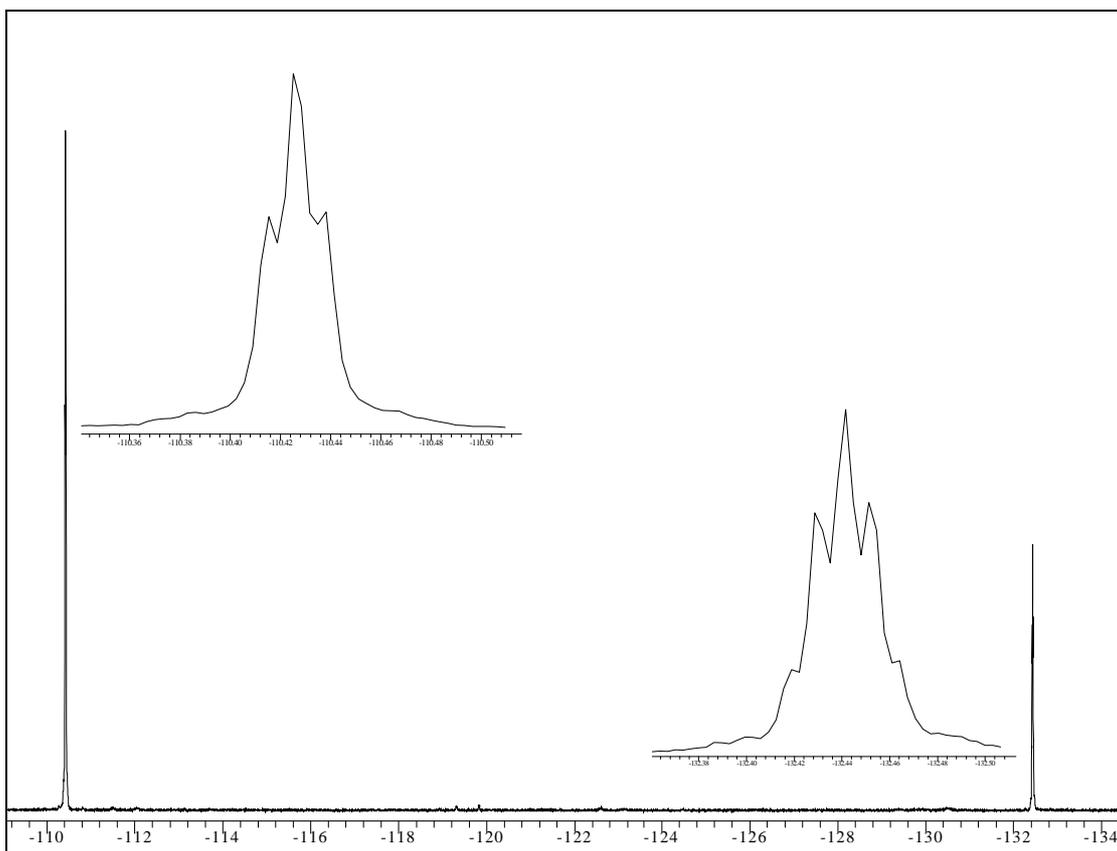


Abbildung 3.33 $^{19}\text{F}_{470\text{MHz}}$ -NMR-Spektrum des *ant*-*BMTFP* (open form) **32** ($\text{CFCl}_3/\text{CDCl}_3$)

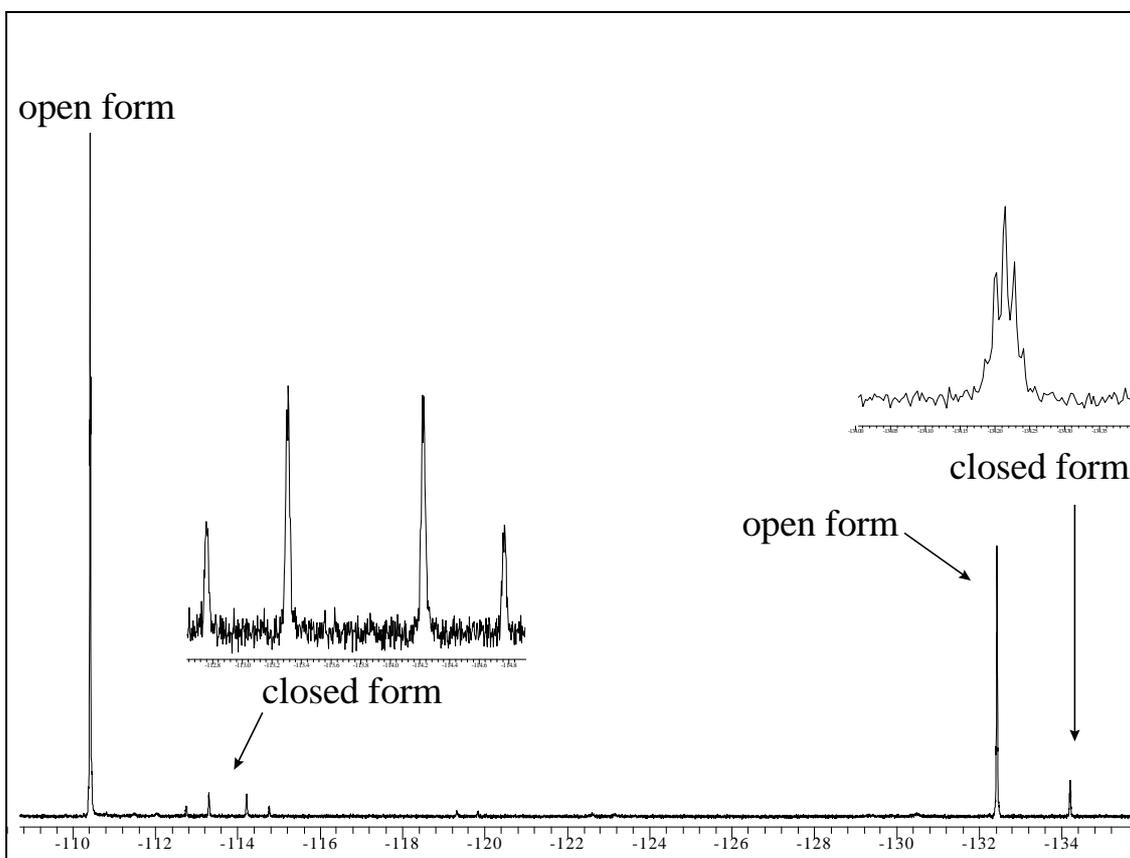


Abbildung 3.34 $^{19}\text{F}_{470\text{MHz}}$ -NMR-Spektrum einer Mischung von offenen und geschlossenen Isomeren des *ant*-*BMTFP* **32** ($\text{CFCl}_3/\text{CDCl}_3$)

Gerade unter Berücksichtigung aller NMR-spektroskopischen Daten (2-Dimensionale H/H-Cosy-NMR, 2D-H/C-Cosy-NMR Experimente, ^{13}C -NMR-Experimente und ^{19}F -NMR-Experimente) lassen sich interessante Ergebnisse bezüglich der Struktur der vorliegenden Photosysteme sammeln. Der Experimentalteil dieser Arbeit enthält alle relevanten NMR-spektroskopischen Ergebnisse der an den Anthryl-Derivaten durchgeführten Experimente (siehe auch Tabelle 3.4.1 für eine Zusammenfassung der ^1H -NMR-Daten).

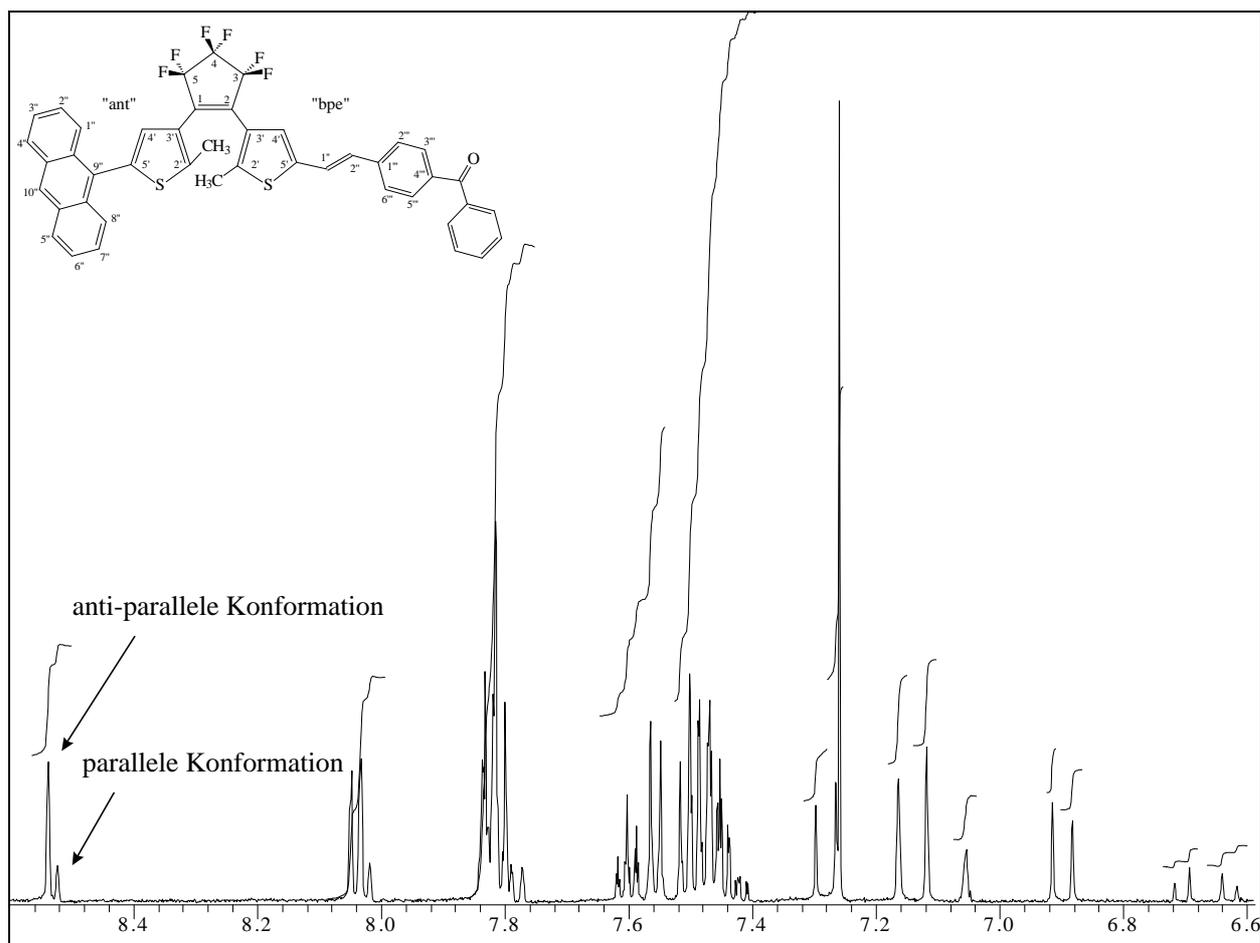
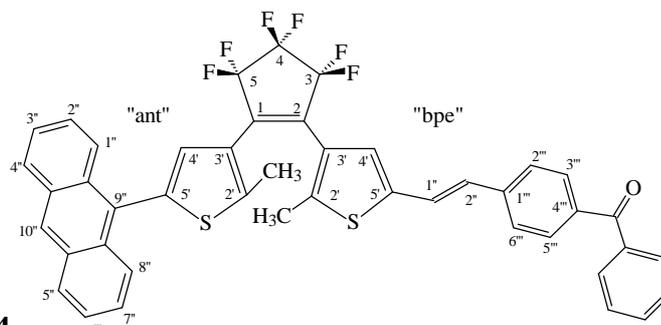


Abbildung 3.35 Olefinischer Ausschnitt einer 4:1 - Mischung aus „antiparallelen / parallelen“-Isomeren des Photosystems **34** im ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, TMS, CDCl_3)

Gerade durch die NMR-Ergebnisse lassen sich Aussagen über die prozentuale Zusammensetzung von “open / closed –Mischungen” der Farbstoffsysteme (u.a. ^{19}F -NMR-Untersuchungen) und bezüglich der prozentualen Verteilung der reaktiven antiparallelen Konformationen machen.



Als Beispiel für die Indizierung: **34**

Photo-system							
	R ₁	Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität / Protonen-Intensität / Kopplungskonstante J [Hz]	R ₂	Konformation (par. / anti-p.)	Zuordnung	
32	ant	2.47	s, 6 H	ant		CH ₃	
	ant	7.18	s, 2 H	ant		H-4'	
	ant	8.06	d, 4 H, $^3J_{1''-2''} = ^3J_{7''-8''} = 8.5$ Hz	ant		H-1'', H-8''	
	ant	7.83	d, 4 H, $^3J_{3''-4''} = ^3J_{5''-6''} = 8.5$ Hz	ant		H-4'', H-5''	
	ant	7.31 - 7.34	m, 4 H	ant		H-3'', H-6''	
	ant	7.46 - 7.49	m, 4 H	ant		H-2'', H-7''	
	ant	8.57	s, 2 H	ant		H-10''	
33	ant	2.19 und 2.34	jeweils s, 3 H (insg. 6 H)	CHO		CH ₃	
	ant	7.08	s, 2 H	CHO		H-4'	
	ant	7.46 - 7.53	m, 4 H	CHO		H-3'', H-6'', H-2'', H-7''	
	ant	7.79	d, 2 H, $^3J_{3''-4''} = ^3J_{5''-6''} = 8.0$ Hz	CHO		H-4'' H-5''	
	ant	8.07	d, 2 H, $^3J_{1''-2''} = ^3J_{7''-8''} = 8.1$ Hz	CHO		H-1'' H-8''	
	ant	8.57	s, 1 H	CHO		H-10''	
	ant	9.90	s, 1 H	CHO		CHO	
34	ant	2.11 und 2.16 2.20 und 2.26	jeweils s, insgesamt 6 H	bpe	par anti	CH ₃ CH ₃	
	ant	6.66 und 6.74 6.93 und 7.32	jeweils d, $^3J = 12.0$ Hz	bpe	par anti	Vinyl-H Vinyl-H	
	Anteil parallel: 20 %	ant	7.08 und 7.19 7.08 und 7.15	jeweils s, insgesamt 2 H	bpe		H-4' (ant-Teilstruktur) H-4' (bpe-Teilstruktur)
	Anteil anti-parallel: 80 %	ant	7.44 - 7.55	m, 6 H	bpe		H-2'', H-3'', H-4'', H-5'', H-6'' und H-7'' (ant-Teilstruktur)
	ant	7.58 - 7.65 7.80 - 7.87	m, 9 H	bpe		Phenyl-H und Phenyl-H (bpe-Teilstruktur)	
	ant	8.05 und 8.06 8.06 und 8.08	jeweils d, $^3J = 7$ Hz, insgesamt 2 H	bpe	par anti	H-1'' H-8'' (ant-Teilstruktur) H-1'' H-8'' (ant-Teilstruktur)	
	ant	8.55 8.57	jeweils s, insgesamt 1 H	bpe	par anti	H-10'' (ant-Teilstruktur) H-10'' (ant-Teilstruktur)	

Tabelle 3.4.1 ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **32**, **33** und **34** (500 Mhz, TMS, CDCl₃)

Durch NMR-Untersuchungen läßt sich somit der Anteil der reaktiven antiparallelen Konformere wie folgt abschätzen:

Verbindung	Anteil antiparallel orientierter Konformere gemessen (AM1 Rechnung, ΔH_F)	Anteil parallel orientierter Konformere gemessen (AM1 Rechnung, ΔH_F)
<u>32</u>	91 % (81 %, $\Delta H_F^{(p)} = -5.6 \times 10^{-21}$ J)	9 % (19 %, $\Delta H_F^{(a-p)} = -9.3 \times 10^{-21}$ J)
<u>33</u>	97 %	3 %
<u>34</u>	80 %	20 %

Tabelle 3.4.2 Prozentualer Anteil der reaktiven antiparallelen Konformationen in den Anthryl-BMFTP-Photosystemen **32**, **33** und **34** aus $^1\text{H-NMR}$ -Experimenten; mit zusätzlichen semiempirischen Daten (ΔH_F) zur berechneten Verteilung der Konformeren nach einer Boltzmann-Verteilung

Auffällig ist, daß durch die voluminösen, sperrigen Anthryl- und bpe-Substituenten der Anteil der energetisch wohl stark bevorzugten antiparallelen Konformation sehr stark erhöht wird.

Dies wird u.a. auch durch AM1-basierende Rechnungen von Mukamel et al. ^[19] zur Standardbildungsenthalpie im Falle von **32** bestätigt:

Die Enthalpien betragen bei RT pro mol Substanz:

$$\Delta H_F^{(p)} = -3.4 \text{ KJ mol}^{-1} \text{ und } \Delta H_F^{(a-p)} = -5.6 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Die Besetzungsverteilung ρ_p/ρ_{a-p} der beiden Konformere ist nach der Boltzmann-Verteilung gegeben durch: $\rho_p/\rho_{a-p} = e^{(-\Delta E/KT)}$ mit $-\Delta E = -(\Delta H_F^{(p)} - \Delta H_F^{(a-p)})$ und man erhält somit folgende Werte: $\rho_p \approx 19 \%$ sowie $\rho_{a-p} \approx 81 \%$

Dies läßt sich auch aus den recht hohen Reaktionsquantenausbeuten der Ringschlußreaktion (siehe Kapitel 3.4.3) und den semiempirischen Daten der berechneten Anregungsdichten (siehe Kapitel 4) ableiten. Die Anthryl-Substituenten favorisieren die reaktive Konformation und sind somit als potentiell realisierbare Datenspeichermaterialien durchaus denkbar. Weitere Ausführungen hierzu folgen im nachfolgenden Kapitel über die stationären UV-Vis-Untersuchungen an dieser sehr interessanten Verbindungsklasse.

3.4.3 Stationäre UV-Vis-Spektroskopische Untersuchungen an 1,2-Bis-(5-(9-Anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 32, 1-(5-Formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(5-(9-anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 33 und 1-(5-(9-Anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-vinyl)thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 34

Die folgende Abb. 3.37 zeigt die UV-Vis-Spektren der beiden offenen und geschlossenen Isomere der Anthryl-substituierten BMTFP-Spezies 32. Auffällig an diesen Spektren ist die klar erkennbare Substruktur der Anthrylbanden im Bereich um 330 bis 400 nm. Dies zeigt deutlich, daß die Substituenten elektronisch entkoppelt von der BMTFP-Schaltereinheit vorliegen und somit ihre ursprünglichen Absorptionseigenschaften größtenteils beibehalten haben. Dies macht sich weiterhin auch in der recht niedrigen bathochromen Verschiebung des Spektrums der geschlossenen Form im Vergleich zu den Polyen-BMTFP-Systemen bemerkbar.

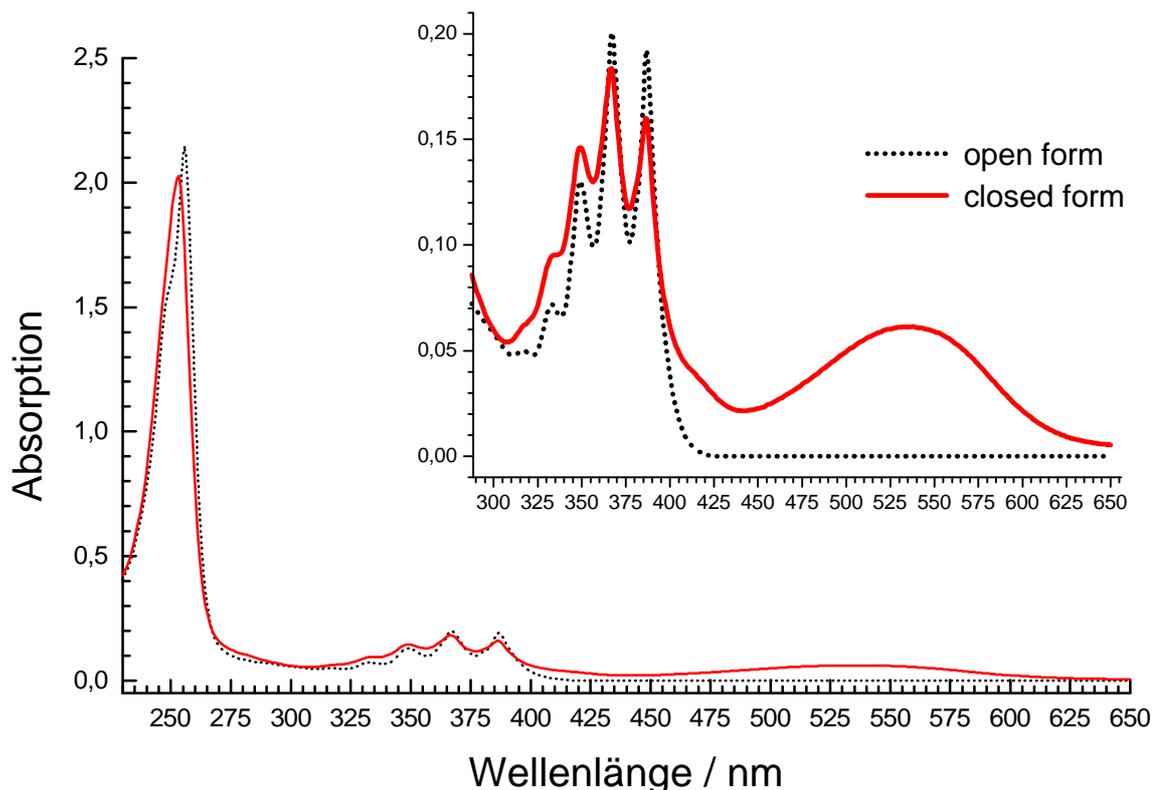


Abbildung 3.35 UV-Vis-Spektren des ant-BMTFP 32 (open form / closed form) in n-Hexan; Insertierung: Vergrößerung des charakteristischen Anthryl-Bereiches um 400 nm

Die nachfolgende Abbildung zeigt die photodynamische Entwicklung der Absorptionsspektren während der Ringschluß- bzw. Ringöffnungsreaktion von **32**.

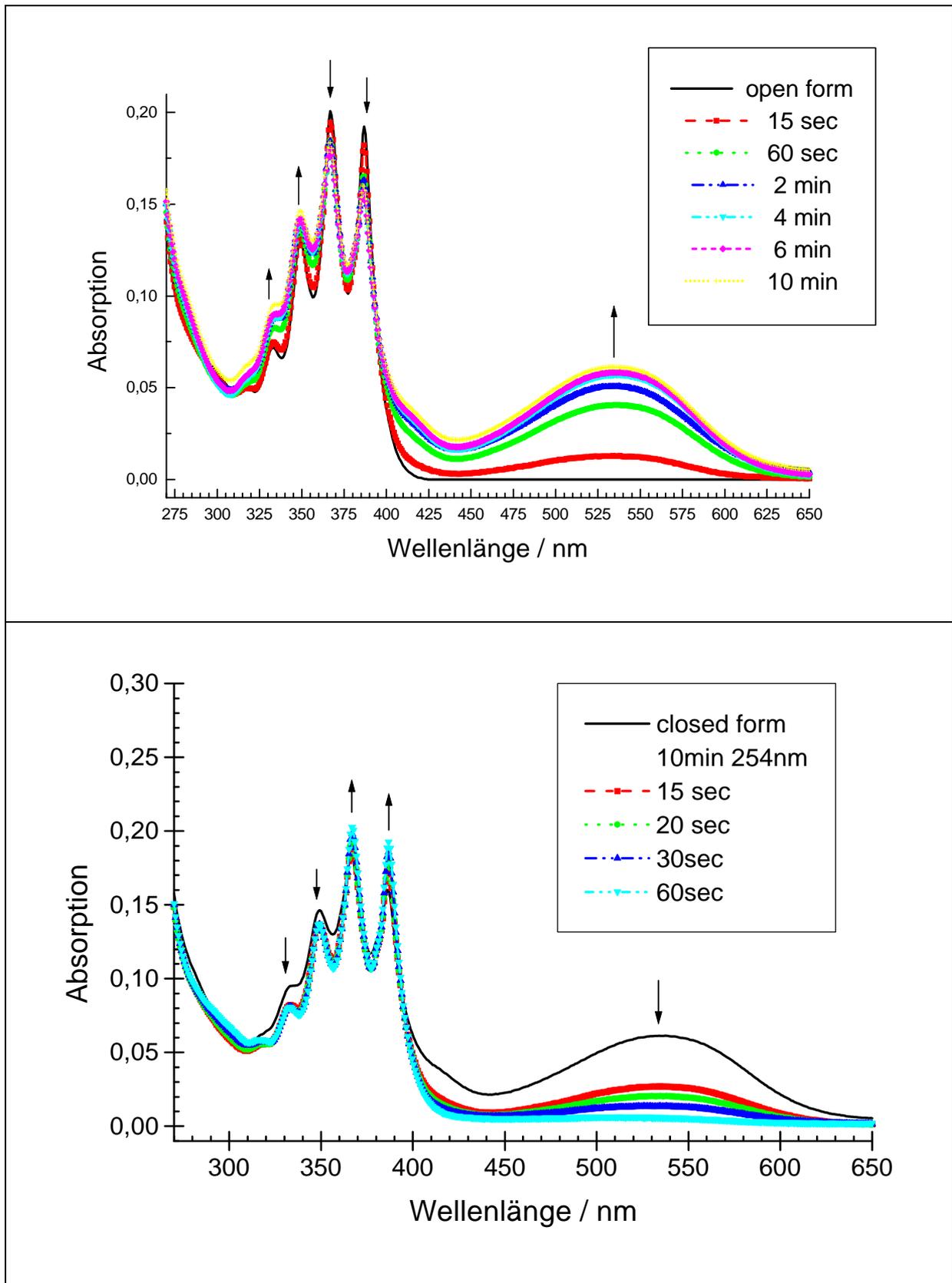


Abbildung 3.36 Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion (oben) und der Ringöffnungsreaktion (unten) am Beispiel des Photosystems **32** (LM: n-Hexan)

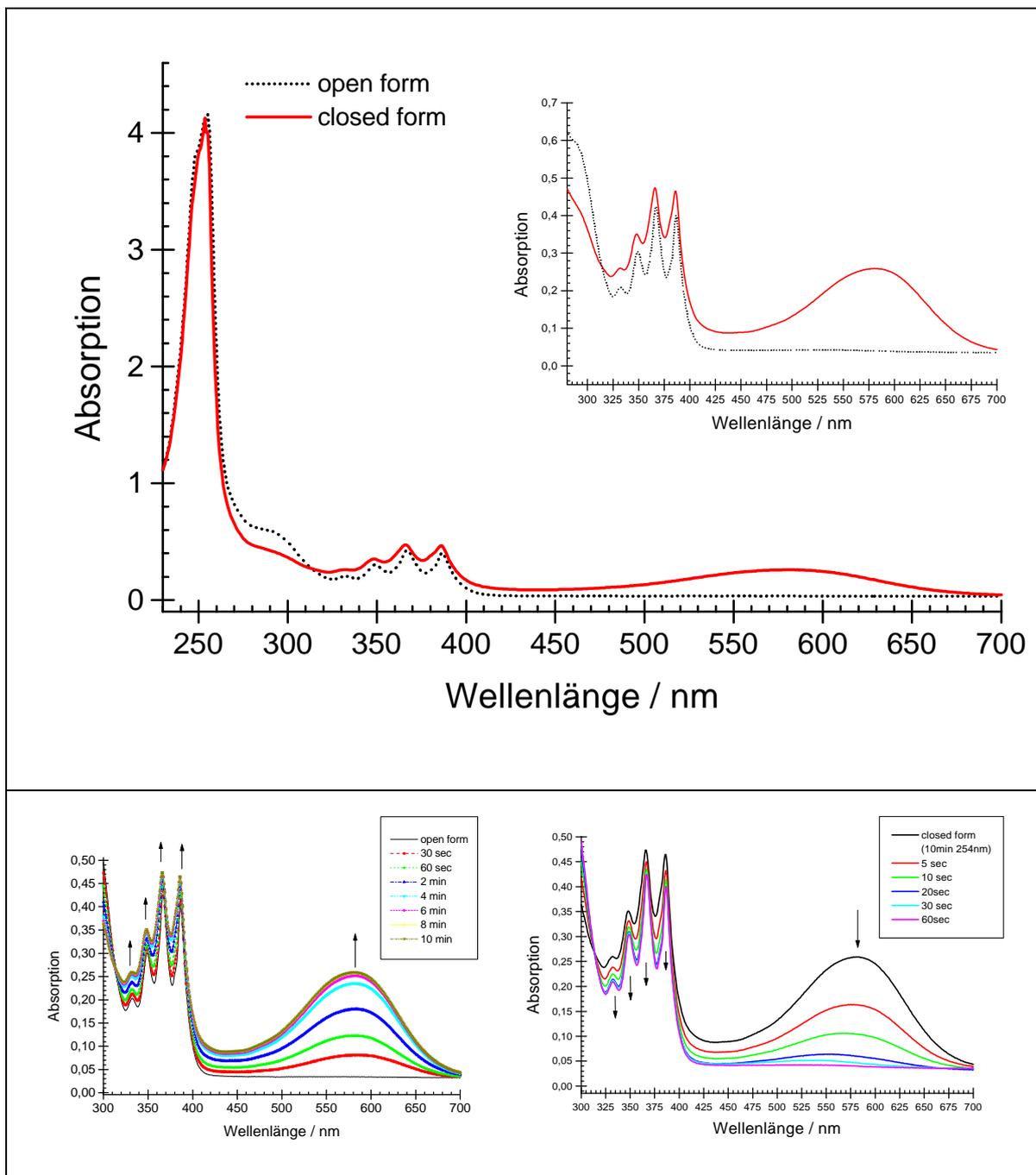


Abbildung 3.37 Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion (unten links) und der Ringöffnungsreaktion (unten rechts) am Beispiel des ant/cho-BMTFP Photosystems 33 (LM: n-Hexan)

Das unsymmetrische ant/bpe-BMTFP-Derivat 34 zeigt sich in Abb. 3.40 als additive Mischung der Absorptionsspektren der Einzelspektren von bpe-BMTFP 27 und von ant-BMTFP 32.

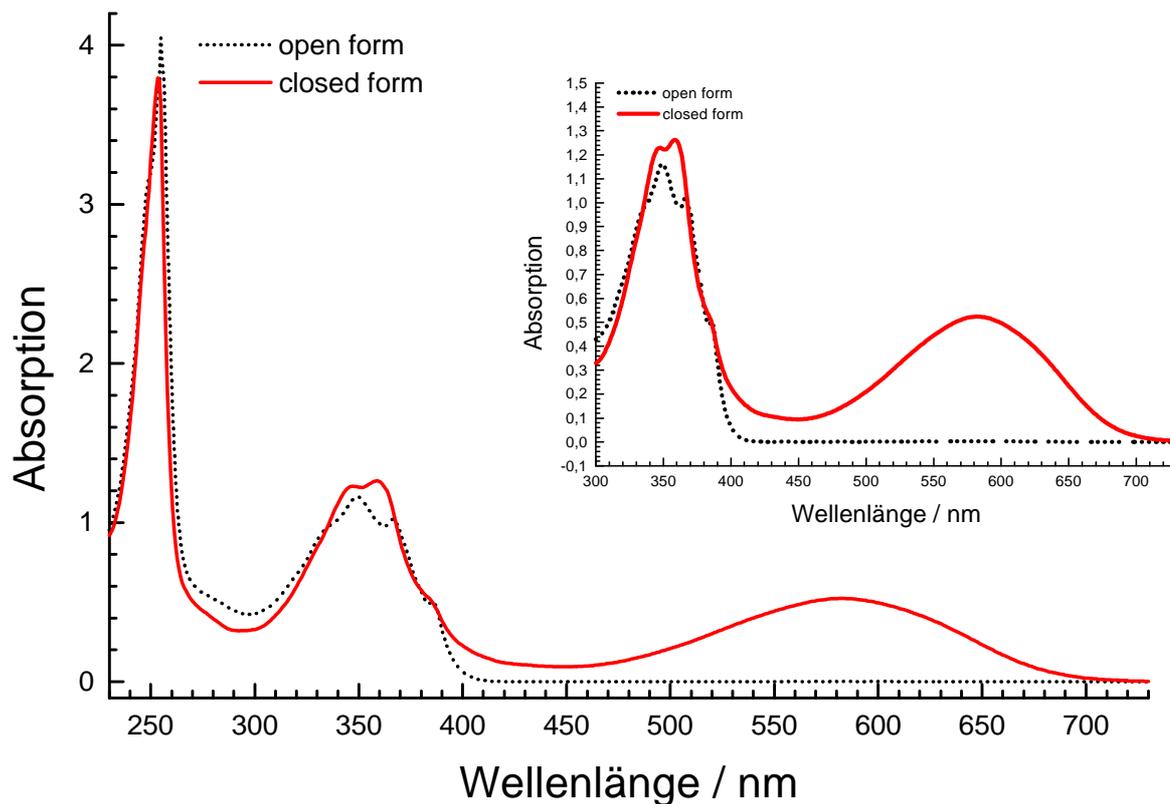


Abbildung 3.38 UV-Vis-Spektren des ant-BMTFP **34** (open form / closed form) in n-Hexan; **Insertierung: Vergrößerung des charakteristischen Substituenten-Bereiches im Bereich von 300 bis 700 nm**

Die nachfolgenden Abb. 3.41 und 3.42 zeigen jeweils im Detail den photodynamischen Verlauf der Ringschlußreaktion bzw. der Ringöffnungsreaktion in ihren UV-Vis-Spektren am Beispiel des Photosystems **34**.

Die geringen reaktionsdynamischen Unterschiede werden gerade in den jeweiligen Reaktionsquantenausbeuten für die Hinreaktion (Ringschlußreaktion) bzw. für die Rückreaktion (Ringöffnungsreaktion) deutlich und sollen im Anschluß in der Tabelle 3.4.3 mit den gesamten UV-VIS-Daten zusammenfassend dargelegt und diskutiert werden.

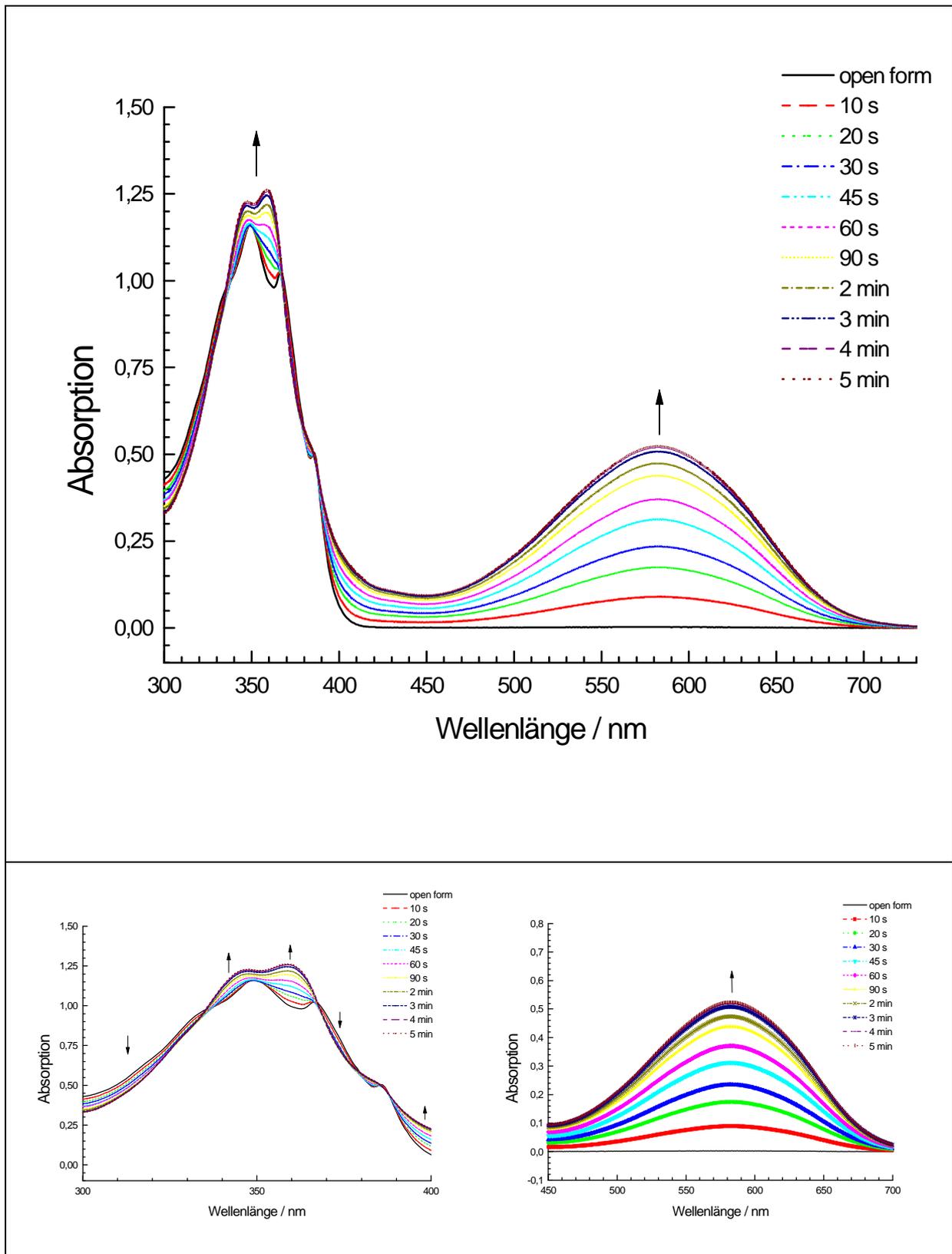


Abbildung 3.39 Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion (oben) am Beispiel des ant/bpe-BMTPF Photosystems 34 in n-Hexan; Detailvergrößerungen einzelner gesondert betrachteter Absorptionsbereiche (unten)

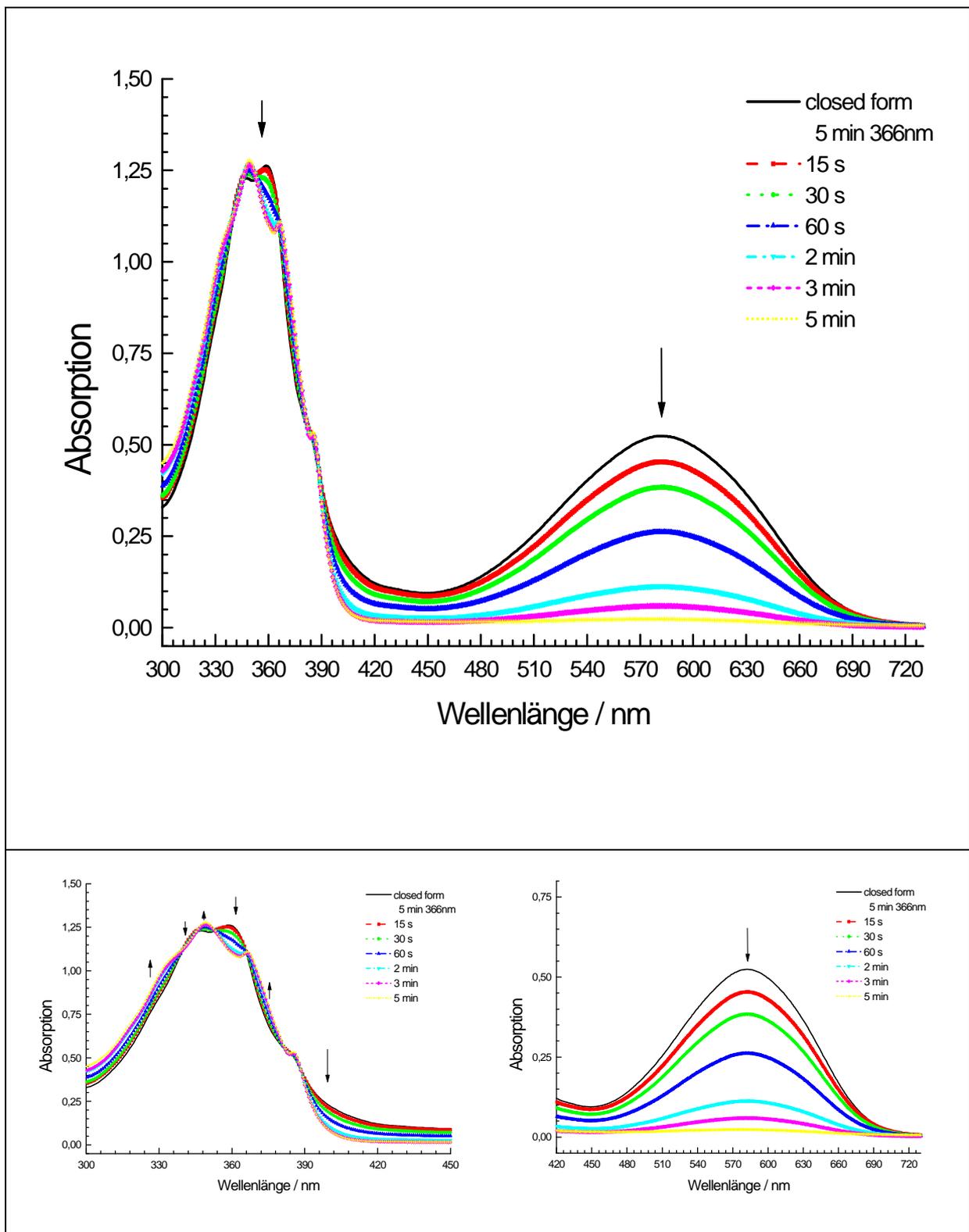


Abbildung 3.40 Zeitliche Entwicklung der Ringöffnungsreaktion (oben) am Beispiel des ant/bpe-BMTPF Photosystems 34 in n-Hexan; Detailvergrößerungen einzelner gesondert betrachteter Absorptionsbereiche (unten)

Die Reaktionsquantenausbeuten für die Einzelreaktionen werden in Tabelle 3.4.3 gemeinsam mit weiteren UV-Vis-Daten zusammengestellt. Die Abhängigkeit der Reaktionsquantenausbeute für die Ringschlußreaktion nimmt mit steigender Polarität des Lösungsmittels kontinuierlich ab. So ist für die beiden untersuchten Photosysteme **32** und **33** eine Abnahme von $\Phi=0.15$ (unpolares Cyclohexan) bzw. $\Phi=0.42$ (Cyclohexan; ant/cho-BMTFP) bis hin auf $\Phi=0.08$ (polares DMSO) bzw. $\Phi=0.04$ (DMSO; ant/cho-BMTFP) festzustellen. Der Trend ist bei **32** schon gut erkennbar, wird aber sehr deutlich bei dem unsymmetrischen Anthryl-Aldehyd-BMTFP **33**. Hier verringert sich die Ringschlußquantenausbeute durch den Solvateffekt um einen Faktor von fast 10. Einen ähnlichen Effekt konnte zuvor bereits *Irie et al.* ^[55] am Beispiel von 1,2-bis(2,4,5-trimethylthiophen-3-yl)maleinsäureanhydrid ($\Phi=0.13$ in n-Hexan und $\Phi=0.0003$ in Acetonitril) beobachten. Irie formuliert hierbei in seinen Untersuchungen ^[55] einen fluoreszierenden geometrie-verdrillten Ladungstransfer-Zustand (TICT) der fluoreszieren soll.

Dieser TICT-Zustand soll durch steigende Lösungsmittelpolarität stark stabilisiert werden, so daß die Fluoreszenzquantenausbeuten stark ansteigen und die Ringschlußquantenausbeuten stark rückläufig sein sollten.

Verbindung	LM	Open Form	Closed Form	$\Phi_{(\text{open} \rightarrow \text{closed})}$	$\Phi_{(\text{closed} \rightarrow \text{open})}$
		λ_{max} (log ϵ)	λ_{max} (log ϵ)		
32	n-Hexan	387 (3.99)	533 (4.05)		
	Cyclohexan	388	538	0.15	0.048
	Methylcyclohexan	388	540	0.22	0.070
	THF	389	544	0.32	0.064
	Toluol	394	544	0.21	0.050
	Acetonitril	388	541	0.14	0.074
	DMSO	392	546	0.08	0.058
33	n-Hexan	386 (3.77)	586 (4.05)		
	Cyclohexan	388	589	0.42	0.077
	Methylcyclohexan	388	590	0.36	0.069
	THF	389	591	0.29	0.060
	Acetonitril	388	589	0.05	0.063
	DMSO	392	596	0.04	0.049
34	n-Hexan	386 (4.26)	583 (4.28)		

Tabelle 3.4.3 UV-Vis-Daten und Reaktionsquantenausbeuten der Verbindungen **32**, **33** und **34** in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität nach [148]

Da die Untersuchungen zur Fluoreszenz (siehe Kapitel 4.4 und Tab. 3.4.5) diese Annahmen nicht unterstützen konnten, kann man hier im Fall der untersuchten BMTFP-Derivate davon ausgehen, daß ein stark strukturell relaxierter Übergangszustand zu postulieren wäre, der aber keinerlei Ladungstransfer-Charakter besitzen sollte. Die Ringöffnungsreaktion ist im wesentlichen vom Lösungsmittel unabhängig und zeigt in LM verschiedener Polarität nur geringe Abweichungen. Auch hier ist wiederum die Reaktionsquantenausbeute der Ringöffnungsreaktion wie bei den zuvor untersuchten BMTFP-Photosystemen (z. Bsp. **27**) deutlich geringer als die Ringschlußquantenausbeute. Dies läßt auch hier den Schluß zu, daß andere strahlungslose Desaktivierungsmechanismen die nötige Anregungsenergie für einen Reaktionsübertritt schnell abbauen. Nähere Ausführungen zu dieser Problematik werden bei der Aufstellung eines allgemeinen Reaktionsschemas unter Einbeziehung der ultraschnellen fs-Transienten-Absorptionsspektroskopie und den quantenchemischen Reaktionsmodell-Rechnungen in Kapitel 4 wieder aufgenommen und abschließend diskutiert.

3.4.2 Stationäre und dynamische Fluoreszenz-Spektroskopische Untersuchungen an 1,2-Bis-(5-(9-Anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **32 und 1-(5-Formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(5-(9-anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **33****

Gerade die Möglichkeit der innermolekularen Detektion von Fluoreszenz verleiht der Substanzklasse der BMTFP-Derivate einen deutlich erweiterten Anwendungshorizont. So ist es durch diese Fluoreszenz-Multi-Mode-Systeme ^[66-77], die u.a. auch von Lehn et al. und Irie et al. ^[70,71] in anderen Substituentenausführungen realisiert worden sind, erstmals möglich eine zweite Auslesemöglichkeit neben den Absorptionseigenschaften, als „Read-Out-Device“ zu realisieren. So kann das fluoreszierende Photosystem durch UV-Licht bzw. PLED oder Laser-LED in seinen Zuständen hin und her geschaltet werden, und gleichzeitig kann eine das Speicher material schonende und effektive Auslesung der Dateninformation durch Fluoreszenzsensoren durchgeführt werden.

Weiterhin sind auch andere Anwendungen denkbar in denen eine schaltbare molekulare Fluoreszenz erwünscht ist, wenn nicht sogar erforderlich wird. Dies ist aber nur möglich, wenn entweder die offene oder geschlossene Form fluoreszieren oder beide eine völlig

unterschiedliche Fluoreszenz zeigen. Im Falle der untersuchten Derivate **32** und **33** sind jeweils ausschließlich die offenen Formen fluoreszierend. In den geschlossenen Formen konnte bisher keinerlei Fluoreszenz festgestellt werden. Das statisch aufgenommene Fluoreszenzemissionsspektrum des Bis-Anthryl-Derivates **32** wird im Vergleich mit 9-Methylantracen in folgender Abbildung wiedergegeben:

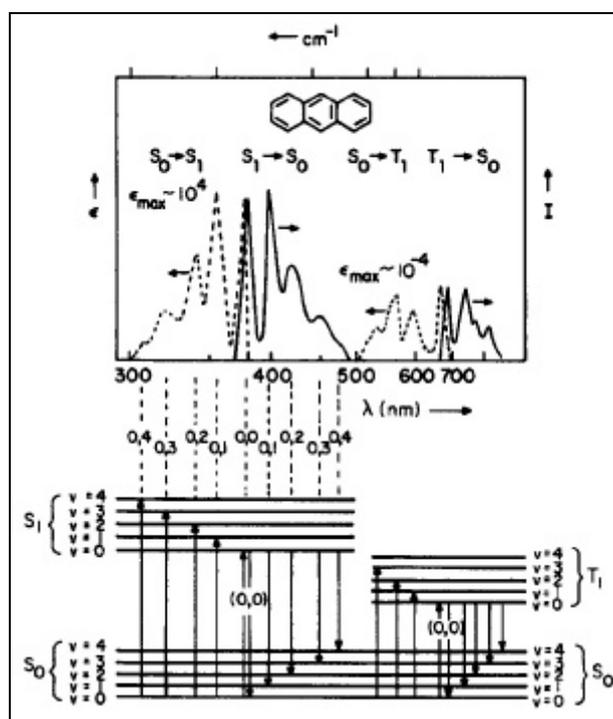
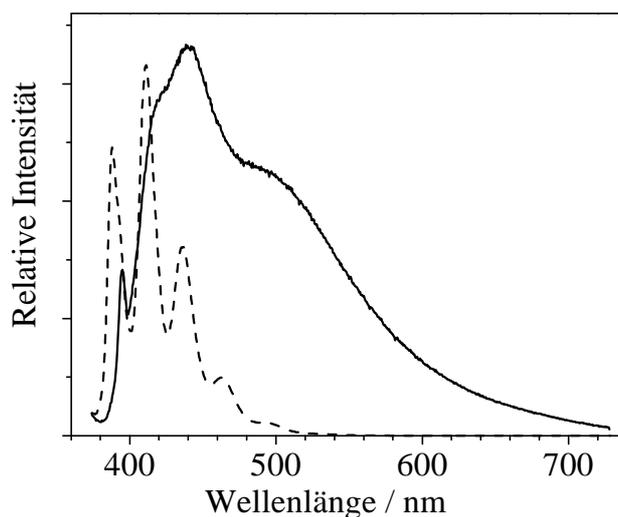


Abbildung 3.41 Statisches Fluoreszenz-Spektrum von ant-BMTFP **32** in Cyclohexan (oben: durchgezogene Linie) im Vergleich mit 9-Methylantracen (oben: unterbrochene Linie); Die Linie bei 400 nm ist die Raman-Linie des LM; Unten ist zum Vergleich das Absorptionsspektrum und Fluoreszenzspektrum von unsubstituiertem Anthracen mit den eingezeichneten schematischen Elektronenniveau-Übergängen eingezeichnet nach [157]

Ganz im Gegensatz zu den S_0 - S_1 -Absorptionsspektren von **32** und 9-Methylantracen, die sich nur geringfügig unterscheiden, steht das Fluoreszenzspektrum in krassem Gegensatz zum Vergleichsspektrum. Laut Theorie sollten sich eigentlich Absorptionsspektrum und Fluoreszenzspektrum sich in ihrer Intensitätsverteilung wie Bild und Spiegelbild verhalten (siehe Abb. 3.43 unten). Bei ant-BMTFP **32** kann man neben dem enormen bathochromen Stokes-Shift der Bande auch noch den Verlust der Struktur der Bande feststellen, die sich schließlich in einer breiten, stark relaxierten Bandenform manifestiert. Diese Bandenverbreiterung resultiert aber definitiv nicht aus einer effektiven Lösungsmittel-Reorganisation, da, wie Solvatochromie-Untersuchungen ^[148] bereits gezeigt haben, die Fluoreszenzspektren von **32** und **33** nicht wesentlich von der Polarität der Lösungsmittel abhängen (siehe Tab. 3.4.4).

Es ist aber auch offensichtlich, daß das Fluoreszenzemissionsspektrum, wenn auch nur in geringen Anteilen, einen gewissen Beitrag von strukturierter, unrelaxierter Emission (siehe Abb. 3.43 oben) enthält.

Verbindung	Lösungsmittel	λ_{\max} / nm
32	Cyclohexan	440
	Methylcyclohexan	441
	THF	445
	Acetonitril	443
	DMSO	445
33	Cyclohexan	438
	Methylcyclohexan	440
	THF	442
	Acetonitril	441
	DMSO	442

Tabelle 3.4.4 Untersuchungen zur Solvatochromie der Fluoreszenzemissionsbanden ^[148] von **32** und **33**

In der folgenden Tabelle sind die Fluoreszenzquantenausbeuten der fluoreszierenden Komponenten **32** und **33** zusammengestellt, die von Frau Dr. K. Tsyganenko in Grenoble gemessen wurden. ^[148]

Verbindung	Lösungsmittel	f_F offene Isomere
<u>32</u>	Cyclohexan	0.016
	Methylcyclohexan	0.012
	THF	0.005
	Acetonitril	0.0028
	DMSO	0.0042
	Polymermatrix (Silicon)	0.12 ^[147] (Temp.: 4K)
<u>33</u>	Cyclohexan	0.033
	Methylcyclohexan	0.009
	THF	0.0026
	Acetonitril	0.0015
	DMSO	0.0038

Tabelle 3.4.5 Fluoreszenzemissionsquantenausbeuten f_F von **32** und **33** nach [147, 148]

Die Temperaturabhängigkeit der Emissionsspektren wurde auch in einer Silicon-Matrix untersucht.

Die Fluoreszenzemission wird mit abnehmender Temperatur sozusagen eingefroren; dies läßt sich u.a. mit der thermisch eingeschränkten Torsionsbeweglichkeit der beiden Anthryl-Substituenten an der BMTFP-Schaltereinheit in der immer starrer werdenden Silicon-Matrix und der einhergehenden strukturellen Umorientierung in der umgebenden Matrix begründen.

Die folgende Abb. 3.44 zeigt die Fluoreszenzemissionsspektren von **32** in fester Matrix in einem weit ausgelegten Temperaturbereich von 4 K bis RT (293 K).

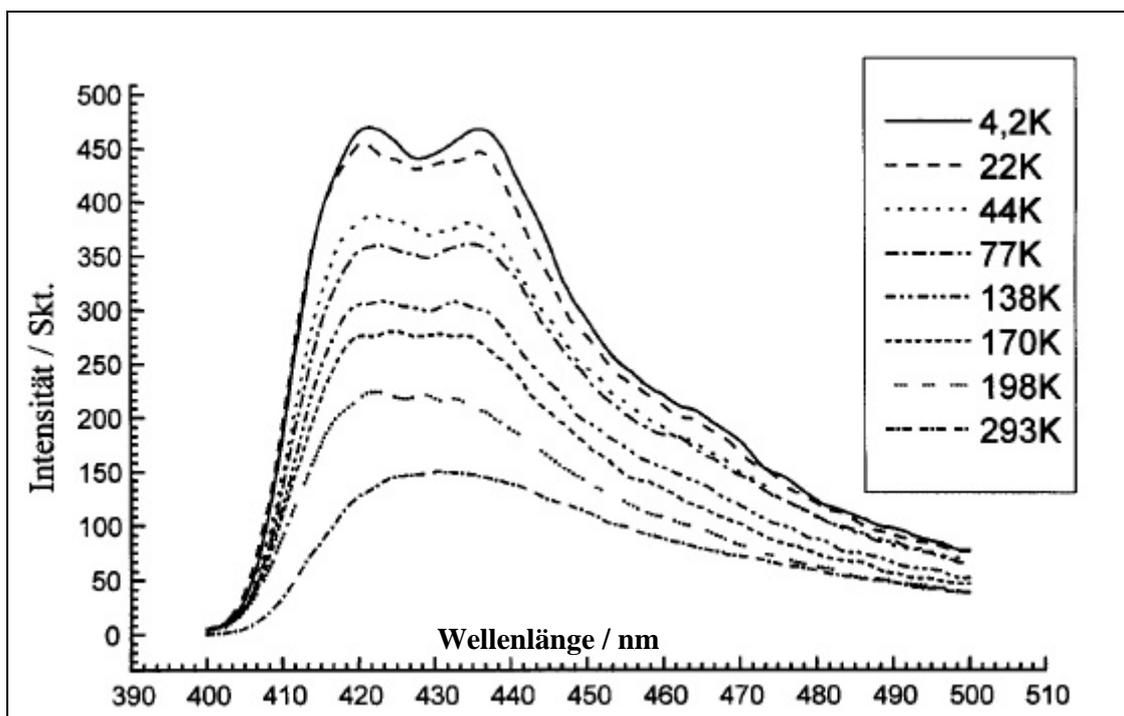


Abbildung 3.42 Temperaturabhängige (4 K – 293 K) Fluoreszenzmissionsspektren von **32** in einer Silicon-Matrix^[147]

Die beiden Chromophore sind also eher orthogonal entkoppelt zueinander aufgestellt, so daß ein zuvor in Lösung feststellbarer Anregungsdichteenergietransfer stark eingeschränkt ist. Darauf weist auch ein Vergleich der beiden Fluoreszenzbanden in fester Matrix und in Lösung (vgl. hierzu auch Abb. 3.43 oben und Abb. 3.44) hin. In der starren Polymermatrix besitzt die Fluoreszenzbande, im Vergleich zu der doch erheblich durch Relaxation verbreiterten Bandenform in Lösung, eine stark gestauchte Form. Weiterhin nimmt die Fluoreszenzquantenausbeute in fester Matrix fast um den Faktor 12 zu. Umgekehrt nimmt auch konsequenterweise nach [147] die Reaktionsquantenausbeute in der Silicon-Matrix deutlich ab.

Zur Untersuchung der Lebensdauer der Fluoreszenz wurden eingehende Messungen^[19,148,152,158] mit Hilfe der *Streak-Camera*-Messmethode angestrengt. Die folgende Abbildung zeigt eine exemplarische Darstellung der Fluoreszenzabklingkurve, aufgenommen mit einer *Streak-Camera*. Es wird deutlich, daß die Fluoreszenz inhomogen ist und mindestens aus zwei unterschiedlichen Komponenten resultiert. Die Proben wurden in Abb. 3.45 mit einer Strahlungsquelle bei 380 nm angeregt. Anschließend wurden bei verschiedenen Detektionswellenlängen die Fluoreszenzabklingkurven aufgenommen. Die Ergebnisse werden zusammenfassend in Tabelle 3.4.6 dargestellt.

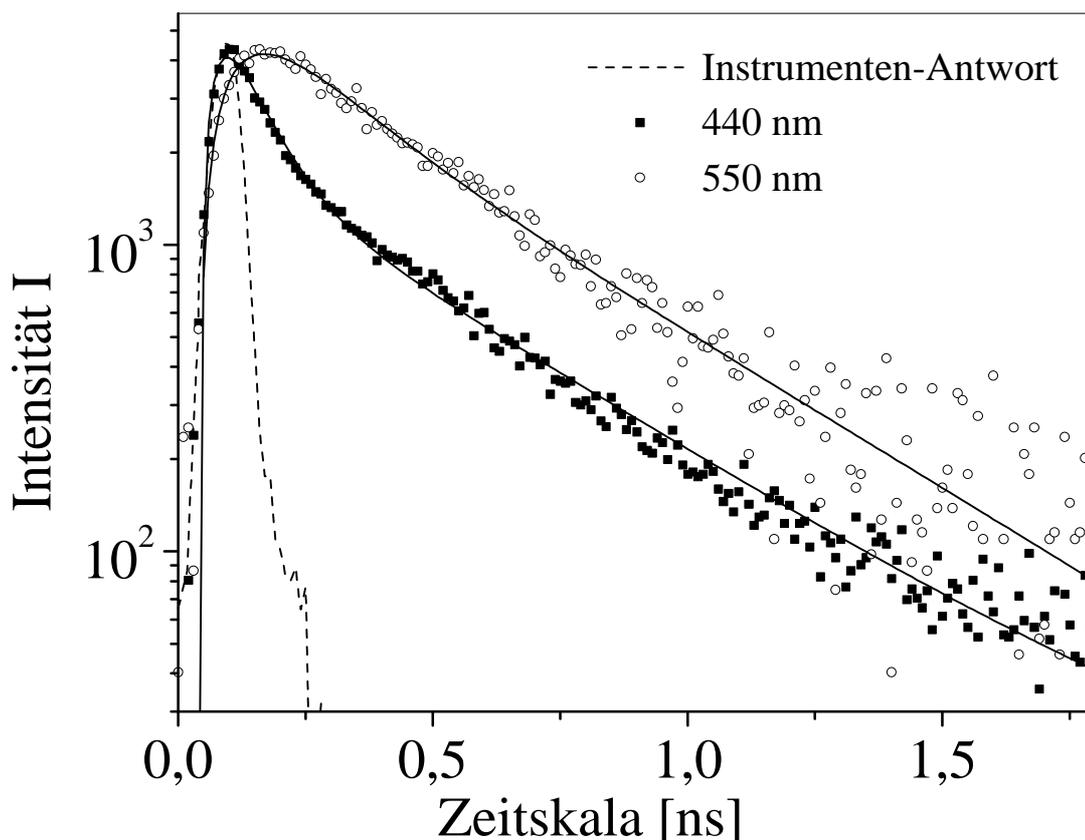


Abbildung 3.43 Fluoreszenzlebensdauer-Messungen: Fluoreszenzabklingkurven von ant-BMTPP **32** (Anregung bei 380 nm) bei den Meßwellenlängen 440 nm (quadratische Meßpunkte) und bei 550 nm (runde Meßpunkte)

Die zuvor bereits eingeführte Vergleichskomponente 9-Methylantracen besitzt in Dichlormethan als LM eine geringe Fluoreszenzlebensdauer von 6.8 ± 0.2 ns. Im Vergleich dazu baut sich die Fluoreszenz bei dem vorliegenden Photosystem **32** deutlich langsamer ab.

Man kann generell zwei getrennte Bereiche unterscheiden. Auf der Zeitskala bis ca. 100 ps klingt die Fluoreszenz schnell an um anschließend im Zeitbereich bis einigen ns abzuklingen. Der Anstieg der Fluoreszenz konnte zeitlich nur mit einer Auflösung von 20-30 ps gemessen werden. So war es nur möglich den Anstieg der Fluoreszenz bei der Detektionswellenlänge 550 nm mono-exponentiell mit einer Zeitkonstante von 70 ps anzunähern. Dagegen ist die Abklingzeit der Fluoreszenz signifikant schneller als im 9-Methylantracen. Die Fluoreszenzabklingkurve, die bei 440 nm detektiert wurde, konnte biexponentiell mit den Zeitkonstanten 75 ± 5 ps und 430 ± 30 ps und einem relativen Amplituden-

verhältnis von 4.5:1 angenähert werden, während bei 550 nm die Zeitkonstanten 140 ± 10 ps und 430 ± 30 ps mit einem relativen Amplitudenverhältnis von 1.5 : 1 ermittelt wurden.

Verbindung	Anregungs- wellenlänge in nm	Detektions- wellenlänge in nm	Fluoreszenz- lebensdauer t_F in ps	Fluoreszenz- lebensdauer t_F in ps	Amplituden- verhältnis
<u>32</u>	380	400 [#]	36 [#]	186 [#]	2.9 [#]
	380	430 [#]	80 [#]	389 [#]	9.8 [#]
	380	440	75 ± 5	430 ± 30	4.5
	380	500 [#]	75 [#]	285 [#]	3.6 [#]
	380	550	140 ± 10	430 ± 30	1.5

Tabelle 3.4.6 Übersicht über die gemessenen und abgeschätzten Fluoreszenzlebensdauer von ant-BMTFP **32** nach Anregung bei 380 nm in Dichlormethan; #: abgeschätzte Werte nach [148,152]

Wie quantenchemische Rechnungen ergeben haben (siehe Kapitel 4), hängt der Anregungsdichteenergieübertrag von den Anthryl-Gruppen auf die Schaltereinheit von dem geometrischen Torsionswinkel zwischen den Anthryl-Substituenten und der BMTFP-Gruppe ab. Dieser Einstellwinkel der Anthrylgruppen variiert stark um einen Mittelwert von $55 - 75^\circ$. Transiente Absorptionmessungen von *Ern et. al.* bestätigen die Zeitkonstante für die Anregungsenergieübertrag in einem Bereich von 2 bis 40 ps, der über einen Übergangszustand ohne Ladungstransferbeteiligung erfolgt.^[152] Das Fluoreszenzspektrum verschiebt sich somit mit zunehmenden Anregungsenergieübertrag deutlich bathochrom.

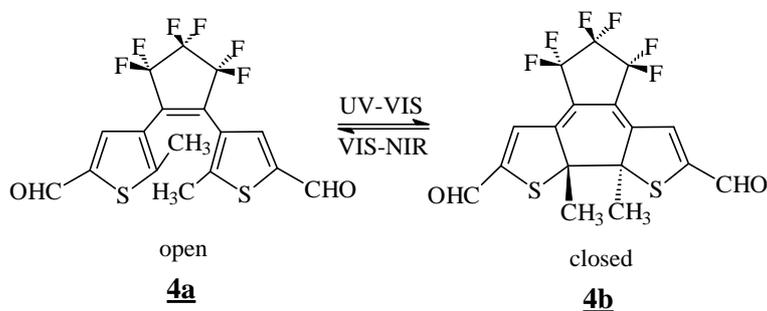
Eine abschließende Betrachtung und Diskussion der Reaktionskinetik unter Einbeziehung der vorliegenden Ergebnisse von quantenchemischen Rechnungen und ultraschneller fs-Absorptionsspektroskopie folgt im einzelnen detailliert im Kapitel 4.

3.5 Fluorenyl-Substituierte BMTFP-Photosysteme

(„9Flu-BMTFP“ und „9Flu/cho-BMTFP“)

3.5.1 Synthese und Spektroskopische Charakterisierungen von 1,2-Bis-(2-methyl-5-(fluoren-9-enyl-methylen)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **36** und von 1-(2-methyl-5-(fluoren-9-enyl-methylen)-thien-3-yl)-2-(2-methyl-5-formyl-thien-3-yl)-hexafluorocyclopenten **37**

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Synthese des direkt an das BMTFP-Hauptsystem durch Konjugation gekoppelten Fluorenyl-BMTFP **36** und des unsymmetrischen Derivates **37**:



Versuche 23 - 24

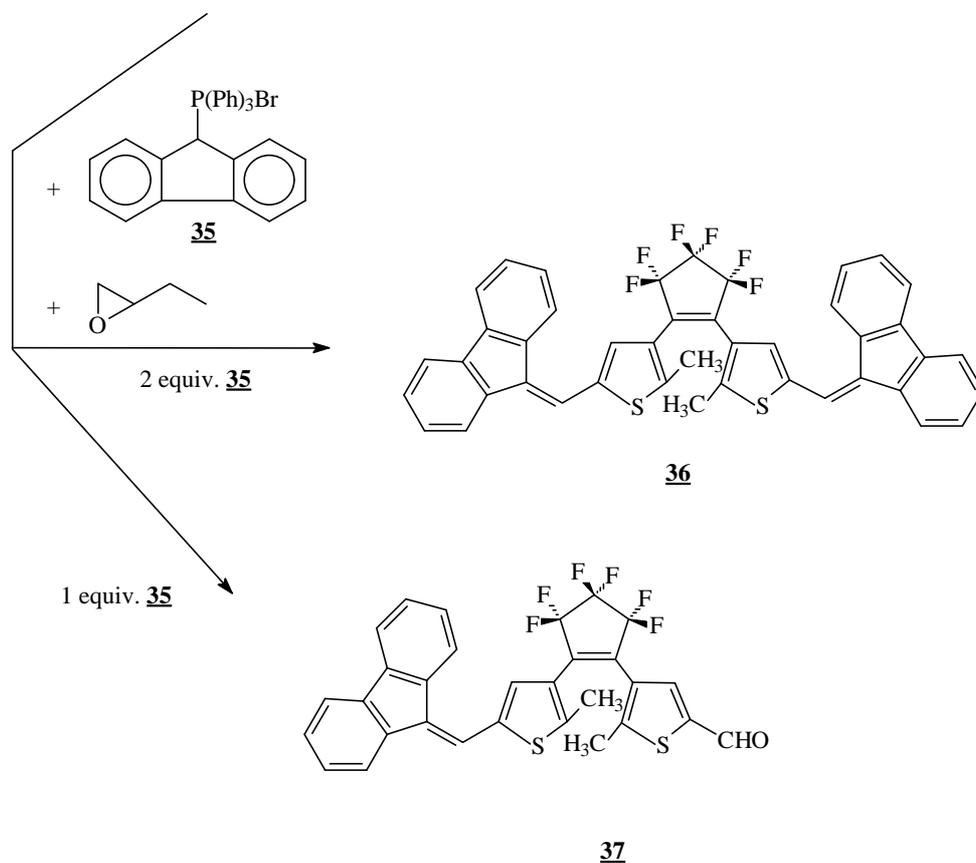


Abbildung 3.44 Syntheschema der Verbindungen **36** und **37**

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Verbindungen sind exemplarisch für die Charakterisierung angeführt (weitere Details: siehe Experimentalteil):

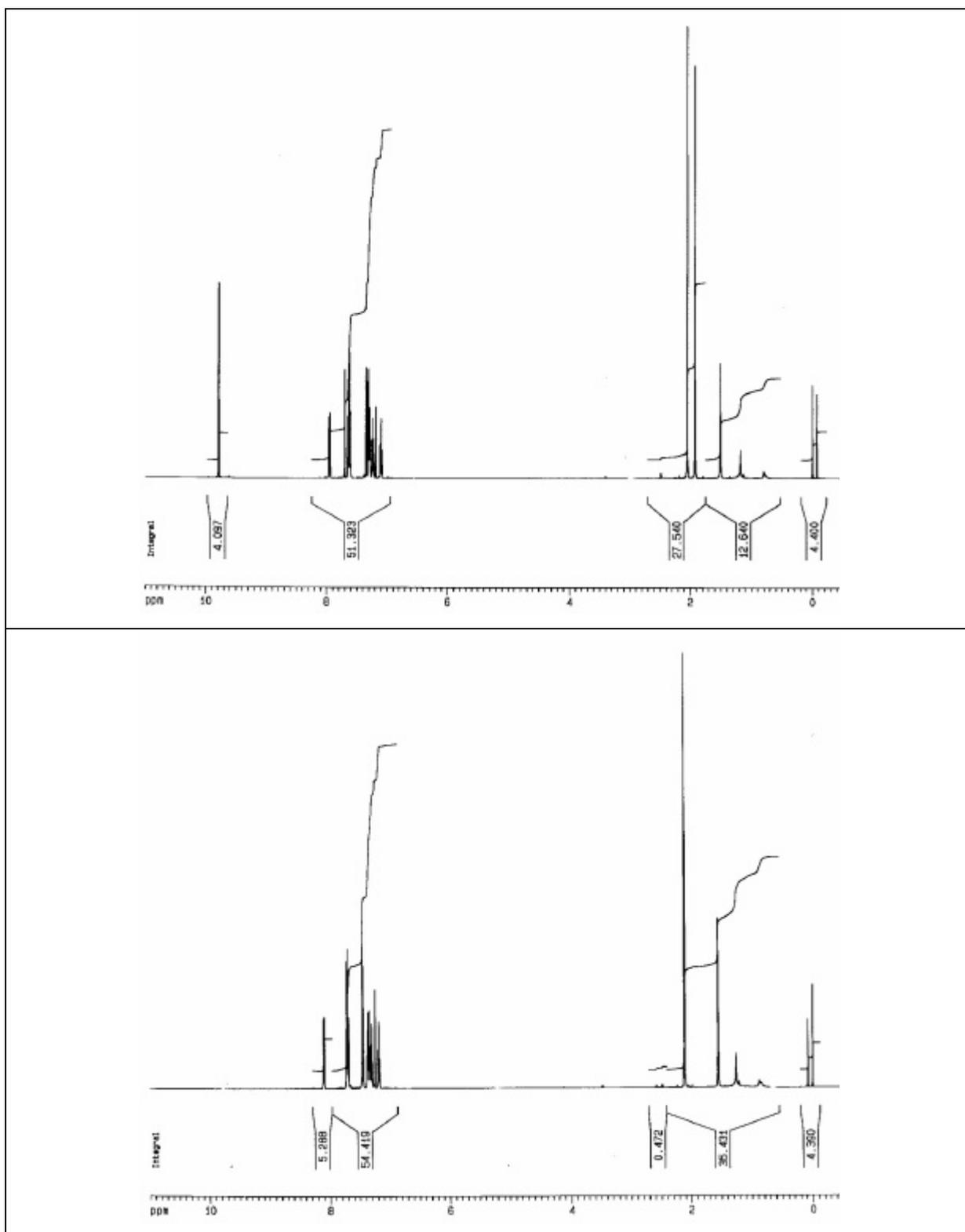


Abbildung 3.45 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **35** (unten) und **37** (oben) (LM: CDCl_3 / TMS / 500 Mhz)

Die Abbildung 3.48 zeigt zusammenfassend die Absorptionsspektren der Verbindungen **35** und **37** :

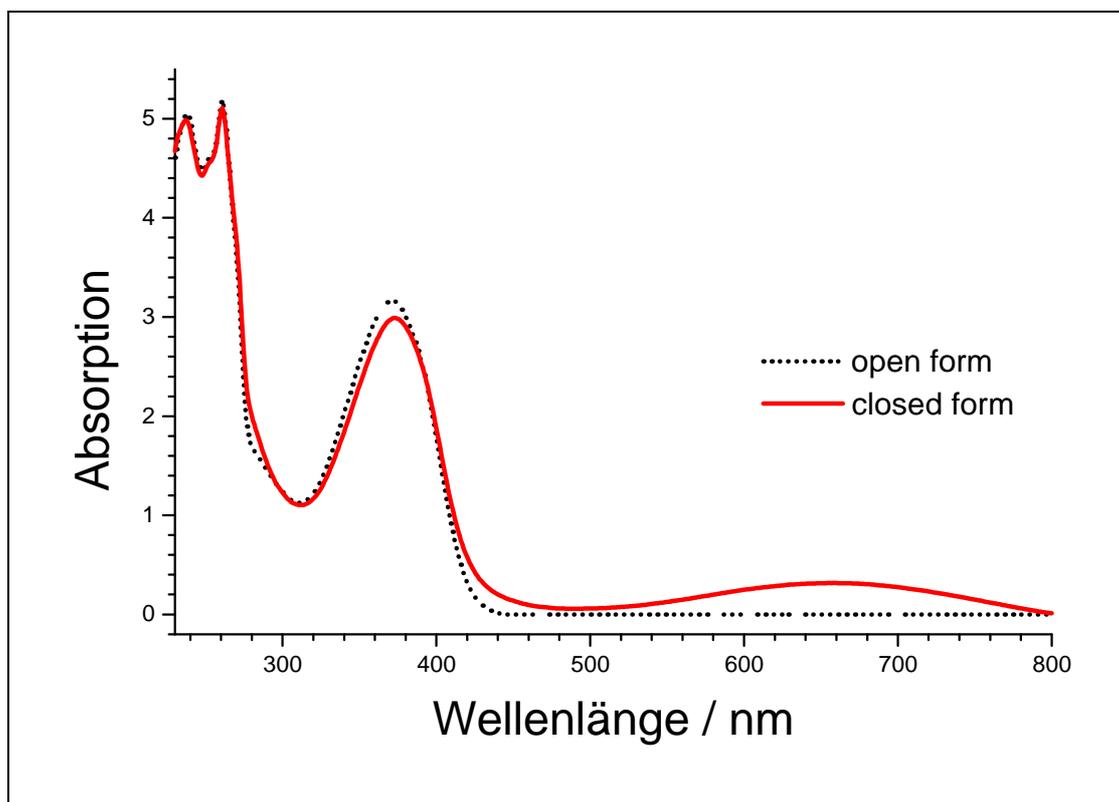


Abbildung 3.46 UV-Vis-Spektren der offenen und geschlossenen Formen der Verbindung 36 (LM CH_2Cl_2 ; Bestrahlungszeit (254 nm) >120 Minuten)

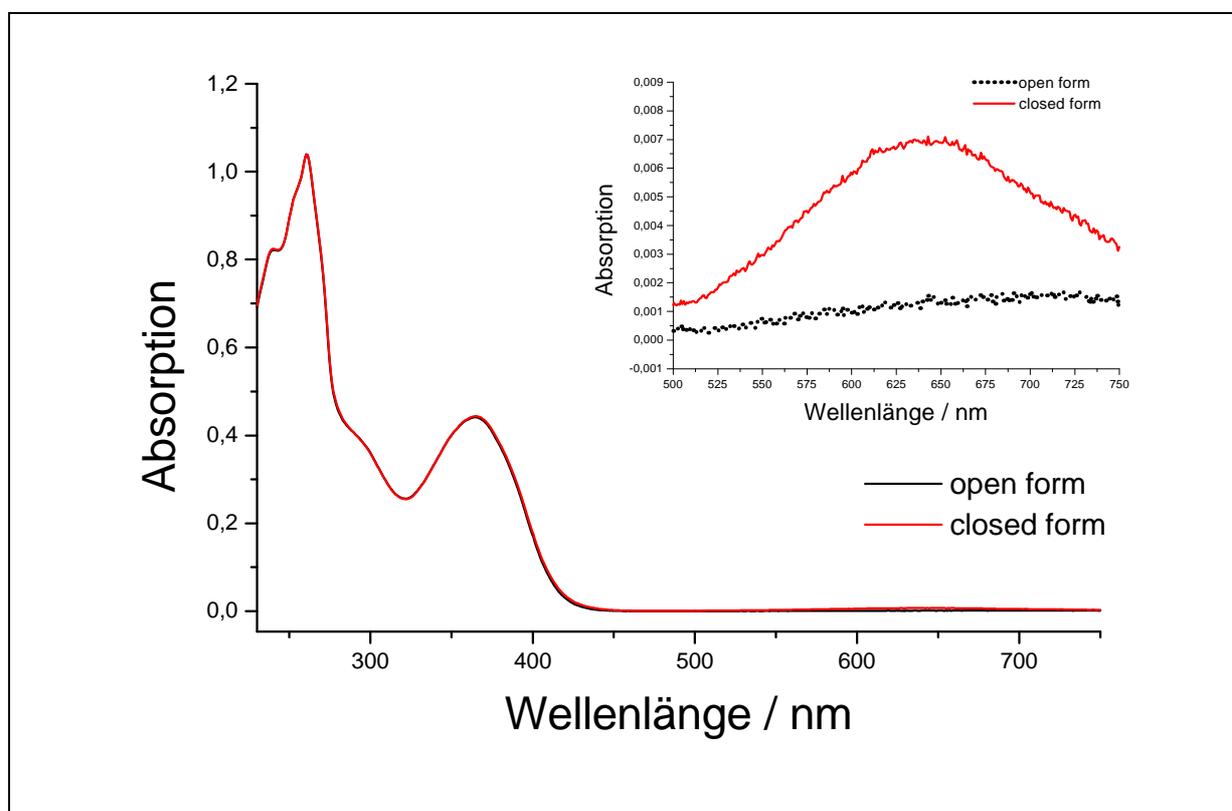


Abbildung 3.47 Detailansicht der UV-Vis-Spektren der Verbindung 37 (LM: Dichlormethan; Bestrahlungszeit (254nm) >120 Minuten)

Die untersuchte Ringschlußreaktion ist bei diesen Vertretern der BMTFP-Klasse durch eine sehr effektiv wirksame Delokalisation der Anregungsenergiedichte an die Substituentenpositionen soweit herabgesetzt, daß diese Verbindungen nur eine geringe Tendenz zur photochemischen Reaktion zeigen und somit letztendlich nicht als Datenspeichermaterialien in Frage kommen können. Weiterhin haben bereits ausführliche Untersuchungen von *Ern et al.* mit fs-auflösender transientser Absorptionsspektroskopie gezeigt, daß weder bei 272 nm noch bei 410 nm die photochemisch induzierte Ringschlußreaktion angeregt werden kann. Der bei diesen Anregungswellenlängen präparierte S_1 -Zustand der offenen Form klingt mit einer Zeitkonstante von 10.5 ps monoexponentiell ab. Da keine Fluoreszenz detektiert werden konnte, ist die Desaktivierung auf die innere Konversion und auf *Inter-system Crossing* (ISC) zurückzuführen.

Somit fallen diese Verbindungen für weitere Untersuchungen aus dem Rahmen und werden deshalb im weiteren Verlauf der Untersuchungen nicht weiter abgedeckt.

Abschließend noch die UV-Vis-Daten in einer Zusammenstellung für die beiden Fluorenyl-BMTFP-Derivate:

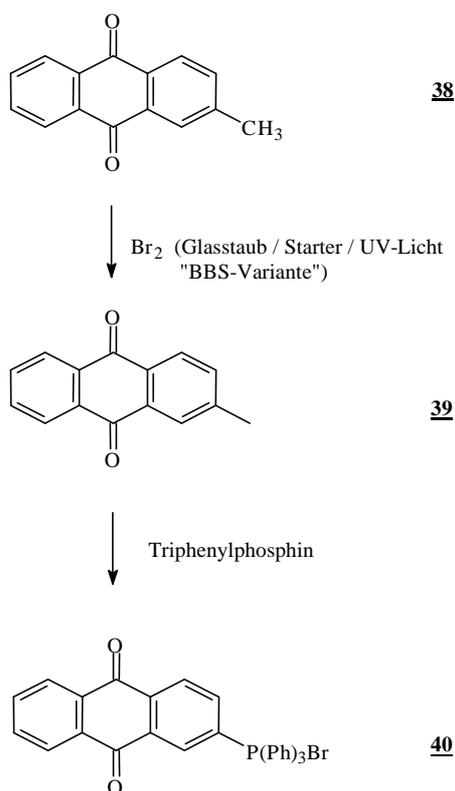
Verbindung	LM	λ_{\max}/nm (lg e) open form	λ_{\max}/nm (lg e) closed form	$\Delta\lambda_{\max}/\text{nm}$
<u>36</u>	CH ₂ Cl ₂	371 (4.60)	658	287
<u>37</u>	CH ₂ Cl ₂	358 (4.39)	629	271

Tabelle 3.5.1 UV-VIS-Daten der Photosysteme 36 und 37

3.6 Elektrochrome BMTFP-Photosysteme auf Anthrachinon-Basis („aq-BMTFP“ und „aq/cho-BMTFP“)

3.6.1 Synthese und Spektroskopische Charakterisierungen von 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(2-(anthrachinon-2-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)-hexafluorocyclopenten 41 und von 1,2-Bis-(2-methyl-5-(2-(anthrachinon-2-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 42

Die Synthese der potentiell elektrochromen Anthrachinon-Verbindungen **41** und **42** beginnt mit der nicht ganz so einfachen Synthese des 2-Anthrachinonyl-methyl-triphenylphosphoniumbromides **40**. Hier geht man zunächst von 2-Methylantrachinon (95%ig) **38** aus und bromiert das zuvor mehrmals (!) durch Umkristallisieren vorgereinigte Rohprodukt. Anschließend wird das trockene Edukt in einer aufwendigen Reaktionsfolge unter portionierter Zugabe von Radikalkettenstartern und fein zermahlenem Glasstaub als katalytische, aktive Oberfläche mit UV-Strahlern bestrahlt und zum Sieden erhitzt („BBS-Variante“[♦] zur Bromierung von Methyl-Anthrachinon).

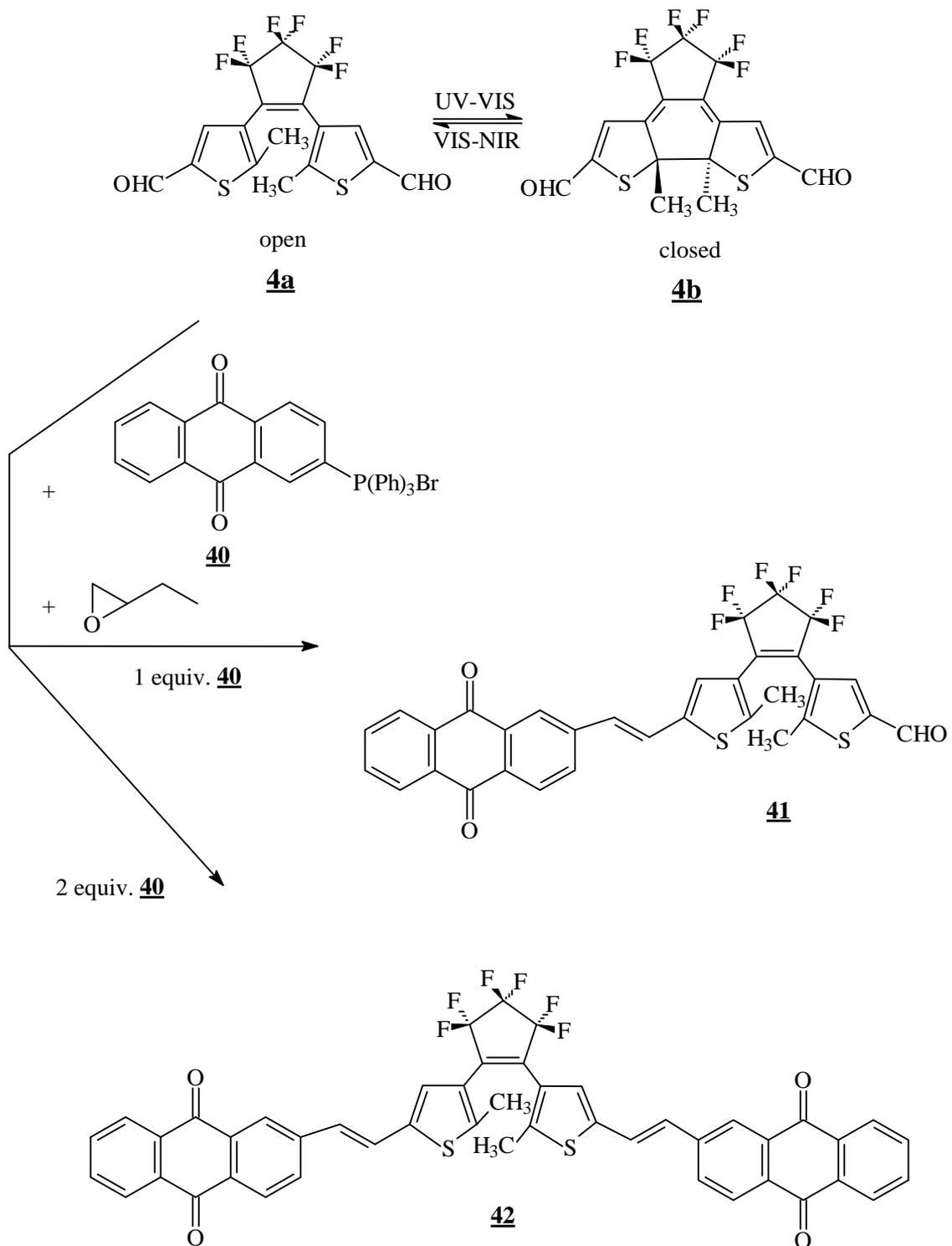


Die katalytischen Mengen Glasstaub und große Mengen an Radikalstartern sind unumgänglich für das Gelingen der Reaktion. Ohne diese Vorkehrungen erhält man fast ausschließlich das Edukt zurück. Dies liegt vorwiegend wohl an der Fähigkeit des Anthrachinons, durch elektrochemische Redox-Prozesse die benötigten Radikale zu deaktivieren. Das Bromid **39** wird anschließend mit Triphenylphosphin umgesetzt und man erhält nach ca. 8 Stunden Rühren das gewünschte Anthrachinon-Phosphoniumsalz **40** in recht guten Ausbeuten.

Abbildung 3.48 Syntheschema von **40**

Dieses Phosphoniumsalz wird für die weitere Synthese mit dem CHO-BMFTP **4** umgesetzt und man erhält die Anthrachinon-BMFTP-Derivate **41** und **42** (siehe Abb. 3.49)

[♦] BBS-Methode: Bromierung von Methylantrachinon nach *Bens-Broszeit-Schmidt*


 Abbildung 3.49 Syntheschema der Verbindungen **41** und **42**

Die nachfolgenden Abbildung zeigen die UV-Vis-Absorptionsspektren und das Fluoreszenz-Emissionsspektrum der Hauptkomponente, des Bis-Anthrachinon-Derivates **42**:

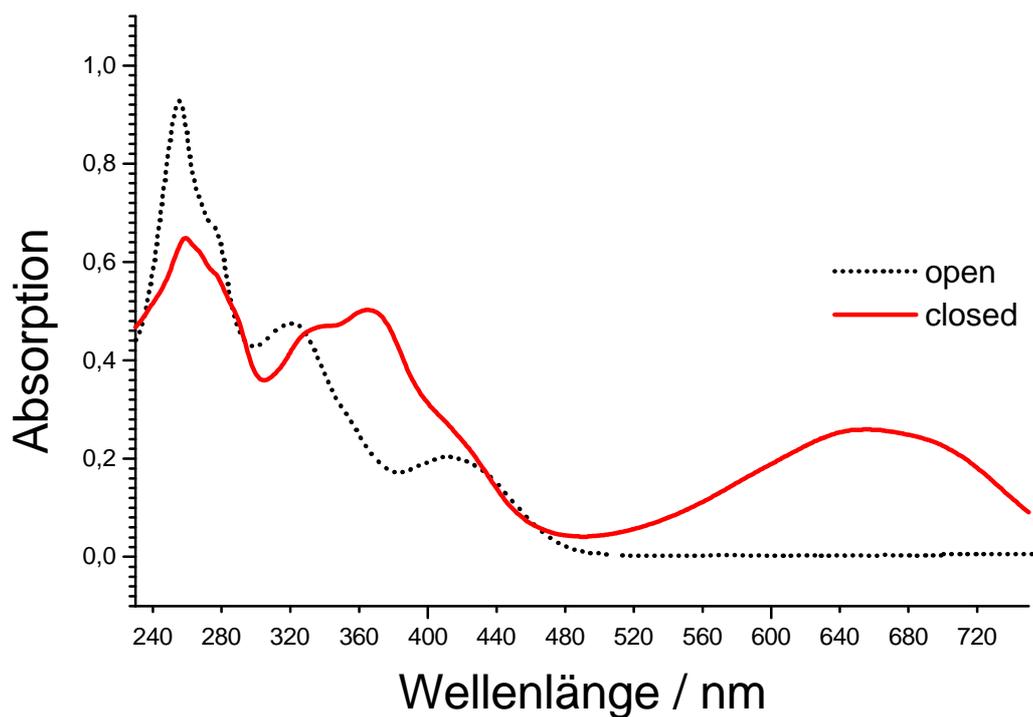


Abbildung 3.50 UV-Vis-Spektren von Bis-Anthrachinon-BMTFP **42** in Dichlormethan

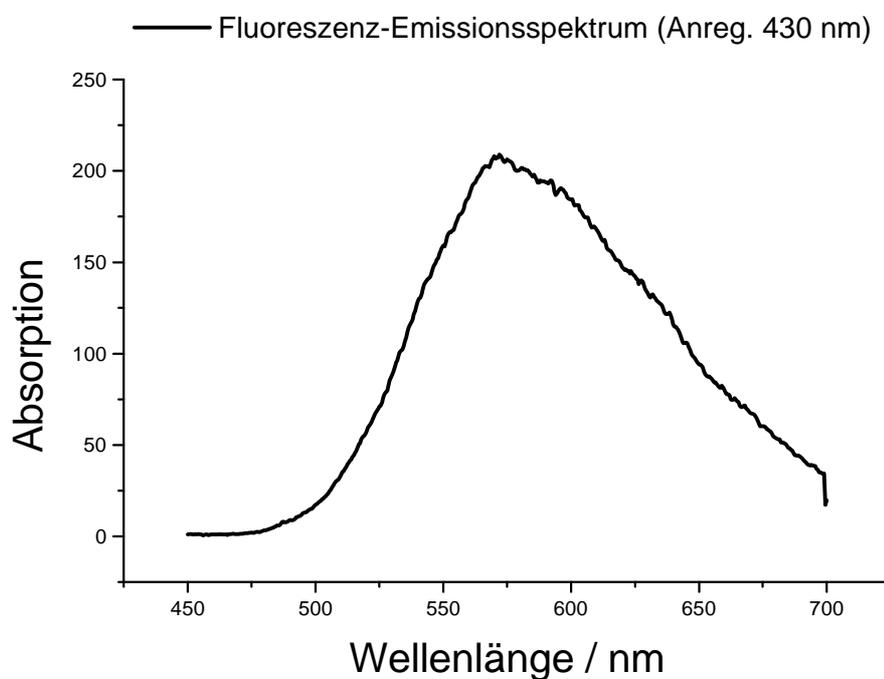


Abbildung 3.51 Fluoreszenz-Emissionsspektrum von Bis-Anthrachinon-BMTFP **42** (angeregt bei 430 nm)

Erste UV-Vis-Daten der beiden Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Verbindung	LM	I_{\max}/nm (lg e) open form	I_{\max}/nm (lg e) closed form	DI_{\max}/nm
<u>41</u>	CH ₂ Cl ₂	411	613	202
<u>42</u>	CH ₂ Cl ₂	414 (4.20)	654	240

Tabelle 3.6.1 UV-VIS-Daten des Photosystems 41 und 42

Diese Anthrachinon-BMTFP-Derivate sollten aufgrund ihrer doch reichlich untersuchten Redoxaktivität im System „Chinon/Hydrochinon“ ein interessantes Studienobjekt bezüglich des Themengebietes einer photochemisch schaltbaren Redox-Schaltereigenschaft darstellen. *Lehn* hat mit seinen Arbeiten zu den Hemichinon-substituierten BMTFP-Derivaten [75-77] (siehe Abb. 3.53) bereits potentielle Anwendungsmöglichkeiten von sogenannten „Redox-Schaltern“ aufgezeigt. So sollte eine sogenannte „Verriegelung“ der photochemischen Reaktivität durch elementare Redoxprozesse dazu führen, daß die BMTFP-Systeme stabiler gegen die Photodioden-Laser-Auslesung beim Datentransfer eines Datenträgers reagieren („non-destructive read-out“) und somit die möglichen Photozyklen sich enorm steigern lassen würden. Daneben sind schon anfängliche Untersuchungen von *Irie et al.* [58,78,80] publiziert, die sich u.a. auch mit den elektrochemischen Prozessen an entsprechend modifizierten BMTFP-Derivaten beschäftigen.

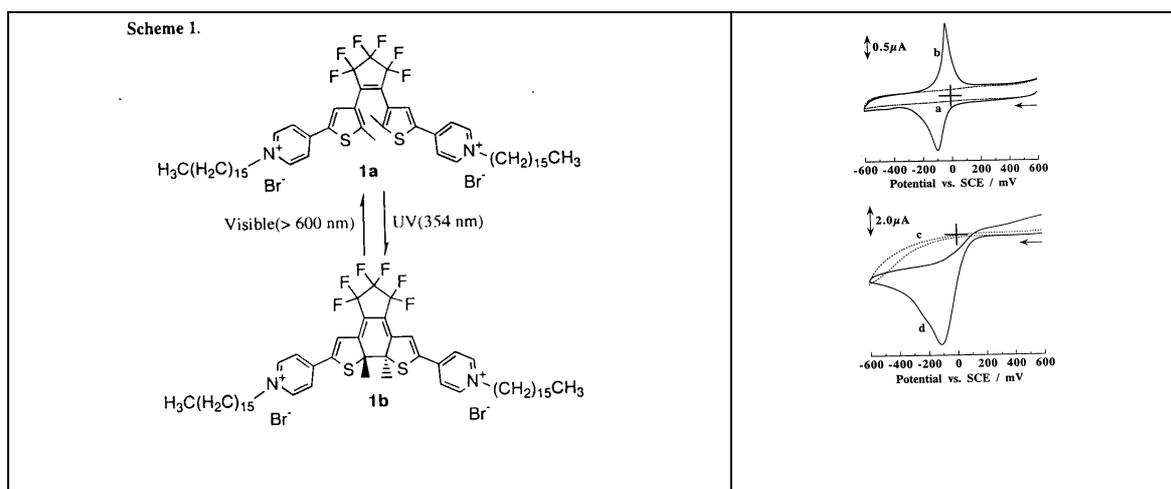


Abbildung 3.52 Elektrochemische CV-Untersuchungen an einem BMTFP-System von Irie et al. nach [78]

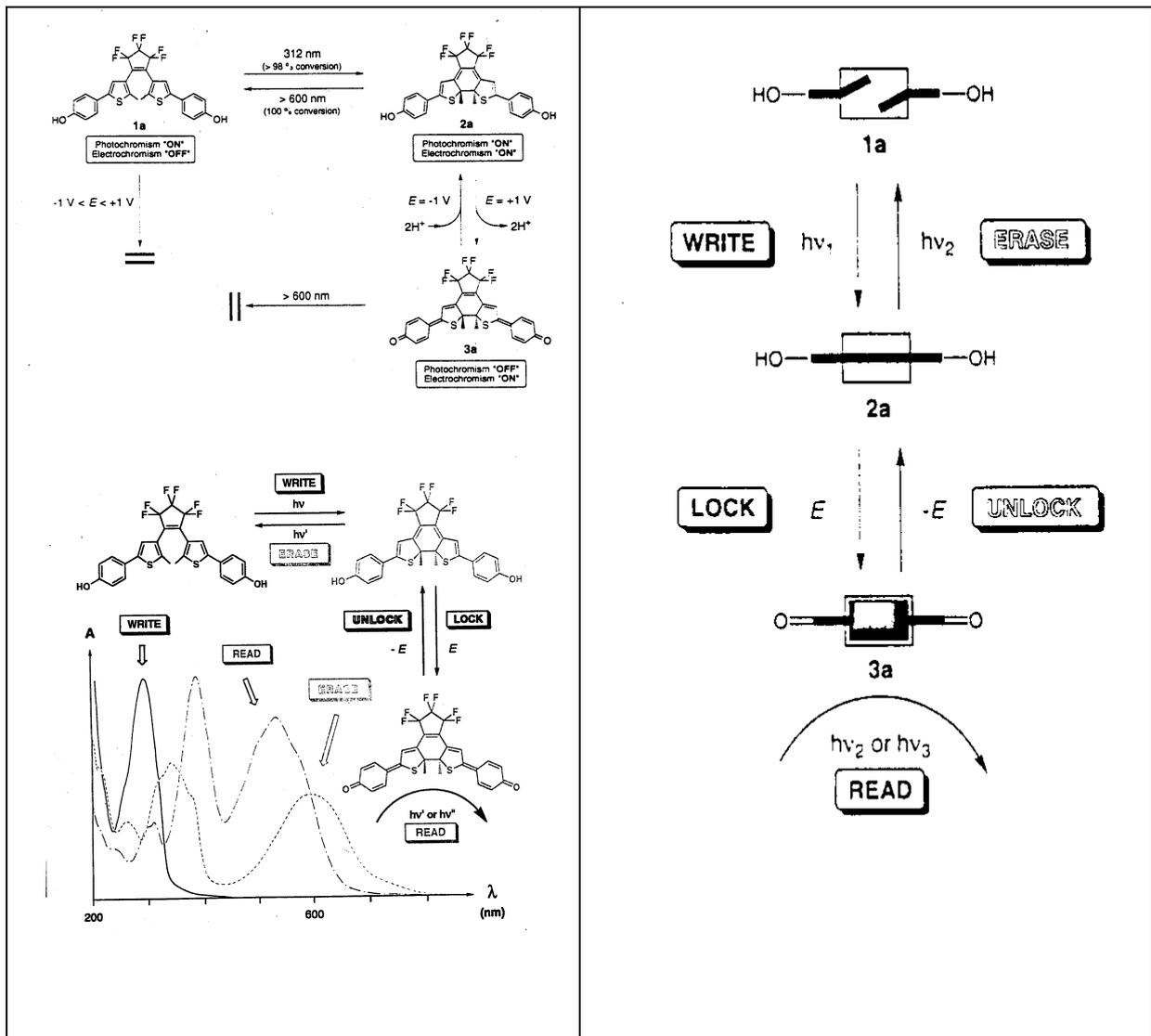


Abbildung 3.53 BMTFP-Redoxschalter nach einem Modell von Lehn et. al. nach [75-77]

Im Rahmen des Forschungsprojektes „Photochrome Dithienylethene“ der VW-Stiftung sind neben ersten sondierenden Untersuchungen^[172] auch entsprechende weitergehende Analysen (z. Bsp. elektrochemische Cyclovoltammometrie-Untersuchungen, etc) in Auftrag gegeben worden. Weiterhin sollen diese Materialien in Kombination mit dem Bisaldehyd **4** als Vergleichssubstanz in potentiell Leuchtdiodenmaterial (organische PLED, etc.) eingebaut werden und die gezielte Beeinflussung der photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften des Materials durch photo- und- evtl.- elektrochemisch induzierte Ringöffnungs- und Ringschlußreaktion untersucht werden. Die Verbindungen **41** und **42** werden derzeit in einer aktuellen Staatsexamensarbeit (Frau C. Buers) bearbeitet. Die komplette Charakterisierung und weitere Ergebnisse liegen aber derzeit noch nicht vor und sollten dann in weiteren Publikationen öffentlich zugänglich gemacht werden.

3.7 Liquid-Crystal-Modellsysteme auf BMTFP-Basis und Chirale BMTFP-Photosysteme („C₁₅-Alkenyl-BMTFP“ und „chiral-BMTFP“)

3.7.1 Synthese und Spektroskopische Charakterisierungen von 1-(2-methyl-5-(pentadecen-1-yl)-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 44

Im abschließenden Kapitel 3.7 beschäftigt sich diese Arbeit mit wichtigen flüssigkristallinen oder chiralen BMTFP-Derivaten. Die Synthese eines ersten langgestreckten linearen „LC“-Systems, welches in Reinsubstanz oder als reaktive Dotierung eingesetzt werden kann, beschreibt die folgende Abbildung:

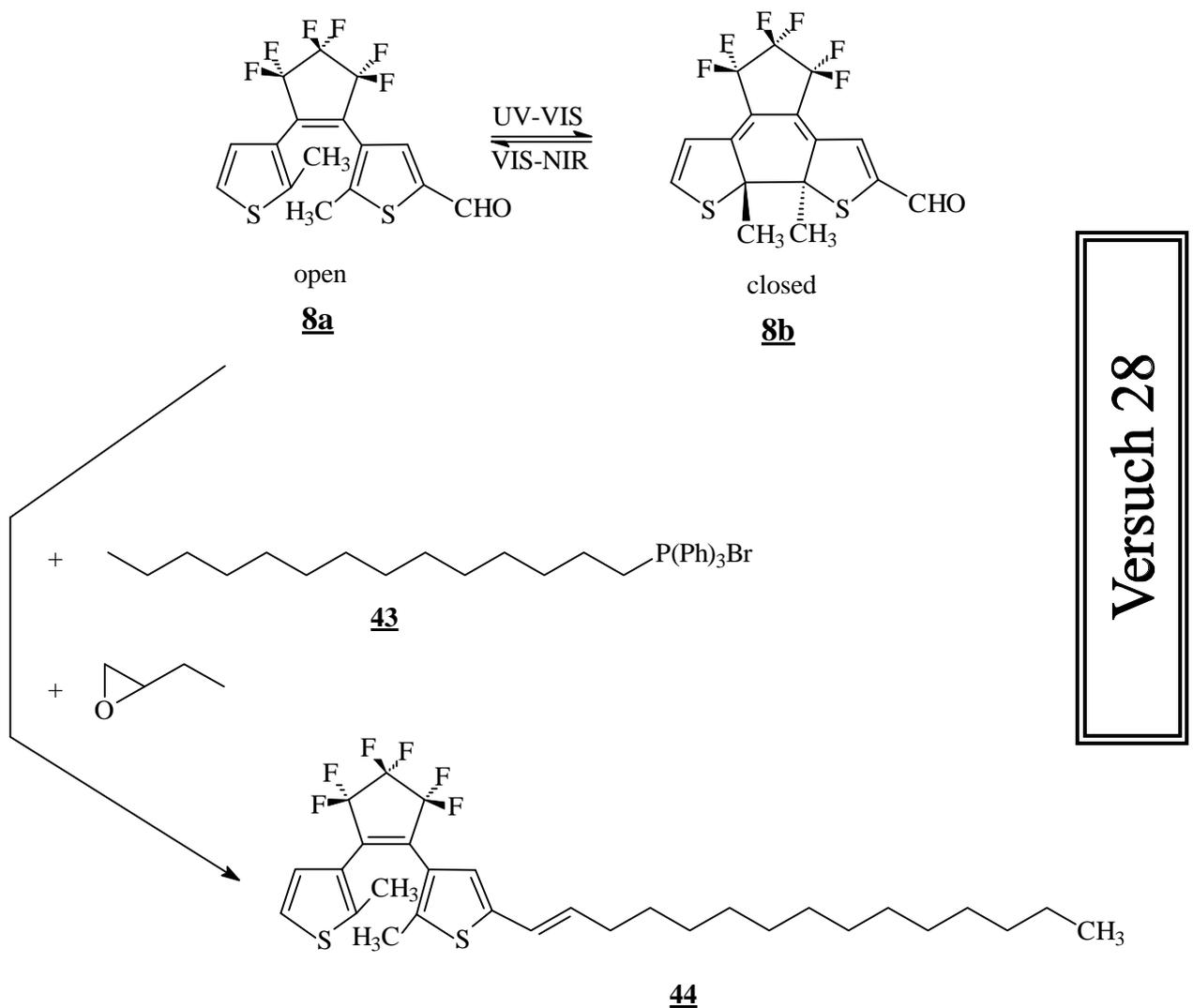


Abbildung 3.54 Syntheschema der Verbindung 44

Die Intensität der Forschungsaktivitäten im Bereich der Flüssigkristall-Technologie in der Computer- oder Kommunikationstechnik ist in den letzten Jahren enorm angestiegen. Die heutige massenspezifische Anwendung zielt auf die Entwicklung von neuartigen zukunftsweisenden Displaytechnologien (z. Bsp.: LCD-Displays oder digital ansteuerbare TFT-Monitore in Mobilanwendungen (PDAs, Notebooks, Telekommunikationsgeräte, etc)). Insbesondere Entwicklungen auf dem Gebiet der optischen Ansteuerung im Gegensatz zur derzeit aktuellen optoelektrischen Ansteuerung versprechen dramatische Verbesserungen der Ansprechdynamik und Produktqualität. So sind optisch schaltbare Flüssigkristallsysteme vielversprechende Hoffnungsträger für die molekulare Elektronik. *Feringa* ^[159] et al. konnten bereits 1998 erste erfolgreiche Untersuchungen zur Beeinflussung von flüssigkristallinen Phasen mit Hilfe von photochemisch schaltbaren Diarylethen-Derivaten durchführen. In Arbeiten des Forschungsprojektes „Photochrome Dithienylethenfarbstoffe“ der Arbeitsgruppe um *Prof. C. Kryschi* wurde der Einfluß von BMFTP-Derivaten, insbesondere von H/C₁₅-Alkenyl-BMFTP **44**, auf den Phasenübergang des nematischen Flüssigkristalls 4'-Octylbiphenyl-4-carbonsäurenitril (8CB) in Aufheiz- und Abkühlexperimenten mit Hilfe von Polarisationsmikroskopie untersucht. ^[161]

Die folgenden Abbildungen zeigen die UV-Vis-Spektren der oben genannten Verbindung:

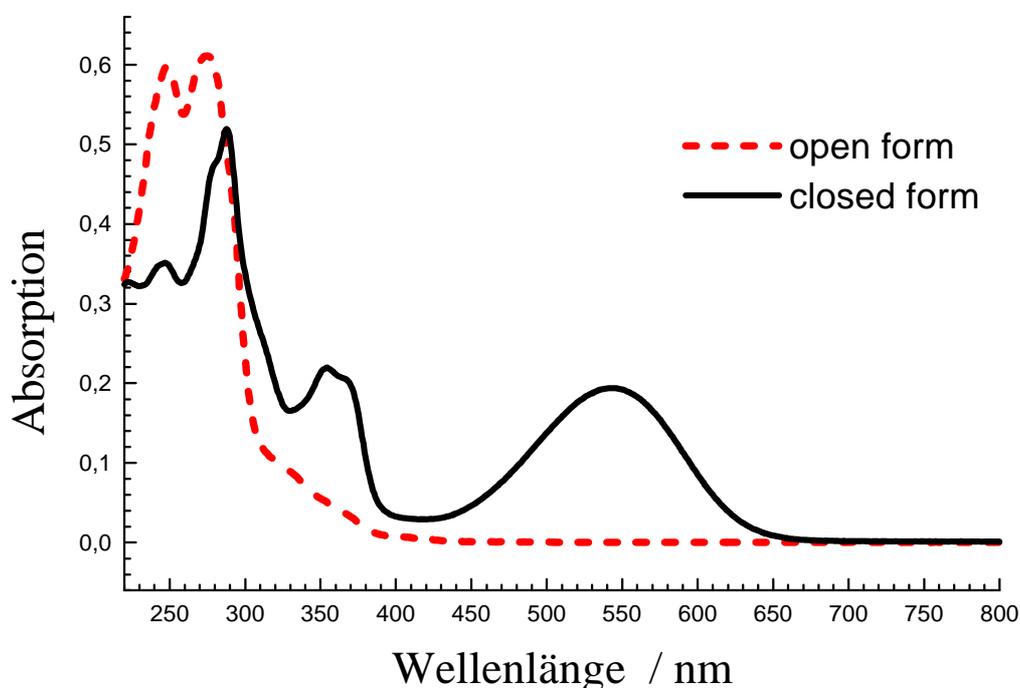


Abbildung 3.55 UV-Vis-Spektren der offenen und geschlossenen Isomere der Verbindung **44** in n-Hexan

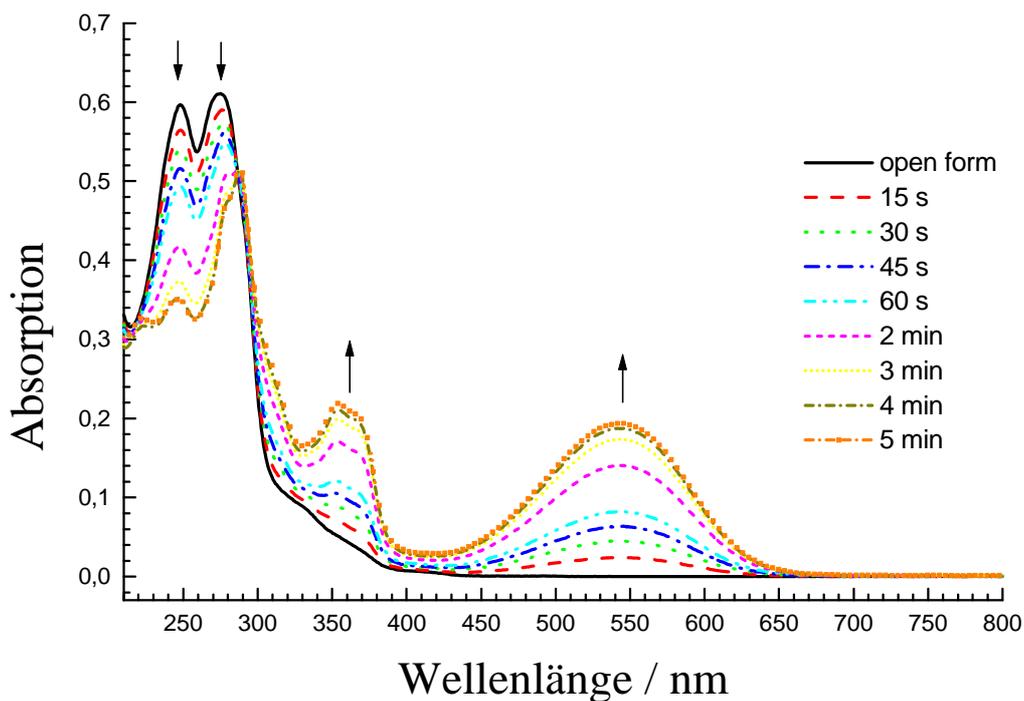


Abbildung 3.56 Schematische Darstellung der Entwicklung der UV-Vis-Absorptionsspektren von **44** während der Ringschlußreaktion (Bestrahlung 254 nm in n-Hexan als LM)

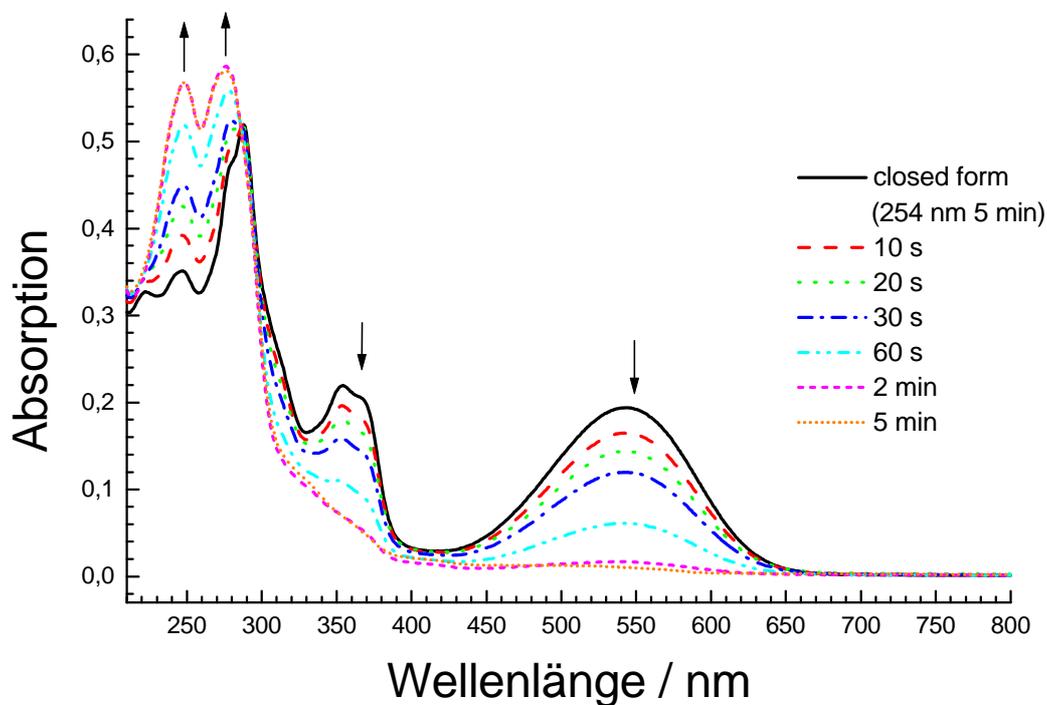


Abbildung 3.57 Schematische Darstellung der Entwicklung der UV-Vis-Absorptionsspektren von **44** während der Ringöffnungsreaktion (Bestrahlung >530nm in n-Hexan als LM)

Verbindung	LM	I_{\max}/nm (lg e) open form	I_{\max}/nm (lg e) closed form	$F_{(open \text{ @ } closed)}$	$F_{(closed \text{ @ } open)}$
44	n-Hexan	275 (4.28)	542		
	CH ₂ Cl ₂	277 (4.44)	558 (4.01)	0.39	0.024

Tabelle 3.7.1 UV-Vis-Daten und Reaktionsquantenausbeuten ^[147] des Photosystems **44**

Flüssigkristalline Verbindungen sind Verbindungen, die in genau definierten Phasen oder Modifikationen zwischen den Aggregatzuständen „fest“ und „flüssig“ vorliegen können. Sie zeigen gleichzeitig eine Fluidität von Flüssigkeiten aber auch anisotrope Eigenschaften (Doppelbrechung, etc.) in den sogenannten „Mesophasen“. Prinzipiell kann man grob drei Mesophasen, nach dem Grad der Nah- bzw. Fernordnung im Molekülverband unterscheiden:

- **Smektische Phasen:** Die Moleküle in den verschiedenen smektischen Phasen (S_A oder S_C) besitzen eine 2-dimensionale Nah- sowie Fernordnung. Es liegt sozusagen eine Orientierungsordnung in der Nahdomäne vor. Daneben kann man aber auch einen teilweise unterschiedlich stark ausgeprägten Grad an Translationsordnung feststellen.

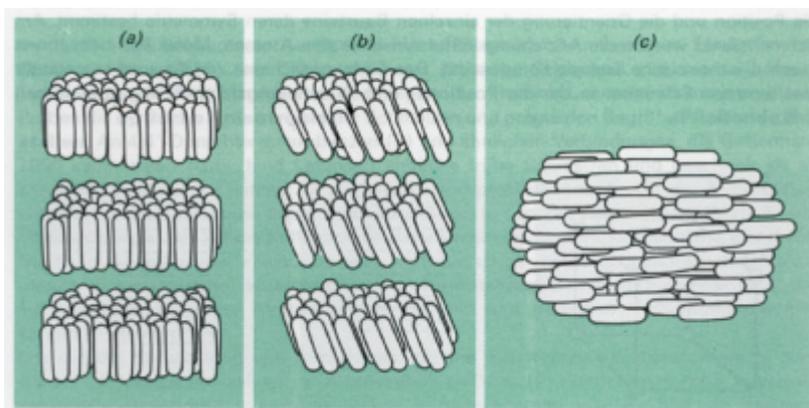


Abbildung 3.58 Schematische Darstellungen von smektischen Phasen (a. Phase S_A und b. Phase S_C) und nematischer Phasen (c.) nach [160]

- **Nematische Phasen:** Die Moleküle sind parallel entlang der Molekülachse fadenförmig orientiert. Die nematische Phase (N) besitzt im Gegensatz zu den smektischen Phasen nur eine Orientierungsordnung. Die Moleküle sind aber statistisch im Raum verteilt.
- **Cholesterische Phasen:** Die sogenannten cholesterischen Phasen (Ch) oder verdrillten, chiralen nematischen Phasen (N^*) kommen nur bei optisch aktiven, also chiralen Verbindungen oder nematischen Mischungen mit optisch aktiven Dotierungen vor. Schich-

ten mehrerer nematischer Phasen ordnen sich leicht verdrillt übereinander, so daß es zur Ausbildung eines helikalen Stapels mit einer gewissen Ganghöhe kommt.

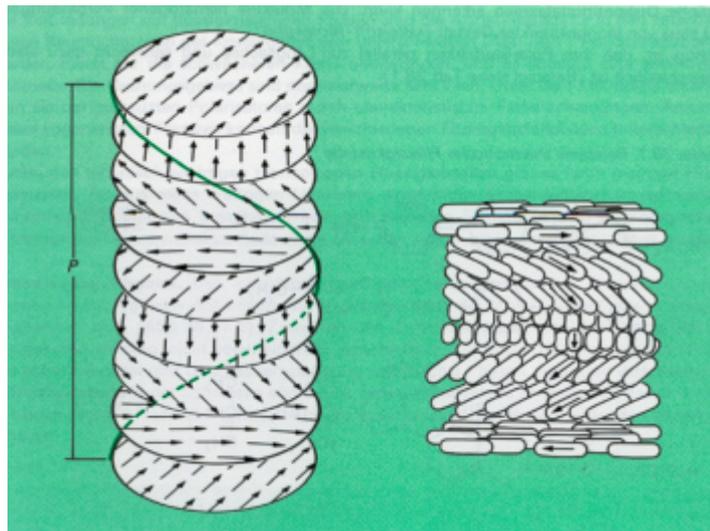


Abbildung 3.59 Schematische Darstellung von cholesterischen Phasen (Ch) mit einer definierten Ganghöhe P des helikalen Stapels nach [160]

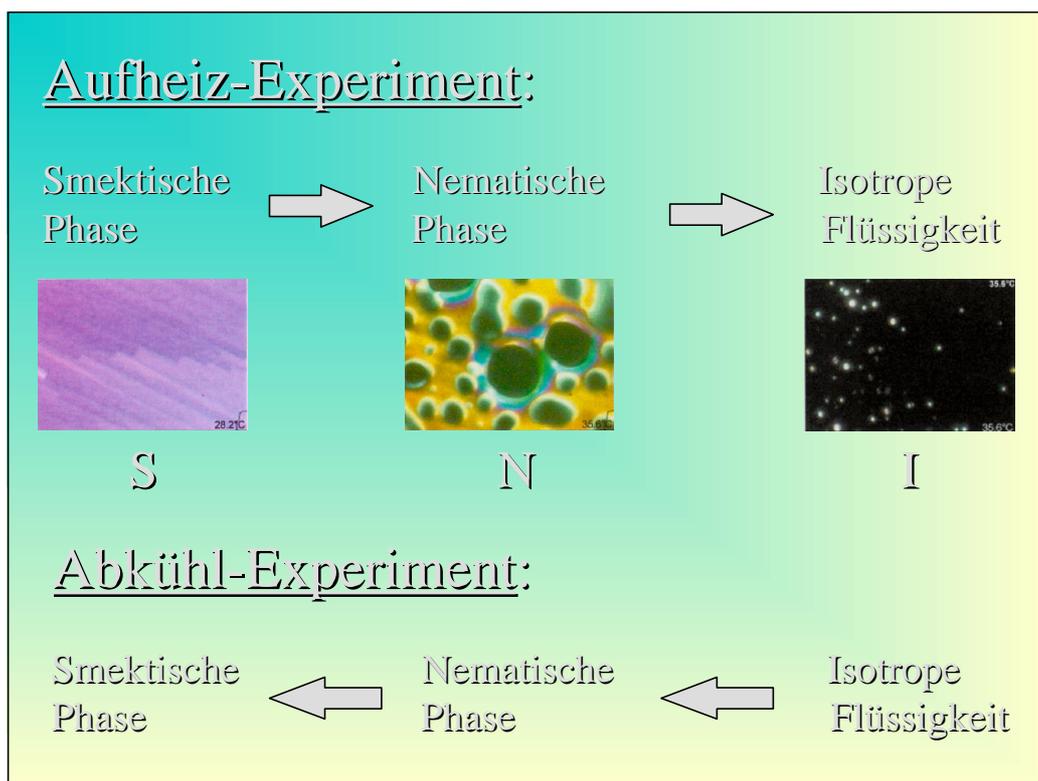


Abbildung 3.60 Schematische Darstellung der untersuchten Phasenübergänge von **44**

Die langkettige BMTFP-Verbindung **44** wurde in zahlreichen Aufheiz- und Abkühl-Experimenten bezüglich der auftretenden flüssigkristallinen Phasenübergängen (sowohl im unbestrahlten, als auch im bestrahlten Zustand (Mischung von open/closed)) mittels Polarisationsmikroskopie untersucht.^[161] Hierzu wurden verschiedene Mischungen aus 4'-

Octylbiphenyl-4-carbonsäurenitril (8CB) und **44** hergestellt und sowohl im unbestrahlten Zustand (nur open form) als auch im mit UV-Licht (Hg-Hochdrucklampe: 254 nm und 313 nm) bestrahlten Zustand langsam aufgewärmt bzw. abgekühlt. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen werden in der Tabelle 3.7.2 miteinander verglichen.

Anteil 44 (Rest 8CB)	Heiz- rate °C	unbestrahlt bestrahlt (x)	Aufheizex- (pos. Heizrate) periment		Abkühllex- (neg. Heizrate) periment	
			Phasen- übergang S → N	Phasen- übergang N → I	Phasen- übergang I → N	Phasen- übergang N → S
0 %	+/- 0.1	undotiert	33.2	40.2	40.2	33.2
10.0 %	+/- 0.2		19.1	25.9 – 30.2	26.9	19.3
	+/- 0.2	x	-	27.5 – 31.5	30.0	21.0
9.5 %	+/- 0.1		21.4	30.1 – 33.4	30.0	21.1
	+/- 0.1	x	22.0	31.2 – 34.1	31.0	22.0
7.7 %	+/- 0.2		22.6	30.2 – 33.3	31.8	21.0
	+/- 0.2	x	24.4	30.5 – 34.6	32.5	23.5
7.1 %	+/- 0.1		22.0	30.4 – 33.4	30.9	22.0
	+/- 0.1	x	22.4	31.3 – 34.0	31.1	22.3
4.8 %	+/- 0.1		26.4	34.2 – 36.0	34.3	26.3
	+/- 0.1	x	26.3	34.8 – 36.7	34.6	-
3.5 %	+/- 0.1		28.3	35.6 – 36.6	35.6	28.2
	+/- 0.1	x	28.3	36.1 – 36.5	36.0	28.2

Tabelle 3.7.2 Phasenübergangstemperaturen zwischen der smektischen Phase (S), nematischen Phase (N) und der isotropen Flüssigkeit (I) des LC-Systems 8CB mit Dotierungen im Bereich von 3.5 bis 10.0 Gewichts-% des Photosystems **44**

Die Abbildungen 3.61 und 3.62 zeigen exemplarisch die Ergebnisse der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen einer Mischung aus 8CB und einem 3.5 % Anteil an **44**.

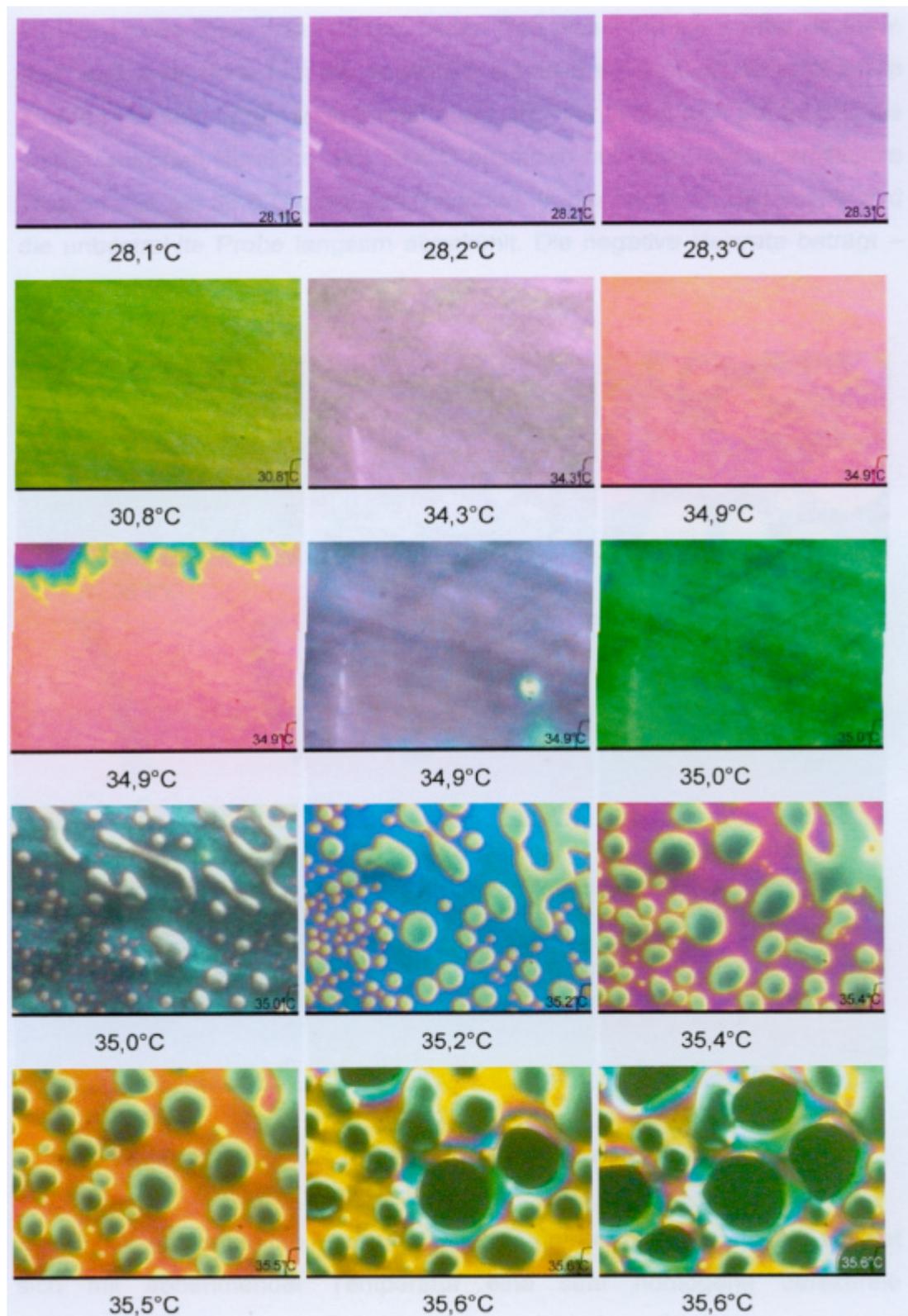


Abbildung 3.61 Aufheizexperiment; ausgewählte Polarisationsmikroskopie-Messungen an 44 (Heizrate: +0.1 °C; 3.5 % Anteil 44 an 8CB-Mischung; unbestrahlte Probe) nach [161]

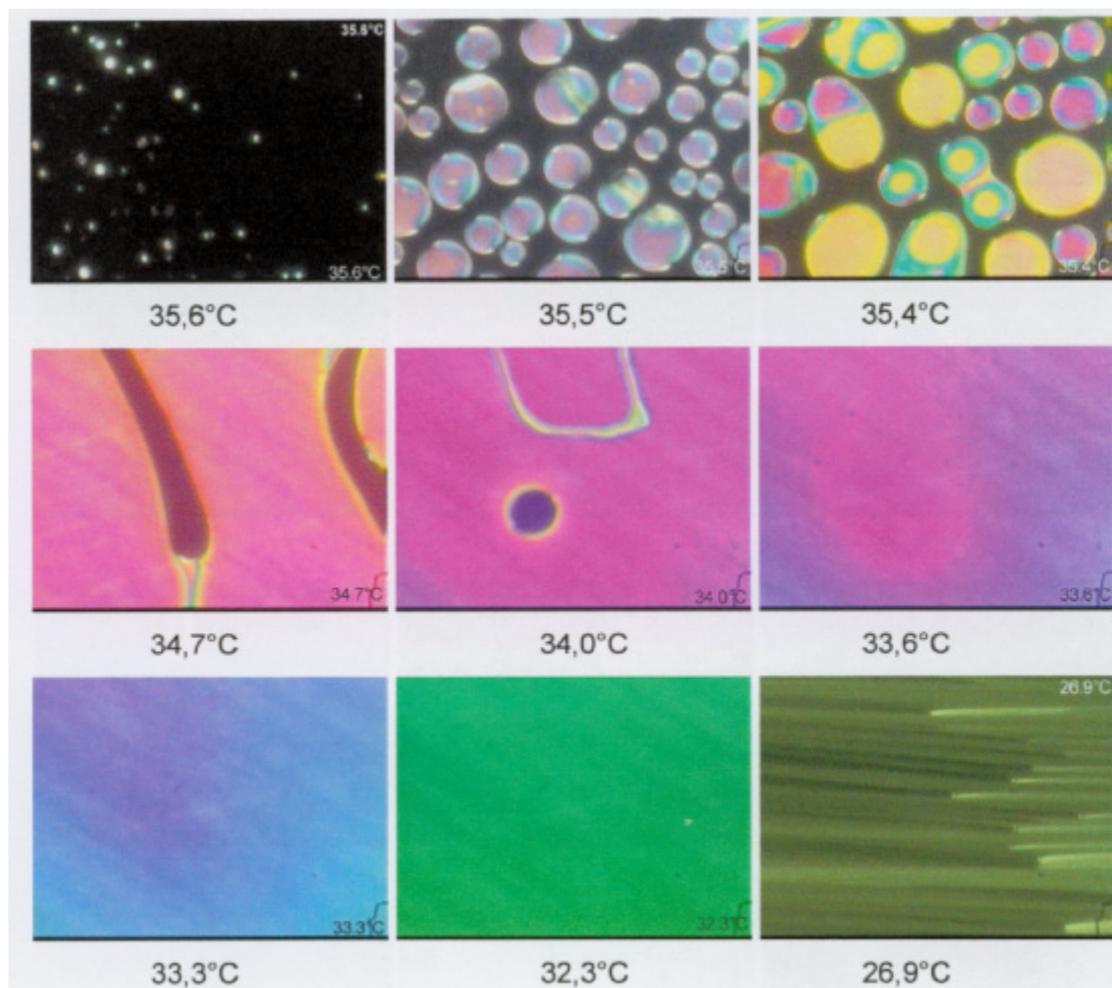


Abbildung 3.62 Abkühlexperiment; ausgewählte Polarisationsmikroskopie-Messungen an **44** (Heizrate: $-0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3.5 % Anteil **44** an 8CB-Mischung; bestrahlte Probe) nach [161]

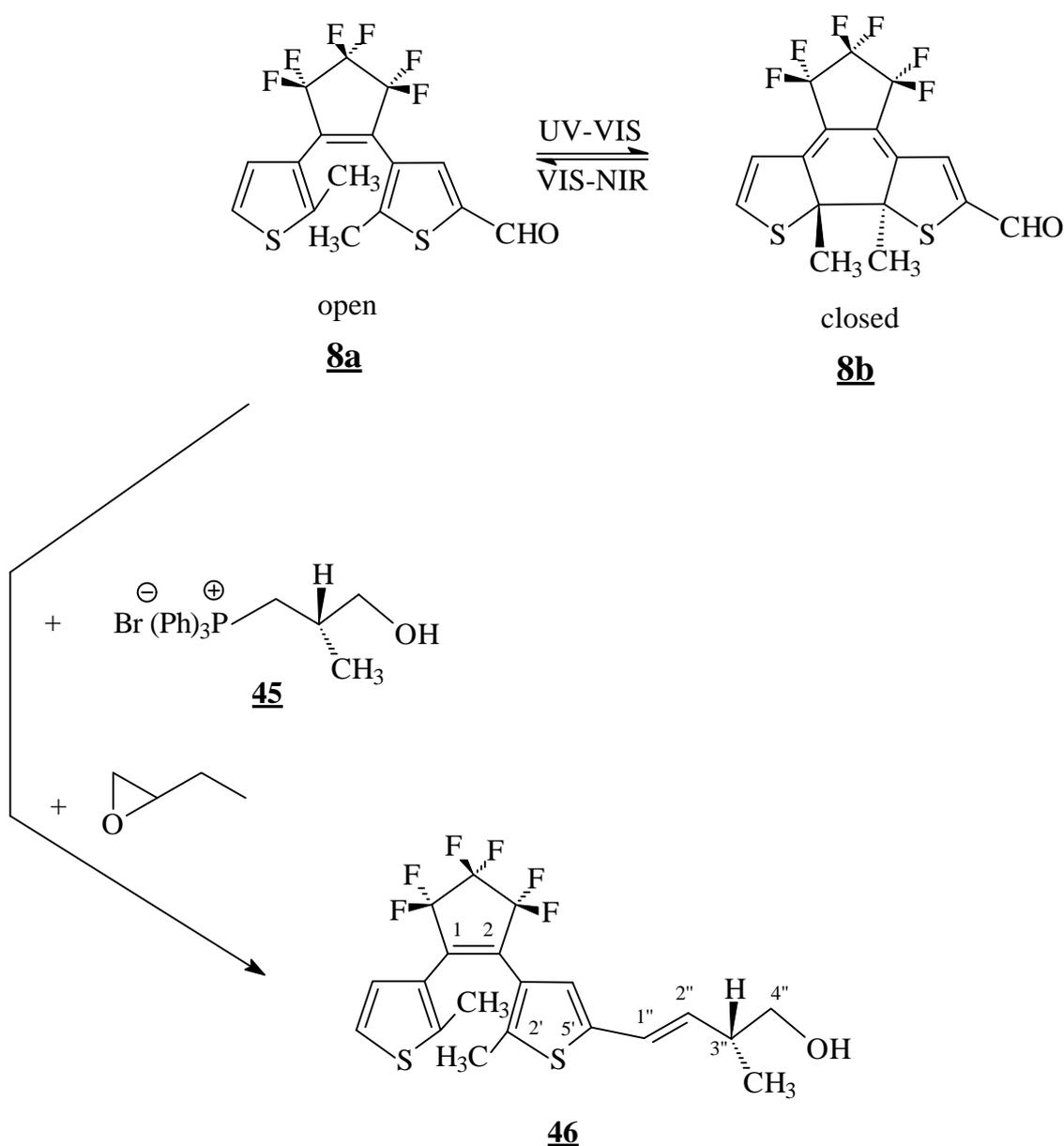
Als Ergebnis lässt sich klar festhalten, daß die Phasenübergangstemperaturen durch die Dotierung mit der BMTFP-Verbindung **44** im Vergleich zur undotierten Probe deutlich abgesenkt werden können. Besonders auffällig und anwendungstechnisch interessant ist die Tatsache, daß alle bestrahlten Proben, die also geschlossene Isomere enthielten, im Vergleich zu den unbestrahlten Proben deutlich erhöhte Phasenübergangstemperaturen aufweisen. Die strukturellen Unterschiede zwischen der eher gewinkelt angeordneten offenen Form und der eher planaren geschlossenen Form sollten als Ursache hauptsächlich hierfür in Betracht kommen. Ähnliches haben auch bereits *Janicki und Schuster* an ihren strukturell ähnlich aufgebauten Fulgid-Systemen ^[162] feststellen können. Die optische Schaltbarkeit von cholesterischen Phasenzuständen ist durch die Empfindlichkeit der Ganghöhe P gegen Dotierungen gegeben.

Um dies zu untersuchen wurde das chirale Photosystem **46** entwickelt, das aufgrund seiner Chiralität nematische Phasen in cholesterische Phasen überführen sollte.

3.7.2 Synthese und Spektroskopische Charakterisierungen von 1-(2-Methyl-5-(3S-(E)-4-hydroxy-3-methyl-buten-1-yl)-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluor-cyclopenten 46

Die Synthese der ersten hier vorgestellten chiralen BMTFP-Verbindung 46 ist in der folgenden schematischen Abbildung 3.63 aufgezeigt.

Hierbei geht man in der bekannten Art und Weise vor. Man koppelt an das unsymmetrische BMTFP-Derivat 8 das chirale Butanol-Derivat 45, und erhält in guten Ausbeuten das erste chirale BMTFP-Derivat.



Versuch 29

Abbildung 3.63 Syntheschema der chiralen BMTFP-Verbindung 46

Die folgende Abbildung zeigt die UV-Vis-Absorptionspektren der offenen und geschlossenen Isomere:

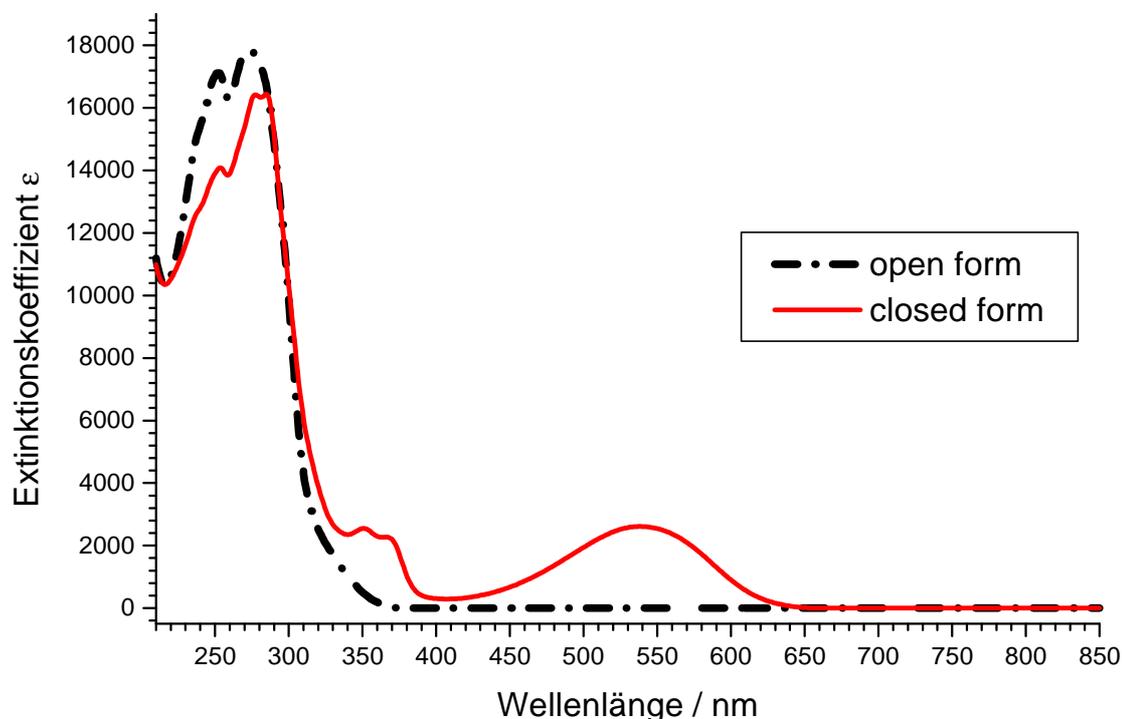


Abbildung 3.64 UV-Vis Spektren der chiralen BMTFP-Verbindung **46**

Aufgrund der derzeit noch nicht erschöpfend abgeschlossenen experimentellen Untersuchungen zu dieser sehr interessanten Verbindung, soll an dieser Stelle erwähnt werden, daß derzeit intensive Untersuchungen zu der Mischbarkeit dieser Verbindungen mit flüssigkristallinen Systemen und zu den strukturellen Eigenschaften mittels Polarisationsmikroskopie (u.a. zur Preparation von möglichen cholesterischen LC-Phasen, etc.) und weitere zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchungen anstehen. Die künftigen Ergebnisse aus diesen Untersuchungen sollen in weiteren Publikationen letztendlich zugänglich gemacht werden.

4. Semiempirische Rechnungen, Transiente Absorptionsspektroskopie und Modelle zur Reaktionsdynamikaufklärung des BMTFP-Photosystems

4.1 Allgemeines

In den vorliegenden Ausführungen dieses Kapitels werden die zum Verständnis notwendigen Ergebnisse der semiempirischen Rechnungen und Messungen zur Reaktionsdynamikaufklärung mittels hochauflösender fs-Absorptionsspektroskopie diskutiert, die im Rahmen der bestehenden interdisziplinären Kooperationen mit *Frau Prof. C. Kryschi, Herrn Prof. Sh. Mukamel, Herrn Dr. J. Ern* und weiteren Mitarbeitern des Dithienylethen-Projektes [17,18,19,163,170,171] entstanden sind.

Das grundlegende Ziel der Untersuchung der Reaktionsdynamik der Ringschlußreaktion bzw. der Ringöffnungsreaktion der hier vorgestellten BMTFP-Photosysteme erfolgt in mehreren Schritten. Zunächst wird ein semiempirisches Reaktionsprofil ermittelt. Dazu werden zunächst die Grundzustandgeometrien der beteiligten offenen und geschlossenen BMTFP-Isomere bzw. Konformere als Eckpunkte mit Hilfe des AM1-Verfahrens [164] geometrieoptimiert gerechnet [17,18,19,163]. Ausgehend von Abstandsänderungen zwischen den reaktiven Kohlenstoffzentren, die die Reaktionskoordinate festlegen, kann man in einfachen semiempirischen Rechenoperationen zu der Energiehyperlinie des Grundzustandes entlang der Reaktionskoordinate gelangen. Interessanter für die Modellierung der Reaktionskinetik ist im folgenden die Berechnung der angeregten Elektronenzustände des Photosystems. Eventuelle Aktivierungsbarrieren oder diskrete Energieminima können Aufschluß über die potentielle Stärke, deren Verlauf, Richtung und die zeitliche Auflösung von Reaktionskinetiken und Reaktionsquantenausbeuten geben. Ebenso lassen die Existenz von „*konischen Durchdringungen*“ Rückschlüsse auf ultraschnelle Reaktionsprozesse zu. Die Berechnung dieser wichtigen Energiehyperlinien entlang der Reaktionskoordinate der angeregten Elektronenzustände erfolgt hierbei in einem speziell für konjugierte Polyene entwickelten Verfahren nach *Mukamel et al.* [165 - 169] mit der sogenannten KEO („**K**ollektive **E**lektronen-**O**scillator“-Näherung[♦] mit INDO/S-Hamilton-Basissatzoperatoren. Für die beiden wichtigsten BMTFP-Systeme **4** (CHO-BMTFP) und **32** (ant-BMTFP) soll dieses

[♦] englisch: *CEO* – collective electronic oscillator [166]

Verfahren anschließend exemplarisch erläutert werden. Die systematische Untersuchung und Auswertung der Ergebnisse der transienten Absorptionsspektroskopie auf der Basis der Ergebnisse aus den Eielektronen-Anregungsenergiedichtematrizen ermöglicht die erfolgreiche Entwicklung eines theoretischen Modells. So erhält man ein abschließendes Modell der Photoreaktionen der untersuchten BMTFP-Systeme.

4.2 Reaktionspotentialmodelle und Elektronenkohärenzdiagramme ausgewählter Photosysteme (*CHO-BMTFP* und *ant-BMTFP*)

Am Beispiel des CHO-BMTFP **4** soll das zuvor beschriebene Verfahren detailliert beschrieben werden:

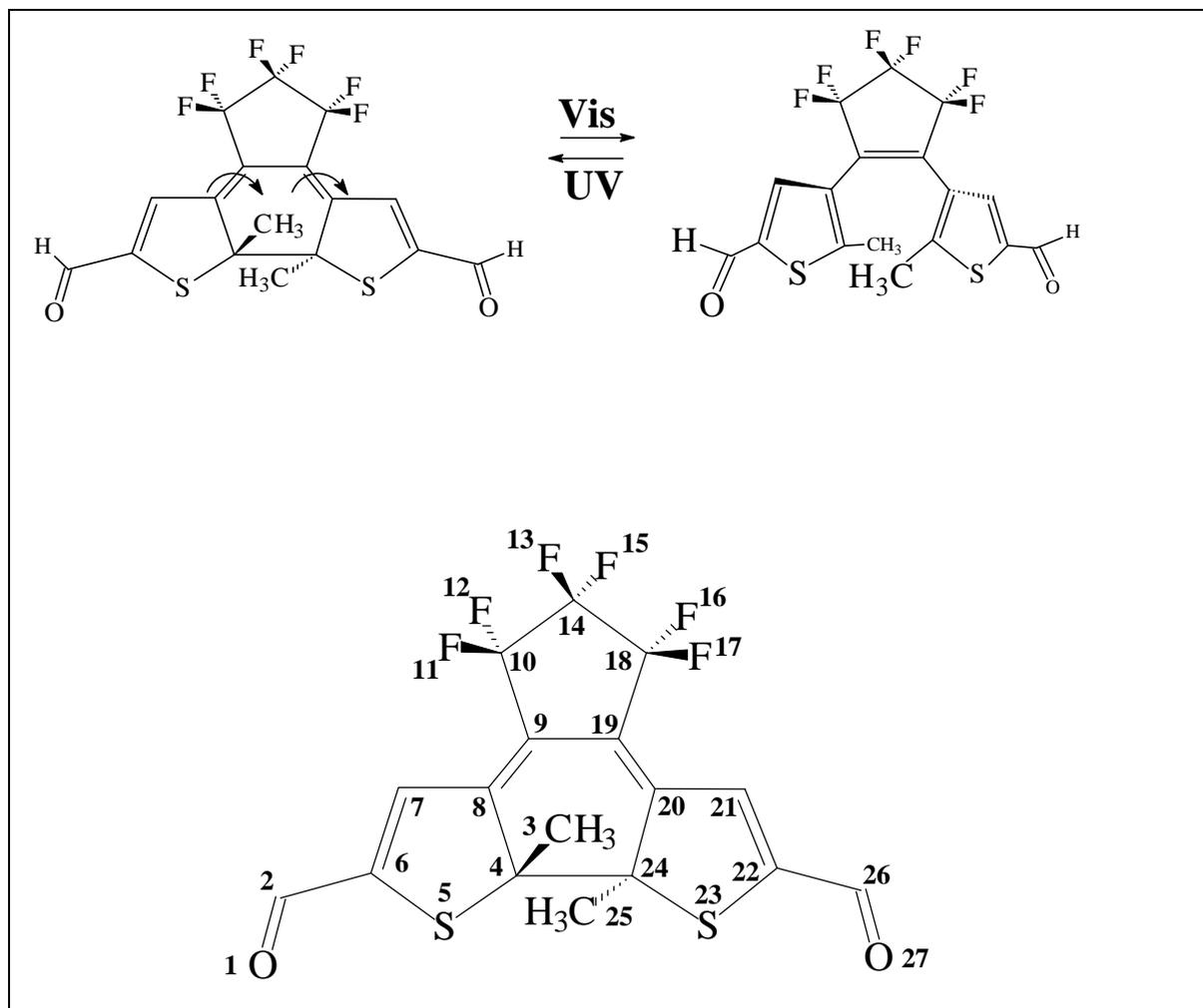


Abbildung 4.1 Indizierung der Schweratome am CHO-BMTFP **4**

Die Energiehyperlinien der S_0 -, S_1 - und S_2 -Elektronenzustände wurden entlang der Reaktionskoordinate q berechnet, die formal aus dem Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen

C4 und C24 (siehe Abb. 4.1) dargestellt wird, da hier die Bindungsbildung bzw. der Bindungsbruch erfolgt. Ausgehend vom Grundzustand werden die Grundzustandsgeometrien der offenen und geschlossenen Formen, sowie die Grundzustandsenergien E_g auf dem AM1-Niveau berechnet. Daraufhin folgen einfach-angeregte Konfigurations-Interaktions-Rechnungen (CI). Die optimierten Parameter für den Grundzustand liegen bei $q = 154$ pm (closed form) und $q = 393$ pm (open form). Beide Isomere werden durch eine recht hohe Potentialbarriere von 1.6 eV im Grundzustand voneinander getrennt (siehe Abb. 4.4)

Die geometrieoptimierten Daten für die offenen, geschlossenen und intermediär auftretenden Isomeren werden als Ausgangsdaten im ZINDO Code eingesetzt, um die INDO/S Hamilton-Parameter und eine reduzierte Einzel-Elektronen-Dichtematrix für den Grundzustand S_0 zu berechnen, \bar{r}_{mn} :

$$\bar{r}_{mn} \equiv \langle g | c_m^+ c_n | g \rangle \quad (4-1)$$

c_m^+ (c_m) sind hierbei die Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren eines Elektronenzustandes im m -ten Atomorbital, und $|g\rangle$ ist die Grundzustandswellenfunktion. Die Diagonalelemente \bar{r}_{mn} geben hierbei die Elektronenladungsdichte am n -ten Atomorbital wieder. Andererseits repräsentieren die Nicht-Diagonalelemente \bar{r}_{mn} , mit der einschränkenden Bedingung $m \neq n$, die Bindungsordnung (Elektronenkohärenz) der zugeordneten Atomorbitalpaare. Die Grundzustandsdichtematrix \bar{r}_{mn} kann mit Hilfe der gängigen semiempirischen Rechenpakete (z. Bsp.: GAUSSIAN 94) ermittelt werden und ist auch auf $2p_x$ Atomorbitale, welche die konjugierten π -Elektronensysteme in Polyenen bilden, anwendbar. Die resultierenden $k \times k$ Matrizen des Grundzustandes (mit $k =$ Anzahl der Schweratome; im Falle von **4** ist $k = 27$) sind in der folgenden Abbildung 4.2 als Konturdiagramme (x_0) dargestellt:

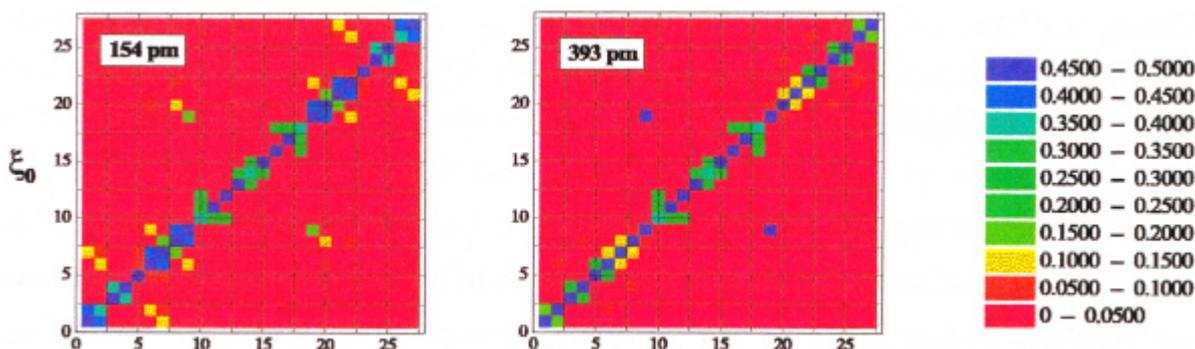


Abbildung 4.2 Zweidimensionaler Konturdiagrammplot der Grundzustandsdichtematrix der offenen (rechts) und geschlossenen Isomere (links) des CHO-BMTPF **4** nach [17, 18 und 152]

Das molekulare Übergangsdipolmoment ist ein Einelektronen-Operator P , den man wie folgt ausdrücken kann:

$$P = \sum_{mn} \mathbf{m}_{mn} c_m^+ c_n \quad (4-2)$$

mit μ_{mn} Übergangsdipolmomentmatrixelement. Die optischen Anregungsübergänge zwischen dem Grundzustand g und den angeregten Zuständen \mathbf{n} kann man mit folgenden Übergangsdichtematrixelementen beschreiben:

$$(\mathbf{x}_n)_{mn} = \langle \mathbf{n} | c_m^+ c_n | g \rangle \quad (4-3)$$

Die frequenzabhängige Linearpolarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ wird durch folgenden Term ausgedrückt:

$$\mathbf{a}(\omega) = \sum_n \sum_{mkl} \mathbf{m}_{mn} \mathbf{m}_{kl} \frac{2\Omega_n (\mathbf{x}_n)_{mn} (\mathbf{x}_n)_{kl}}{\Omega_n^2 - (\omega + i\Gamma)^2} \quad (4-4)$$

Hier ist Γ_n die Abklingrate, und \mathbf{n} indiziert die angeregten Zustände $|\mathbf{n}\rangle$ mit deren Energien E_n und deren Übergangsfrequenzen $\mathbf{W}_n \circ E_n - E_g$. Die Matrizen \mathbf{x}_n und Frequenzen \mathbf{W}_n lassen sich durch Bestimmung der TDHF („Time Dependent Hartree Fock“) Gleichungen lösen:

$$\mathbf{r}_{mn}(t) \equiv \langle \mathbf{y}(t) | c_m^+ c_n | \mathbf{y}(t) \rangle = \bar{\mathbf{r}}_{mn} + \sum_n a_n(t) (\mathbf{x}_n)_{mn} + a_n^*(t) (\mathbf{x}_n^+)_{mn} \quad (4-5)$$

mit $\mathbf{y}(t)$ als Vielelektronenwellenfunktion. Die Gleichungen lassen sich mit einem speziell entwickelten Algorithmus („DSMA“) ^[167] lösen. Als Ergebnis erhält man die \mathbf{x}_n und die Eigenfrequenzen \mathbf{W}_n als Eigenfunktionen und Eigenwerte der linearisierten TDHF-Gleichung. Durch Addition der Elektronenmoden $\mathbf{W}_n(\mathbf{q})$ mit $\mathbf{n} = 1, 2, \dots$ zu der Grundzustandsenergie des S_0 -Zustandes erhält man die adiabatischen Potentialenergiehyperflächen der angeregten Zustände S_1 und S_2 entlang der Reaktionskoordinate \mathbf{q} :

$$E_n(\mathbf{q}) = E_g(\mathbf{q}) + \mathbf{W}_n(\mathbf{q}) \quad (4-6)$$

Die folgende Abbildung zeigt die Grundzustandsenergiendiagramme (oben), sowie die Konturplots der angeregten Zustände (x_1 und x_2) in einem zweidimensionalen Konturdiagramm auf.

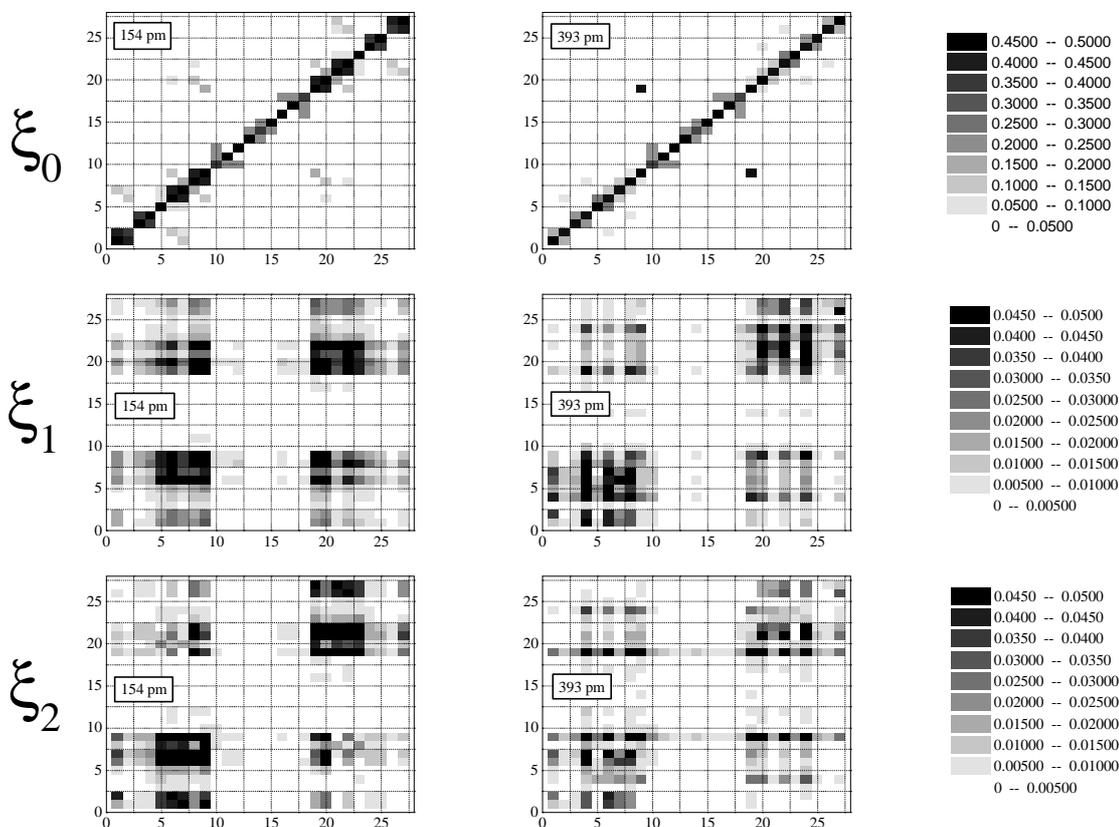


Abbildung 4.3 Zweidimensionales Konturdiagramm der Grundzustandsdichtematrix (oben) sowie der Dichtematrizen der angeregten Zustände der offenen (rechts) und geschlossenen Isomere (links) des CHO-BMTPF 4 nach [17, 18 und 152]

x_n beschreibt also die kollektiven Elektronenmoden, also die kollektiven, oszillierenden Bewegungen von Löchern und Elektronen. Die Untersuchung erlaubt in einfacher Weise die Interpretation von optischen Spektren an Hand von Ladungsverteilungen innerhalb der angeregten Zustände. Während die Diagonalelemente (x_n)_{nn} die photoinduzierte Nettoladung am n -ten Atomorbital darstellen, zeigen die Nicht-Diagonalelemente (x_n)_{nm} ($n \neq m$) die dynamische Bindungsordnung und Kohärenzen der Elektronen-Löcher-Paare[♦] zwischen den n -ten und m -ten Atomorbitalen an. Beide Moden für die offenen Isomere sowie für die

[♦] Eine optische Anregung im Grundzustand liefert ein Elektronen-Loch-Paar, ein sogenanntes *Exziton*

geschlossenen Isomere sind nahezu symmetrisch in der diagonalen ($\mathbf{x}_{mm} \approx \mathbf{x}_{mm}$) als auch in der entgegengesetzten, anti-diagonalen Richtung ($m-n$). Die Variation entlang der Diagonalen gibt Aufschluß auf das Zentrum der Elektronen-Loch-Paar-Bewegung. Die Nicht-Diagonalen liefern interessante Erkenntnisse zur Delokalisation des angeregten Elektrons. Im S_1 -Zustand und somit im Elektronenmodenbild von \mathbf{x}_1 (geschlossenes Isomer) ist die optische Anregungsenergie entlang der Achse C6-C7-C8-C9-C19-C20-C21-C22 über das gesamte Molekül delokalisiert. Der Konturplot von \mathbf{x}'_1 (offenes Isomer) zeigt, daß die Delokalisierung im Falle der Ringöffnung zwischen C9 und C19 unterbrochen wird. Die Diagramme von \mathbf{x}_2 (geschlossenes Isomer) und \mathbf{x}'_2 (offenes Isomer) zeigen einen ähnlichen Sachverhalt. Die Delokalisation fällt schwächer aus und die Elektronenkohärenz erscheint auch geringer.

Die nachfolgende Abbildung summiert die ermittelten Energiehyperlinien entlang der Reaktionskoordinate in einem Potentialenergiemodell.

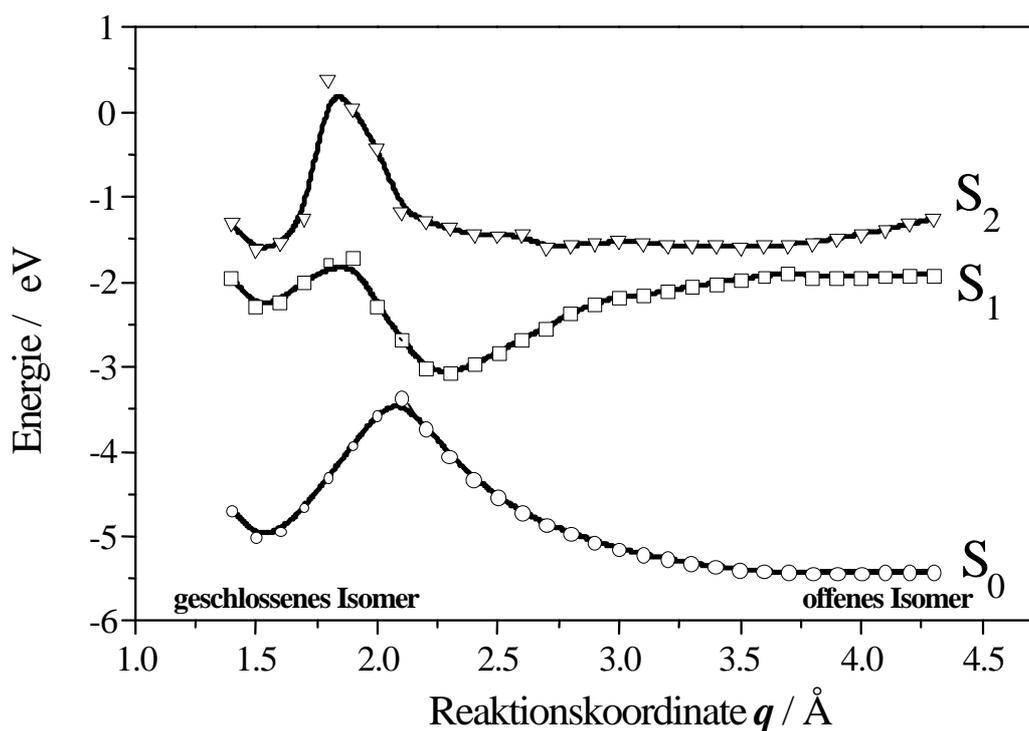


Abbildung 4.4 Potentialenergiemodell des Grundzustandes S_0 (Kreise) und der angeregten Zustände S_1 (Quadrate) und S_2 (Dreiecke) von **4** ermittelt nach der KEO-Methode nach [17,18]

Da die Elektronenmoden in der adiabatischen Näherung errechnet wurden, können die Daten nicht zu exakten Daten bzgl. der Lage der konischen Durchdringung führen, da die

pericyclischen Singulett-Elektronenreaktionen in aller Regel nicht-adiabatisch verlaufen. Aber es läßt sich aufgrund der erhaltenen Daten und weiteren Ergebnissen aus spektroskopischen Experimenten folgern, daß die konische Durchdringung zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand im Bereich von $q = 200 - 215$ pm angesiedelt ist. Die folgende Abbildung beschreibt die Ringöffnungsreaktion. Ausgehend vom geschlossenen Isomer im Grundzustand erfolgt die Anregung (breiter schwarzer Pfeil) in den angeregten Zustand S_1 . Von dort erfolgt entweder eine strahlungslose Desaktivierung in den Grundzustand zurück, oder der entscheidende Transfer (gepunktete Pfeile) entlang einer erhöhten Potentialbarriere in den Bereich der konischen Durchdringung (gestrichelte Linien). Schließlich entsteht das offene relaxierte Isomer im Grundzustand. Der analoge Fall der Ringschlußreaktion ^[18] soll auch an dem Beispiel des Anthryl-Derivates **32** erläutert werden.

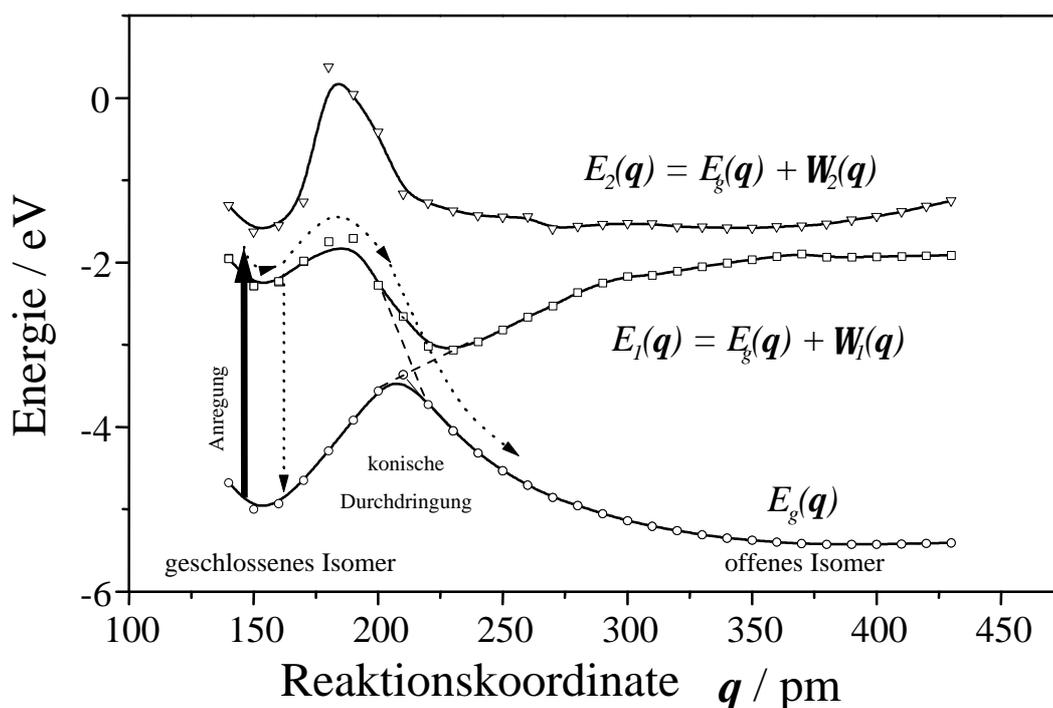


Abbildung 4.5 Potentialenergiemodell für die schematische Darstellung der Ringöffnungsreaktion am Beispiel des CHO-BMTPF **4** nach [17]

Die analogen Rechnungen nach der KEO-Methode lassen sich aber auch auf komplexere und größere Moleküle, wie zum Beispiel das Anthryl-substituierte Derivat ant-BMTPF **32** übertragen und man erhält folgende Elektronenmoden in zweidimensionaler Darstellung.

Die nachfolgenden Abbildungen 4.6 und 4.7 zeigen die berechneten Elektronenmoden und anschließend das daraus resultierende Potentialenergiemodell für ant-BMTFP 32.

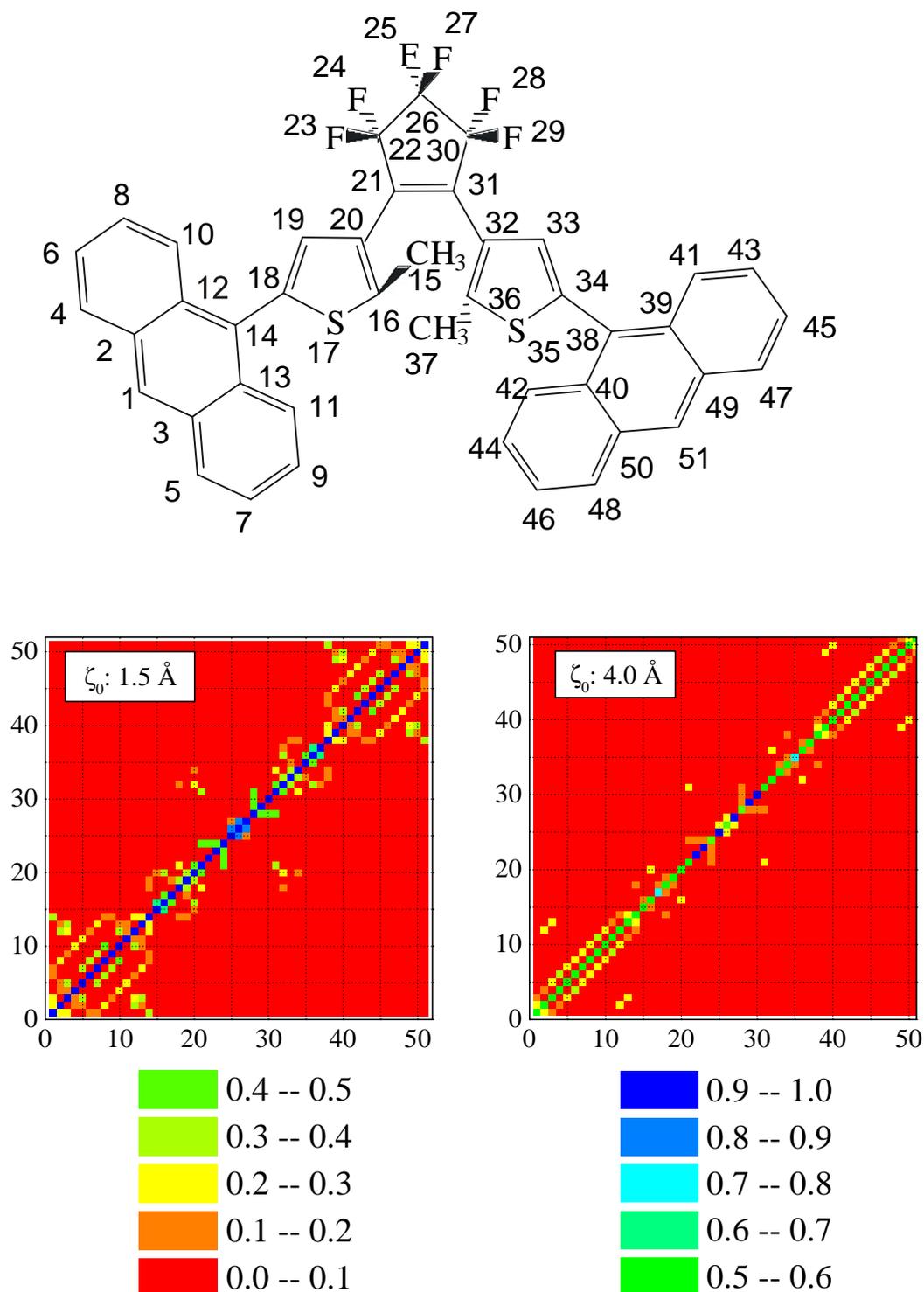


Abbildung 4.6 Oben: Indizierung der Schweratome im ant-BMTFP 32; Unten: Zweidimensionales Konturdiagramm der Grundzustandsdichtematrix der offenen (rechts) und geschlossenen Isomere (links) des ant-BMTFP 32 nach [19, 152]

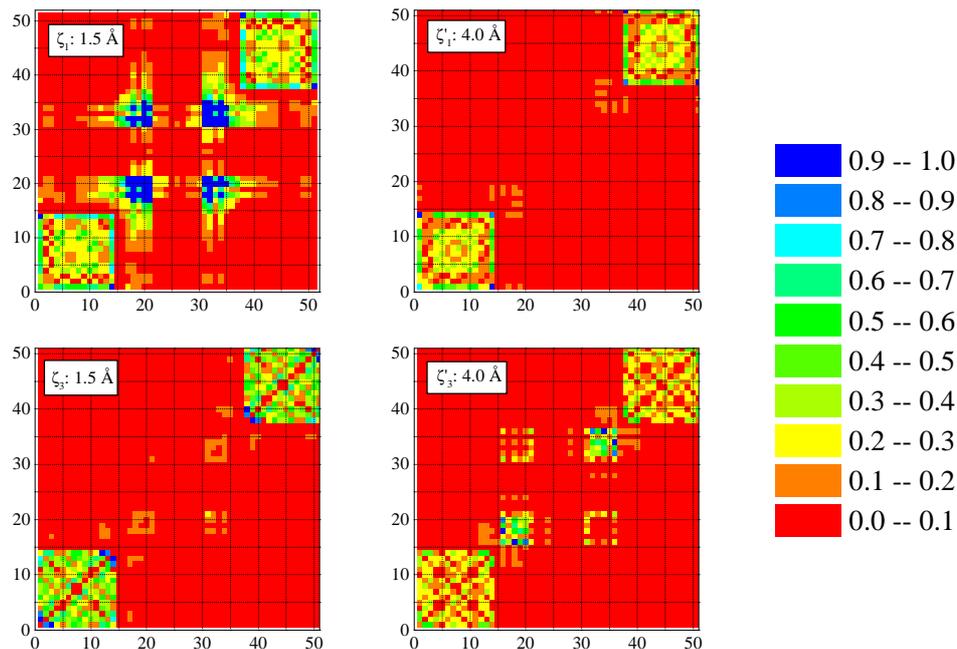


Abbildung 4.7 Zweidimensionales Konturdiagramm der Dichtematrizen der angeregten Zustände der offenen (rechts) und geschlossenen Isomere (links) des ant-BMTFP 32 nach [19, 152]

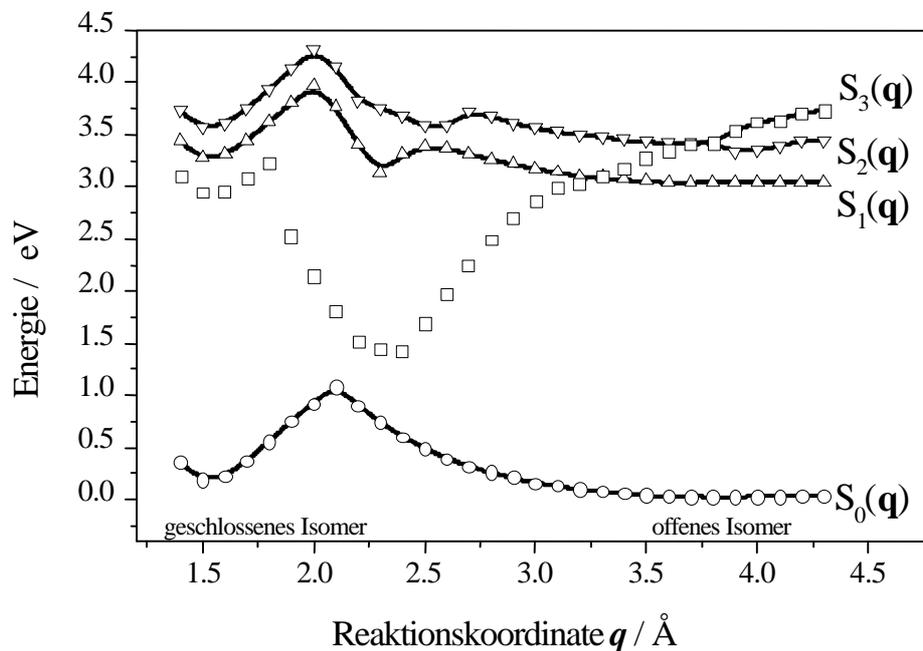


Abbildung 4.8 Potentialenergiemodell des Grundzustandes S_0 (Kreise) und der angeregten Zustände S_1 (Dreiecke nach oben), S_2 (Dreiecke nach unten) und S_3 (Quadrate) von 32 ermittelt nach der KEO-Methode nach [19]

Die Energien der S_0 -, S_1 -, S_2 - und S_3 -Zustände sind entlang der Reaktionskoordinate, die dem Abstand zwischen den bindungsbildenden C-Atomen während der electrocyclischen Reaktion entspricht, in der adiabatischen KEO-Näherung berechnet worden. Auch hier wird deutlich, daß im Bereich von $q = 210 - 220$ pm ein Reaktionstunnel („konische Durchdringung“) zu vermuten ist. In der Abbildung 4.6 erkennt man für den Grundzustand die Elektronendichte (Diagonalelemente der Matrix) recht gut; beim geschlossenen Isomer ist die Elektronendichte entlang der Hauptkette C14-C18-C19-C20-C21-C31-C32-C33-C34-C38 sehr gut delokalisiert, wohingegen dies beim offenen Isomer deutlich geringer ausfällt.

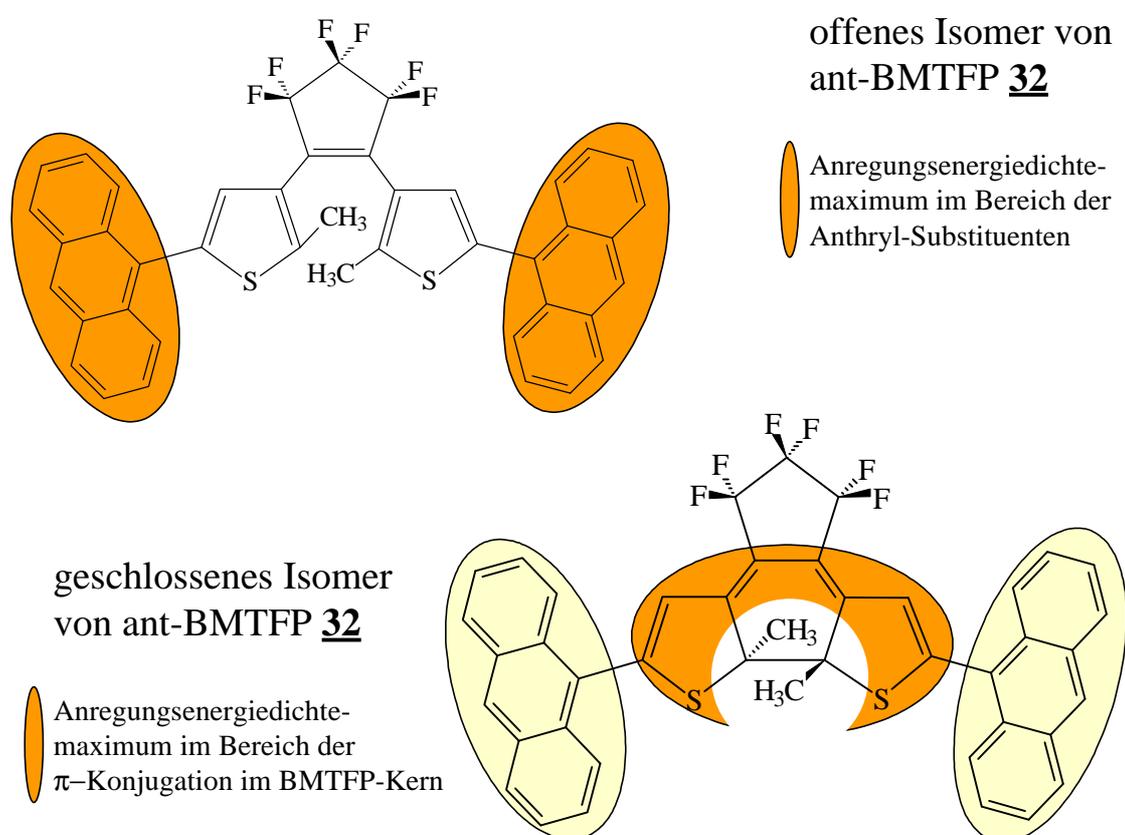


Abbildung 4.9 Schematische Darstellung der Lokalisation der Anregungsenergie-dichten des S_0 - S_1 -Überganges am offenen (oben) und geschlossenen Isomer (unten) von **32**

Betrachtet man den S_0 - S_1 -Übergang des geschlossenen Isomers im Falle von x_1 , so kann man feststellen, daß die stärkste Elektronendichte der Anregungsenergie entlang der Kette S17-C18-C19-C20-C21-C31-C32-C33-C34-S35 lokalisiert ist, und daß weiterhin die Anregungsenergie-dichte in den peripheren Anthryl-Substituenten etwa um 50% dazu verringert ist. Ganz anders sieht dies beim offenen Isomer aus, denn fast die gesamte Anregungsenergie-dichte wird hier in den Anthrylgruppen lokalisiert. Die relativ hohe Quantenaus-

beute legt nahe, daß die Anregungsenergie von den Anthryl-Substituenten auf den Dithienylethen-Schalter übertragen wird. Im Gegensatz zum S_0 - S_1 -Übergang stellt der S_0 - S_3 -Übergang in den Elektronenmoden \mathbf{x}_3 (geschlossenes Isomer) eine fast gleichgewichtige Verteilung der Anregungsenergie zwischen den Anthrylsubstituenten und dem BMTFP-Schalter dar. Diese Ergebnisse sind im allgemeinen konsistent mit den experimentellen Daten aus spektroskopischen Untersuchungen des Ringschlusses und der Ringöffnung. Für den Mechanismus der Ringschlußreaktion bedeutet dies, daß die Anregungsenergie von den Anthryl-Substituenten auf den Dithienylethen-Schalter übertragen werden muß. Dies kann durch eine Konformationsrelaxation von der ursprünglich nahezu orthogonalen Orientierung der Anthryl-Substituenten zu einer annähernd planaren Anordnung erklärt werden. Diese Aussagen konnten durch weitergehende Ergebnisse aus den Femtosekunden-auflösenden Spektroskopie-Untersuchungen der Reaktionsdynamiken von **32** bestätigt werden (siehe Kap. 4.3). Die Beobachtung der photoschaltbaren Fluoreszenz (siehe Kapitel 3) beim offenen Isomer, mit der Anregungsdichte primär bei den Anthrylgruppen lokalisiert, im Gegensatz zu der nicht nachweisbaren Fluoreszenz der geschlossenen Isomere, mit der Anregungsdichte hauptsächlich am BMTFP-Kern lokalisiert, unterstreicht diese semiempirischen Erkenntnisse zusätzlich.

Zusammenfassend lassen sich folgende wichtige Informationen aus den mit Hilfe der KEO-Methode modellierten Potentialenergiemodellen ziehen:

- Das offene BMTFP-Isomer ist im S_0 -Zustand energetisch betrachtet stabiler als das geschlossene BMTFP-Isomer.
- Das offene und das geschlossene BMTFP-Isomer sind im S_0 -Zustand thermisch stabil.
- Die Ringöffnungsreaktion im S_1 -Zustand ist durch eine Potentialbarriere (bei 1,6 – 1,8 Å mit einer Höhe von 0,5 bis 0,8 eV) behindert; Dies bedingt für den Weg der Ringöffnungsreaktion durchweg geringere Reaktionsquantenausbeuten.
- Die Ringschlußreaktion aus dem S_1 -Zustand der offenen Form erfolgt ohne Potentialbarriere, was die relativ hohen Reaktionsquantenausbeuten erklärt.
- Es existiert ein Bereich um $\mathbf{q} = 200 - 220$ pm, in dem ein konischer Reaktionstrichter in Form einer konischen Durchdringung der Potentialenergiehyperflächen vermutet werden kann.

Diese Erkenntnisse erklären recht gut die recht hohen Ringschlußquantenausbeuten **32** und **4** und die vergleichsweise sehr kleinen Werte für die Ringöffnungsreaktion. Informationen

aus den Anregungsenergiedichtematrizen ermöglichten zusätzlich im Falle von **32** die detaillierte Mechanismusaufklärung der Ringschlußreaktion.

4.3 Ultraschnelle fs-Absptionspektroskopie und Reaktionsdynamikaufklärung an ausgewählten BMTFP-Photosystemen

4.3.1 Allgemeines

Das allgemeine Prinzip einer ultraschnellen Absorptionsmessung ^[173] ist in der nachfolgenden Abbildung schematisch dargestellt.

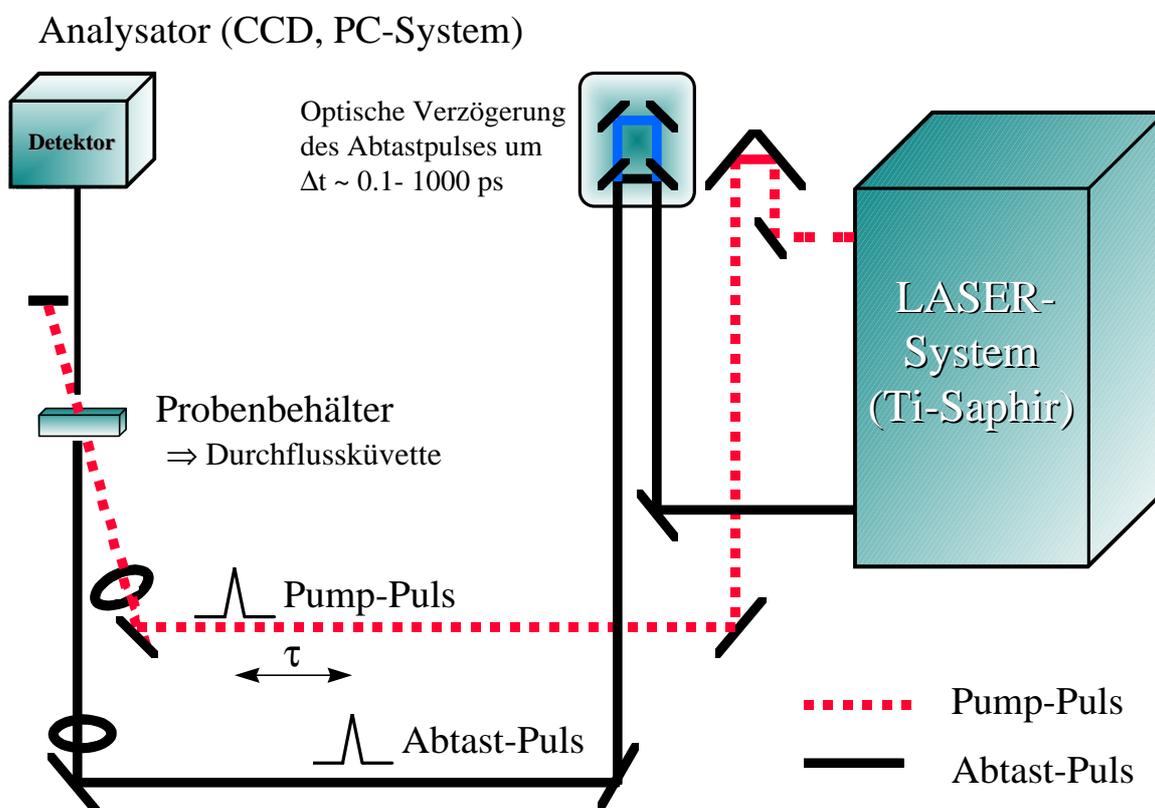


Abbildung 4.10 Schematische Darstellung des Funktionsprinzipes der ultrakurzen Absorptionsspektroskopie nach [173]

Daneben wird in Abb. 4.11 das kompliziertere tatsächlich benutzte Lasersystem schematisch aufgeführt. Auf Einzelheiten wird an dieser Stelle bewußt verzichtet, da das Lasersystem in zahlreichen Publikationen ^[16-19,163] und in den Arbeiten von *Ern* ^[151,152] bereits detailliert dargestellt wurde.

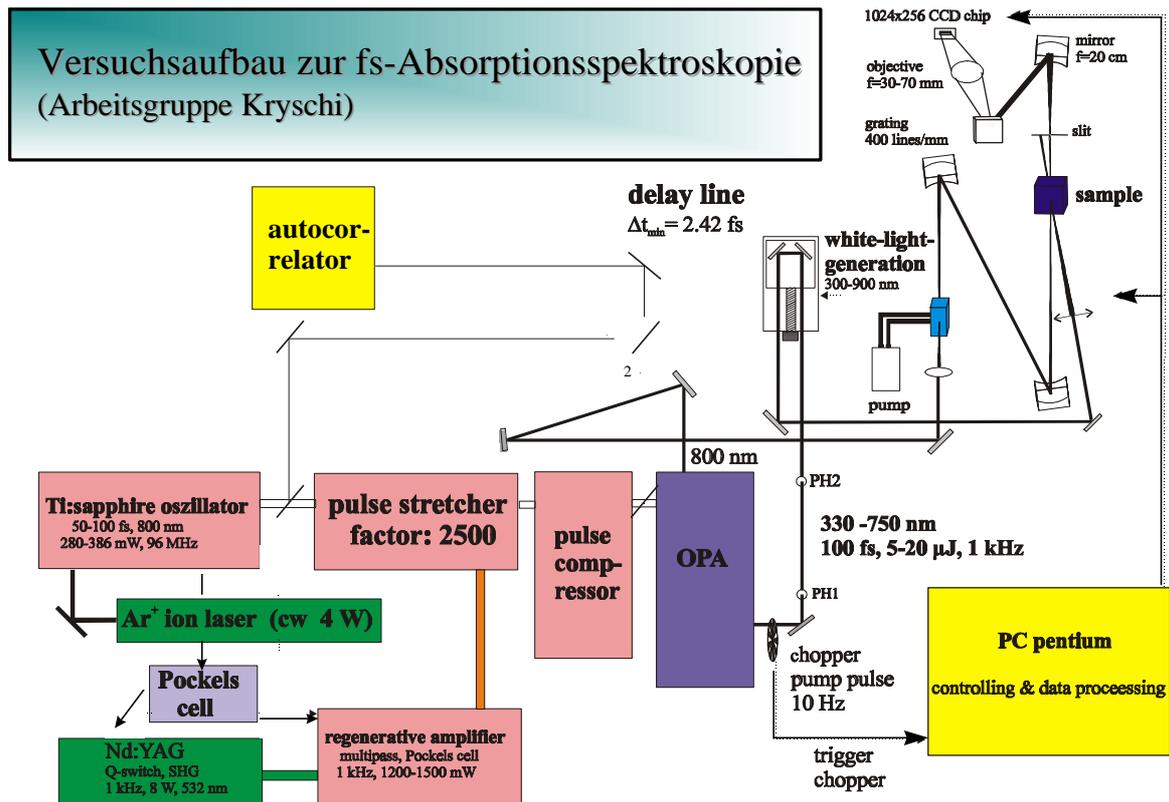


Abbildung 4.11 Schematische Darstellung des Messplatzes für fs-auflösende transiente Absorptionsspektroskopie nach Krysch *et al.* ^[154]

Auch das in Abbildung 4.11 beschriebene Lasersystem unterliegt der allgemeinen Funktionsweise:

Zunächst einmal wird in einem Lasersystem (hier: Ti-Saphir-Laser; 800 nm; in aufwendigen Schritten frequenzverdoppelt oder in einem Weißlichtpuls umgewandelt) ein sogenannter Pumpimpuls („*pump pulse*“) erzeugt. Dieser legt im Verlauf eine genau definierte Wegstrecke zurück, bevor er im Probenraum, eine Durchfluss-Quarzglaszelle, auf die anzuregende Substanzprobe trifft. Im Lasersystem wird ein weiterer Abtastimpuls („*probe pulse*“) ausgekoppelt, der zeitlich variabel relativ zum Pumpimpuls verzögerbar ist. Der Pumpimpuls wird auf den S_0 - S_n -Absorptionsübergang der Probe spektral abgestimmt und erzeugt zum Zeitpunkt $\tau_D = 0$ die elektronische Anregung, während die Relaxations- und Reaktionsdynamiken im elektronisch angeregten Zustand (S_1) mit dem zeitlich verzögerbaren Abtastimpuls gemessen werden. Dafür werden im Spektralbereich 400 – 800 nm die Transmissionsänderungen I / I_0 (I_0 = Abtastimpulsintensität ohne Pumpimpuls; I = Abtastimpulsintensität mit Pumpimpuls) in Abhängigkeit der Verzögerungszeit τ_D polychromatisch mit einer

CCD-Kamera (optische Halbleiterchipkamera mit einer Auflösung von 1024x256 Pixeln) detektiert. In diesen transienten Absorptionsspektren haben die „Ausbleichsignale“ Werte größer als 1 und die Absorptionssignale Werte kleiner als 1. Abb. 4.12 (links) zeigt die zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren (die Verzögerungszeit ist an der Ordinate aufgetragen), während exemplarische Abklingdynamiken, die sogenannten Transienten, des Ausbleichens und der transienten Absorption einer anderen Probe für drei verschiedene Detektionswellenlängen im rechten Teil der Abb. dargestellt sind.

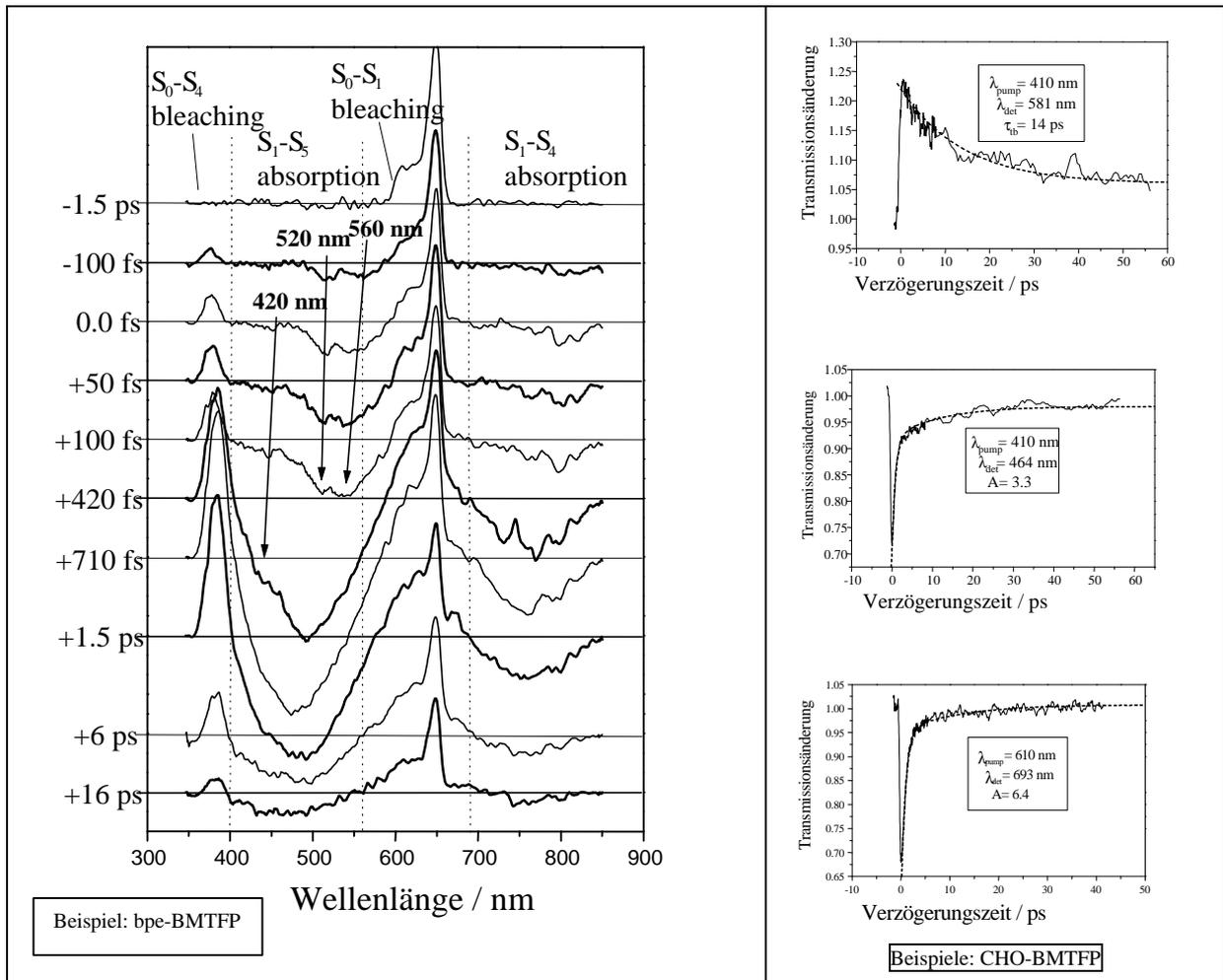


Abbildung 4.12 Zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren (links) von 27 und die exemplarische Auswertung (am Beispiel des Photosystems 4) anhand einzelner ausgewählter Detektionswellenlängen in Form sogenannter Ankling- und Abklingkurven der Transmissionsänderung

Die Messungen der transienten Absorptionsspektren wurden experimentell so durchgeführt, daß die jeweiligen, in Lösung möglichst einheitlich vorliegenden, offenen Isomere sowie im anderen Fall die geschlossenen Isomere durch den Pumpuls, selektiv in die angeregten S_1 - oder S_2 -Zustände angeregt und dann die Relaxations- und Reaktionsdynamik

ken der elektronisch angeregten Moleküle mit einem bis zu 360 ps variabel verzögerbaren Weißlichtkontinuum-Puls im Bereich von 400 bis 850 nm abgetastet und untersucht werden konnten. Für die Untersuchungen der jeweiligen Ringschlußreaktionsdynamiken wurde als Pumpimpuls der Frequenz-verdoppelte Ausgangspuls des optischen parametrischen Verstärkers (OPA) mit Pulsdauern zwischen 240 fs und 600 fs eingesetzt, während die Ringöffnungsreaktion mit den ca. 120 fs-langen OPA-Ausgangspulsen (siehe Abb. 4.11) angeregt wurden.

Abschließend soll nun auf die folgenden Untersuchungsergebnisse des Bisaldehyd-BMTFP **4** sowie auch die Untersuchungsergebnisse des bpe-BMTFP **27** und des Bisanthryl-BMTFP **32** im Detail eingegangen werden, bevor alle zeitaufgelösten Messungen der bearbeiteten Photosysteme tabellarisch verglichen werden sollen.

4.3.2 Ringöffnung & Ringschlußdynamik von CHO-BMTFP **4**

a.) Ringschlußdynamik von **4**^[18] :

Die Ringschlußreaktion von **4** erfolgt mit einer Zeitkonstante von $\tau_{RC} = 2.3 \pm 0.2$ ps. Zunächst wird das offene Isomer im Grundzustand mit einem Pumpimpuls von 308 nm in den ersten angeregten Zustand S_1 angeregt. Abbildung 4.13 zeigt die zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren im Verlauf von -1.4 ps (Ausgangszustand vor der Photoreaktion) bis hin zu einem Zeitpunkt von 5.8 ps nach Anregung in einem Wellenlängenbereich um 400 - 850 nm. Die beiden wesentlichen Änderungen im Spektrum sind das Erscheinen der Absorptionsbanden des S_0 - S_2 -Überganges (400 - 450 nm) bzw. des S_0 - S_1 -Überganges (470 - 710 nm) des geschlossenen Isomeren, sowie im Bereich um 700 - 800 nm des S_0 - S_1 -Überganges der offenen Form des Bisaldehydes **4**. Betrachtet man nun bei festgelegten Wellenlängen 403 nm und 603 nm (siehe Abb. 4.13 rechts) den zeitlichen Verlauf und paßt den exponentiellen Verlauf durch eine exponentielle Zerfallsfunktion $A_0 \times (1 - e^{-(\tau_D / \tau_L)})$ [mit $\tau_L = 2.0 \pm 0.2$ ps] an, so erhält man aus der Lebensdauer des S_1 -Zustandes der offenen Form τ_L unter Berücksichtigung der Tatsache, daß keine weiteren Nebenreaktionsprozesse (IC; Fluoreszenz, etc) auftreten und unter Einbeziehung der Reaktionsquantenausbeute $\Phi_{RC} = 0.86$, die Reaktionskonstante k_{RC} und die Zeitkonstante der Ringschlußreaktion τ_{RC} :

$$\tau_{RC} = 1/k_{RC} = 2.3 \pm 0.2 \text{ ps} \quad \text{und} \quad \log(k_{RC}) = 11.64 \quad (4-7)$$

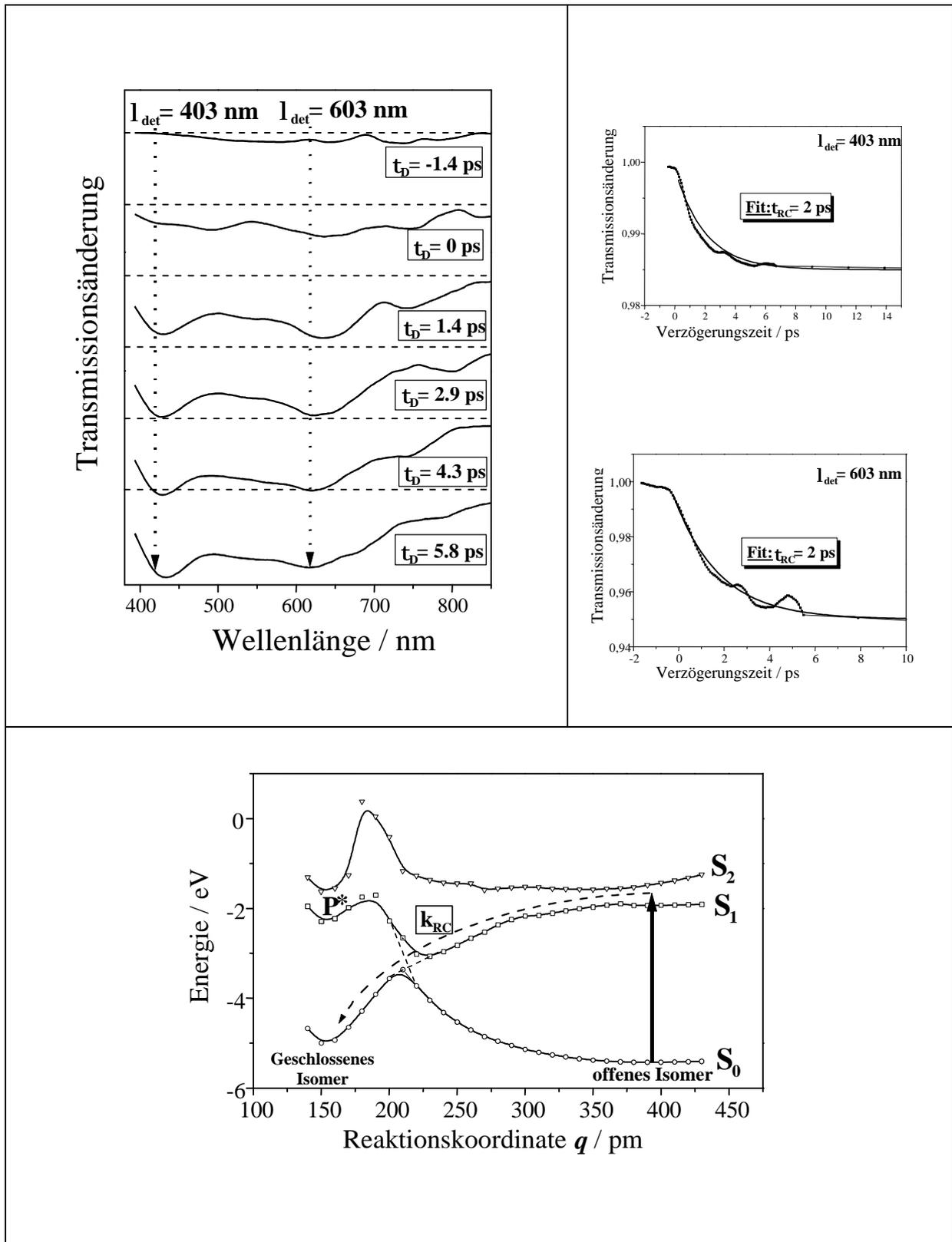


Abbildung 4.13 Zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren (links oben) und die exponentielle Anpassung an zwei ausgewählte Transientenwellenlängen (403 nm (rechts oben) und 603 nm (rechts mitte)) des Photoringschlusses von **4**; Potentialenergiemodell der Ringschlußreaktion (unten)

Die Ringschlußreaktion erfolgt ohne eine Potentialbarriere mit einer schnellen Reaktionszeit von 2.3 ps entlang der angeregten Zustandsfläche bis hin zur konischen Durchdringung. Daneben konnte eine Zeitkonstante von $\tau = 150$ ps gefunden werden, die der Anregung des nicht-reaktiven parallelen offenen Isomeren entspricht.

b.) Ringöffnungsdynamik von **4**^[17]:

Die Messung der Ringöffnungsreaktionsdynamik wurde analog untersucht. Die transienten Absorptionsspektren sind hingegen komplexer. Die gemessenen Transienten sind hier biexponentiell, was folgende Modellvorstellung nahelegt. Die Relaxation der anfangs präparierten Anregungszustände erfolgt über das Intermediat P*, das durch eine Potentialbarriere von der konischen Durchdringung getrennt wird. Dies wird auch durch die Ergebnisse der semiempirischen Rechnungen bestätigt (siehe Abb. 4.14).

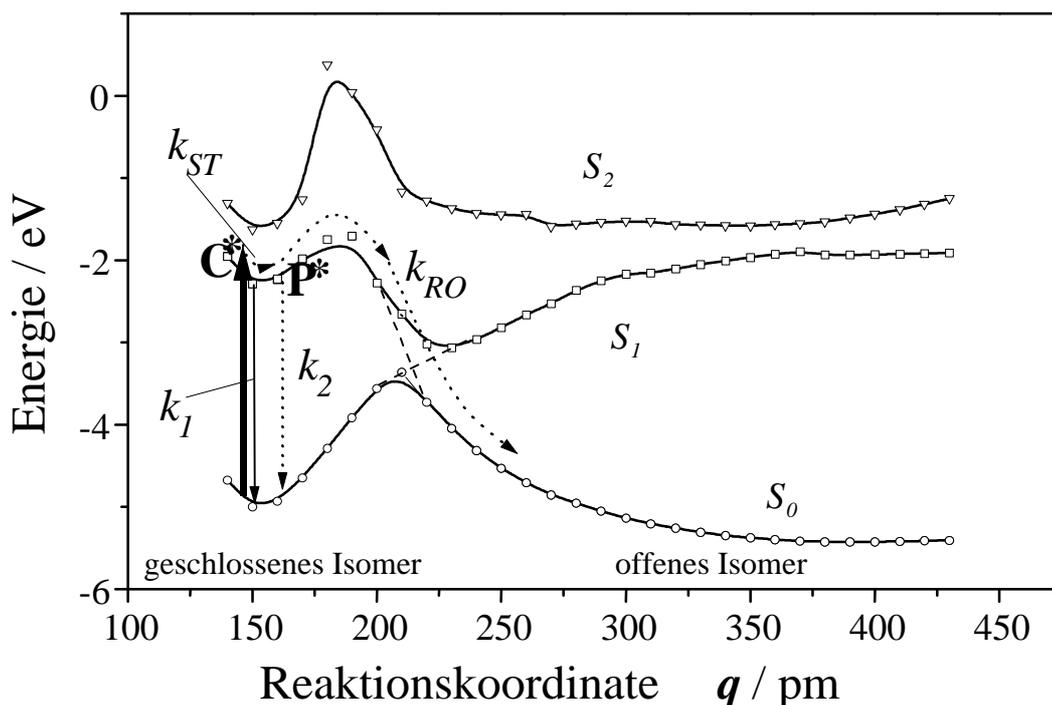


Abbildung 4.14 Potentialenergiemodell für die Ringöffnungsreaktion am Beispiel von **4** (C* = präparierter angeregter Zustand (Precursor); P* = metastabiler Übergangszustand; k = Reaktionskonstanten)

Es erfolgt zunächst die elektronische Anregung des geschlossenen Isomers in den S₁-Zustand. Es wird ein Precursor-Zustand, ein sich sofort in das metastabile Intermediat P* relaxierender Zustand C* gebildet. Die Relaxation des Intermediates P* in den Grundzu-

stand der geschlossenen Form erfolgt mit einer um eine Größenordnung größeren Wahrscheinlichkeit über innere Konversion als die Ringöffnungsreaktion, die durch eine Potentialbarriere behindert wird.

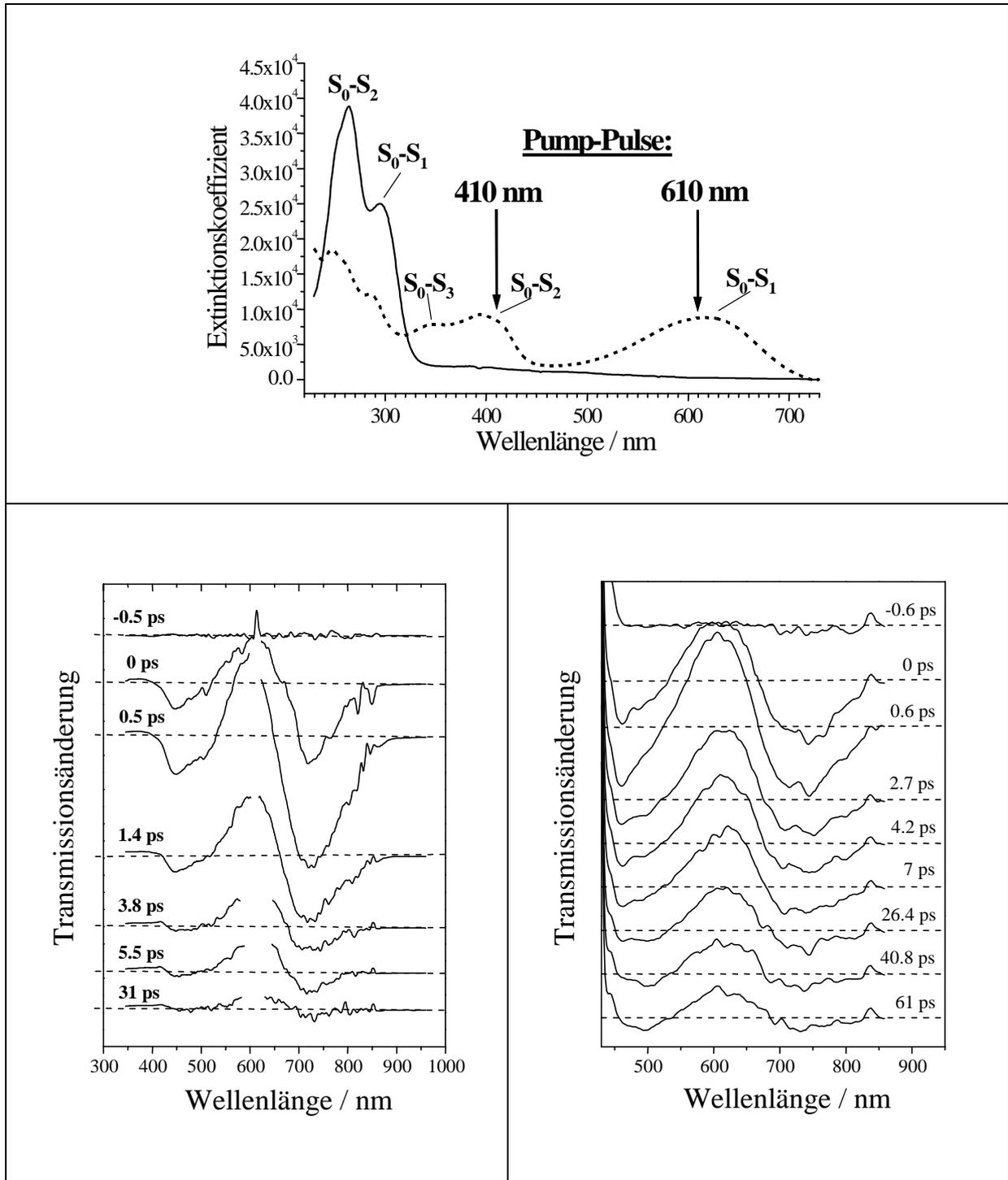


Abbildung 4.15 Absorptionsspektren der geschlossenen (gestrichelt) und der offenen Form (durchgezogen) mit eingezeichneten spektralen Lagen der Pumppulse (oben); Zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren, angeregt bei 410 nm (unten links) und bei 610 nm (unten rechts) während der Ringöffnungsreaktion von **4**

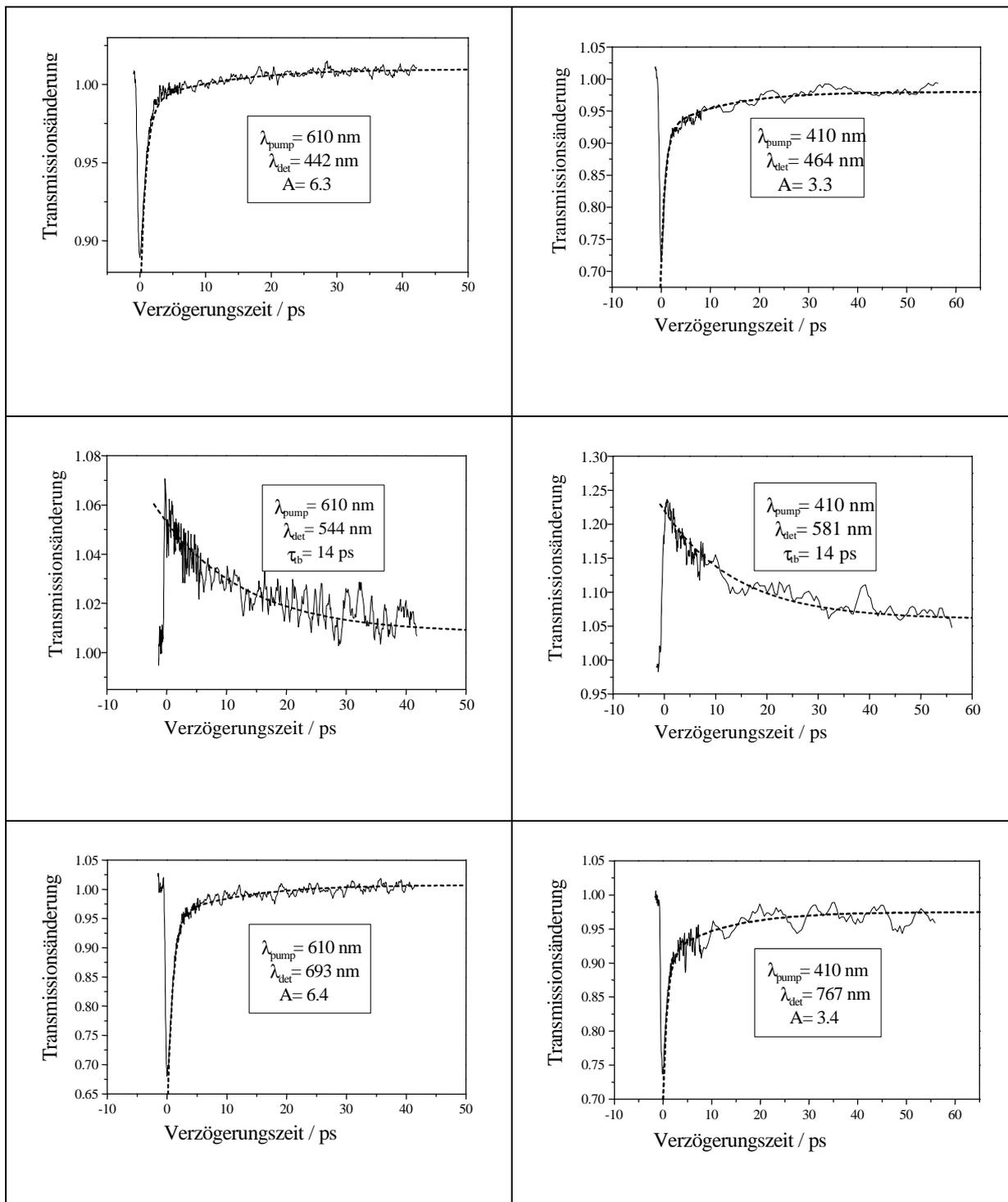


Abbildung 4.16 Transienten der photochemisch induzierten Absorption (oben und unten) und des Ausbleichprozesses (mitte) für zwei verschiedene Anregungspulse (610 nm: links; 40 nm: rechts) von **4**

Die zeitliche Abhängigkeit der photoinduzierten Transmissionsänderung $\Delta T(\tau_D, \lambda)$ wird durch die Verzögerungszeit τ_D bestimmt. Die zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren ist bereits in Abb. 4.15 dargestellt worden. Die zeitabhängige Trans-

missionsänderung bezeichnet man für eine festgelegte Wellenlänge $\lambda = \lambda_0$ als photoinduzierte Ausbleichung mit $\Delta T(\tau_D) > 1$ oder als Absorption mit $\Delta T(\tau_D) < 1$.

Abbildung 4.16 zeigt die Transienten für beide Anregungswellenlängen (Pumpulse bei 410 nm (S_0 - S_2) und 610 nm (S_0 - S_1)). Diese können biexponentiell angepaßt werden:

$$\Delta T(t_D) = A_1 \times (1 - \exp(-t_D/\tau_1)) + A_2 \times (1 - \exp(-t_D/\tau_2)) \quad (4-8)$$

Man erhält damit die folgenden Zeitkonstanten $\tau_1 = 0.9$ ps und $\tau_2 = 12$ ps und das Amplitudenverhältnis von $A = A_1/A_2 \approx 6$ (siehe die gestrichelten Linien in den Kurven der Abb. 4.16). Die Transienten (Mitte der Abb. in Abb. 4.16) spiegeln die Dynamik der Wiederbesetzung des S_0 -Zustandes des geschlossenen Isomers wieder. Die monoexponentielle Exponentialfunktion $A_0 \times \exp(-t_D/\tau_{tb})$ mit der Zeitkonstante $\tau_{tb} = 14 \pm 1$ ps drückt dies aus. Dies impliziert die ausschließliche Wiederbesetzung des Grundzustandes durch die Desaktivierung der Anregungsenergie des metastabilen Intermediates P^* , welches in der ausreichend großen Potentialmulde des S_1 -Zustandes lokalisiert werden kann. Der direkt durch die Anregung präparierte Zustand C^* relaxiert strukturell innerhalb einer Zeitkonstante von weniger als einer ps. Dies sollte somit im Bereich einer Schwingungsdauer des Moleküls liegen. Damit wird dann der strukturell relaxierte Zustand P^* besetzt, der strahlungslos mit einer Zeitkonstante von $\tau_{tb} = 14 \pm 1$ ps zerfällt, so daß man annähern kann: $\tau_{tb} \approx t_{IC}^C$

Die Absorptionstransienten in Abb. 4.16 können durch folgende biexponentielle Näherung hervorragend angenähert werden:

$$\Delta T(t_D) = A_1 \times (1 - \exp(-t_D/\tau_1)) + A_2 \times (1 - \exp(-t_D/\tau_2)) \quad (4-9)$$

$\tau_1 = 0.9$ ps und $\tau_2 = 13$ ps sind die resultierenden Zeitkonstanten. Das Amplitudenverhältnis beträgt für die Transienten bei Anregung um 610 nm: $A = A_1/A_2 = 6.1 \pm 0.3$, während bei einer Anregung um 410 nm (S_0 - S_2) der Wert um die Hälfte niedriger mit $A = 3.3$ ausfällt.

Das folgende reaktionskinetische Modell beschreibt die Photoprozesse der Ringöffnung in ausgezeichneter Weise.

Zunächst einmal wird die kurzzeitige Zeitkonstante $\tau_1 = 0.9$ ps der sehr schnellen strukturellen Schwingungsrelaxation des ursprünglich präparierten Zustandes C^* auf der angeregten Potentialenergiefläche zugeschrieben. Die Besetzungsdichte $[C^*]$ nimmt folglich kontinuierlich mit der Bildung des metastabilen Intermediates P^* im Energieminimum der S_1 -

Energiefläche ab. Die Lebensdauer von C^* , $t_l = 1/k_l$, wird durch die Reaktionskonstante der konformativen Relaxation zum Intermediat, k_{ST} , und durch die unimolekulare Desaktivierung des S_0 -Zustandes des geschlossenen Isomeren bestimmt (k^C):

$$k_l = k^C + k_{ST}, \text{ mit } k^C = k_{IC}^C + k_{ISC}^C + k_F^C \quad (4-10)$$

(k_{IC}^C Reaktionskonstante der internen Konversion (IC); k_{ISC}^C Reaktionskonstante des „inter-system crossings“ (ISC) und der Reaktionskonstante der Fluoreszenz k_F^C). Die Besetzungsdichte von $[P^*]$, nimmt mit der Ringöffnungsreaktionskonstante k_{RO} und mit strahlenden und strahlungslosen Desaktivierungsprozessen (IC, ISC und Fluoreszenz) ab:

$$k_2 = k_{RO} + k_P, \text{ mit } k^P = k_{IC}^P + k_{ISC}^P + k_F^P \quad (4-11)$$

Die Verhältnisse kurz nach der Anregung zum Zeitpunkt $t = \tau_D > 300$ fs kann man durch folgende zeitabhängige Gleichungen der Populationsdichten von C^* und P^* ausdrücken:

$$\frac{d[C^*(t)]}{dt} = -k_1[C^*(t)] \quad (4-12)$$

$$\frac{d[P^*(t)]}{dt} = +k_{ST}[C^*(t)] - k_2[P^*(t)] \quad (4-13)$$

$$\frac{d[S_0(t)]}{dt} = +k^c [C^*(t)] + k^p [P^*(t)] \quad (4-14)$$

mit den Randbedingungen $[P^*(t=0)] = [P^*(t=-\infty)] = 0$ liefert die folgende Integration der Differentialgleichungen das Ergebnis:

$$[C^*(t)] = [C_0^*]e^{-k_1 t} \quad (4-15)$$

$$[P^*(t)] = [C_0^*] \frac{k_{ST}}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad (4-16)$$

$$[S_0(t)] = [S_0(t)] + [C_0^*] \left(\left(k^c - \frac{k^p k_{ST}}{k_1 - k_2} \right) * \frac{(1 - e^{-k_1 t})}{[C_0^*]} + \frac{k^p k_{ST}}{k_1 - k_2} \frac{(1 - e^{-k_2 t})}{k_2} \right) \quad (4-17)$$

Hierbei ist $[C_0^*]$ die Besetzungsdichte zum Zeitpunkt $t = 0$ und die Gesamtbesetzungsdichte wird definitionsgemäss gleich Eins gesetzt. Überträgt man dies auf die vorliegenden

Spektren, so ergibt sich für die beobachteten zeitlichen Abhängigkeiten ΔT der Transmissionsänderungen, die durch die vorliegenden Veränderungen von C^* und P^* verursacht werden, folgender biexponentieller Zusammenhang:

$$\begin{aligned}\Delta T(t) &\propto 1 - [C_0^*] \left(\mathbf{a}_1 e^{-k_1 t} + \mathbf{a}_2 \frac{k_{ST}}{k_1 - k_2} \{ e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t} \} \right) \\ &\propto 1 - [C_0^*] \left(\{ \mathbf{a}_1(\mathbf{I}) - \mathbf{a}_2(\mathbf{I}) \} \frac{k_{ST}}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \mathbf{a}_2(\mathbf{I}) \frac{k_{ST}}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \right)\end{aligned}\quad (4-18)$$

bzw.

$$\begin{aligned}1 - \Delta T(t) &\propto \left((\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_0) e^{-k_1 t} + (\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_0) \frac{k_{ST}}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \right) \\ &= \left(\left((\mathbf{a}_1(\mathbf{I}) - \mathbf{a}_0(\mathbf{I})) - (\mathbf{a}_2(\mathbf{I}) - \mathbf{a}_0(\mathbf{I})) \frac{k_{ST}}{k_1 - k_2} \right) e^{k_1 t} + (\mathbf{a}_2(\mathbf{I}) - \mathbf{a}_0(\mathbf{I})) \frac{k_{ST}}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t}) \right)\end{aligned}\quad (4-19)$$

$\mathbf{a}_0(\mathbf{I})$, $\mathbf{a}_1(\mathbf{I})$ und $\mathbf{a}_2(\mathbf{I})$ sind hierbei die Absorptionskoeffizienten von S_0 , C^* und P^* . Die Zeitkonstanten $\tau_1 = 0.9$ ps und $\tau_2 = 13$ ps sind durch den biexponentiellen Fit leicht zugänglich und liefern somit auch die Reaktionskonstanten $k_1 = 1.1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ und $k_2 = 7.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Die Reaktionskonstante der Ringöffnungsreaktion k_{RO} ist mit Hilfe der bekannten Reaktionsquantenausbeute Φ_{RO} leicht zugänglich:

$$\Phi_{RO} = \left[\frac{S_0(\infty) S_0(0)}{[C_0^*]} \right] = \frac{k_{ST} k_{RO}}{k_1 k_2}\quad (4-20)$$

Mit $\Phi_{RO} \approx 0.04$ und mit $k_{ST} \approx 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, abgeleitet von k_I , mit $k_I \approx k_{ST} + k_{IC}^c$ erhält man durch Einsetzen in Gleichung 4-20 die Reaktionskonstante $k_{RO} \approx 3.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ und somit eine abschließende Zeitkonstante von $\tau_{RO} = 325$ ps für die Ringöffnungsreaktion von **4**.

4.3.3 Ringöffnung & Ringschlußdynamik von bpe-BMTFP 27

Wie bereits zuvor in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, sollte sich die Untersuchung des bpe-BMTFP-Derivates 27 deutlich schwieriger gestalten, da neben den parallelen und den eigentlich reaktiven anti-parallelen Konformationsisomeren auch weitere Strukturisomere in den Seitenketten auftreten können (cis-cis; cis-trans und trans-trans; siehe Kapitel 3.3.2 und die entsprechenden Tabellen 3.3.3 und 3.3.5).

a.) Ringschlußdynamik von 27^[163]

Die folgende Abbildung zeigt die zeitliche Entwicklung der transienten Absorption der offenen Form von 27 nach Anregung mit einem Pumpuls von 288 nm:

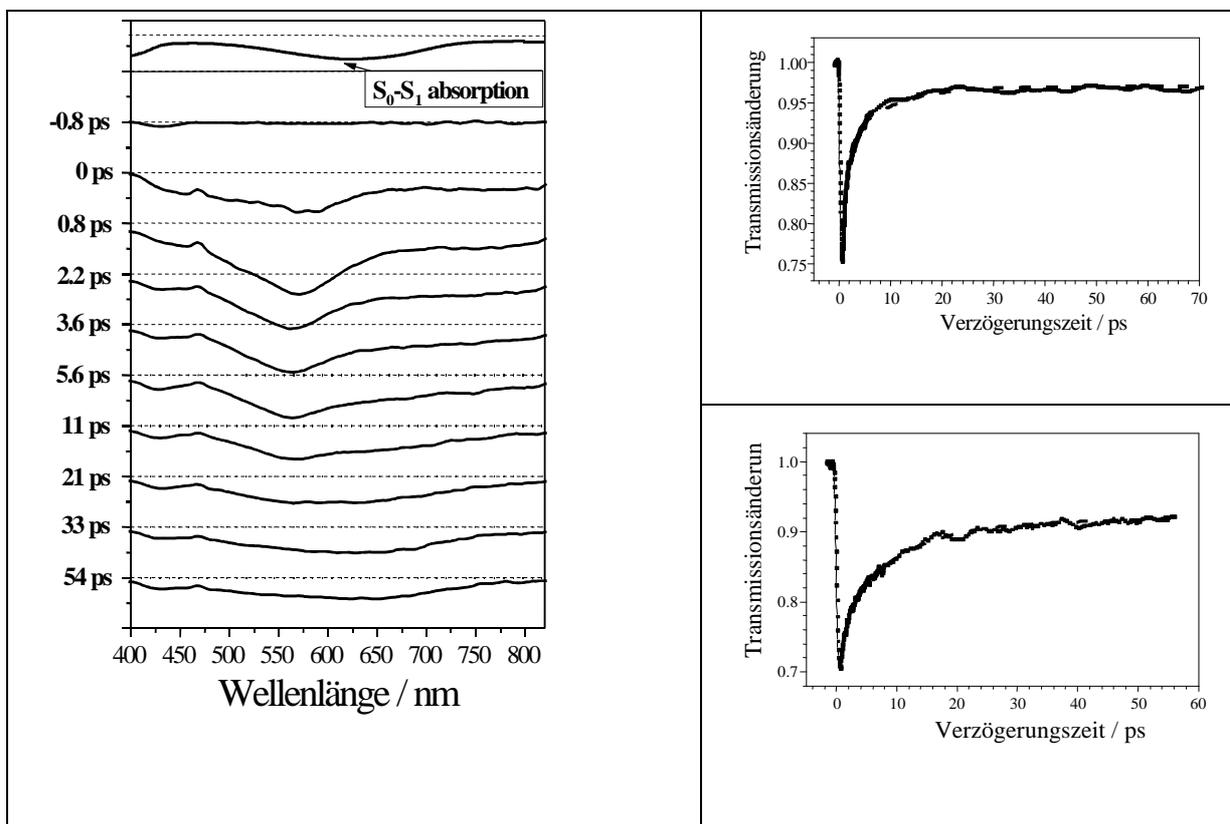


Abbildung 4.17 Zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren (links) und die biexponentielle Anpassung an zwei ausgewählte Transientenwellenlängen (450 nm (rechts oben) und 567 nm (rechts unten)) des Ringschlusses von 27

Die Auswertung der transienten Absorptions- bzw. Zerfallspektren läßt die Angabe von zwei Zeitkonstanten $\tau_1 = 1.0$ ps und $\tau_2 = 6$ ps zu. Die erste wird einer schnellen strukturellen Relaxation des präparierten Zustandes O^* zugeordnet. Die längere Lebensdauer von 6

ps wird einerseits dem Auftreten der transienten Absorption der S_0 - S_1 -Absorption des sich bildenden geschlossenen Isomeren, als auch der direkten Abreaktion des nach der ersten Picosekunde aus O^* in OP^* relaxierten Intermediates zugeschrieben. Da die Ringschlußquantenausbeute $\Phi_{RC} \approx 0.86$ ist, ergibt sich in Kombination mit der Lebensdauer $\tau_2 = 6$ ps für die Ringschlußreaktionszeitkonstante ein Wert von $\tau_{RC} = 7$ ps.

b.) Ringöffnungsdynamik von **27**^[16,163]

Die Ringöffnungsdynamik ist wiederum schwieriger zu interpretieren, da die einzelnen Strukturisomere wie bereits in Kapitel 3 beschrieben teilweise um den Faktor 6 verschiedene Reaktionsquantenausbeuten aufweisen. So ist auch nur eine mit starker Streuung behaftete Aussage zu den Reaktionsdynamikzeiten möglich. Die zeitliche Entwicklung der transienten Absorption ist in folgender Abbildung dargestellt. Auch hier wird angenommen, wie bereits im Fall von **4** experimentell nachgewiesen, daß ein ähnlicher Reaktionsverlauf für die einzelnen Isomere mit abgeschwächter Reaktivität wahrscheinlich erscheint.

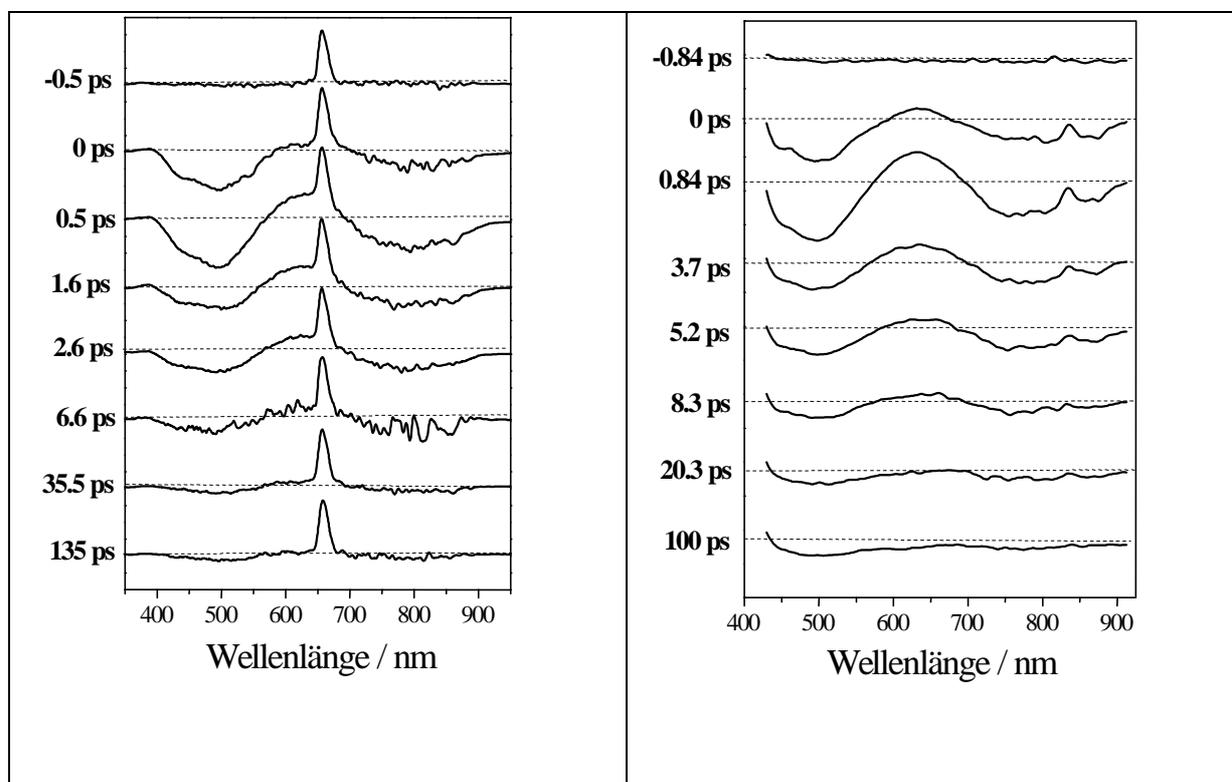


Abbildung 4.18 Zeitliche Entwicklung der Transientenspektren bei 657 nm (links) und bei 410 nm (rechts) während der Ringöffnungsreaktion von **27**

Die Auswertung der erhaltenen Transienten bei festgelegter Untersuchungswellenlänge zeigt deutlich, daß ein biexponentieller Fit mit folgender Funktion möglich ist:

$\Delta T(t_D) = 1 + A_1 \times (1 - \exp(-\tau_D/\tau_1)) + A_2 \times (1 - \exp(-\tau_D/\tau_2))$. Die Kurzzeitkonstante der strukturellen Konformationsrelaxation des präparierten Zustandes C^* liegt hierbei im Bereich von $\tau_1 = 300$ bis 500 fs. Die Lebensdauer des sich in der Potentialmulde des angeregten Zustandes bildenden metastabilen Intermediates P^* liegt im Bereich von $\tau_2 = 5.0$ bis 11.0 ps. Bei der geringen Reaktionsquantenausbeute der Ringöffnung (siehe Tabelle 3.3.4) und deren Frequenzabhängigkeit der Anregung ist es offensichtlich, daß a.) eine große Energiebarriere im angeregten Zustand die Photoreaktion unterdrückt und b.) andere nicht photo-physikalische Desaktivierungsprozesse die Anregungsenergie des Intermediates P^* abbauen. Nach Abschätzung der spektroskopischen Ergebnisse und Quantenausbeutemessungen von *Ern et al.* ^[152] liegt die Ringöffnungszeitkonstante im Bereich von $\tau_{RO} = 10 - 105$ ps.

Das abschließende Diagramm verdeutlicht noch einmal die Ergebnisse am Photosystem 27:

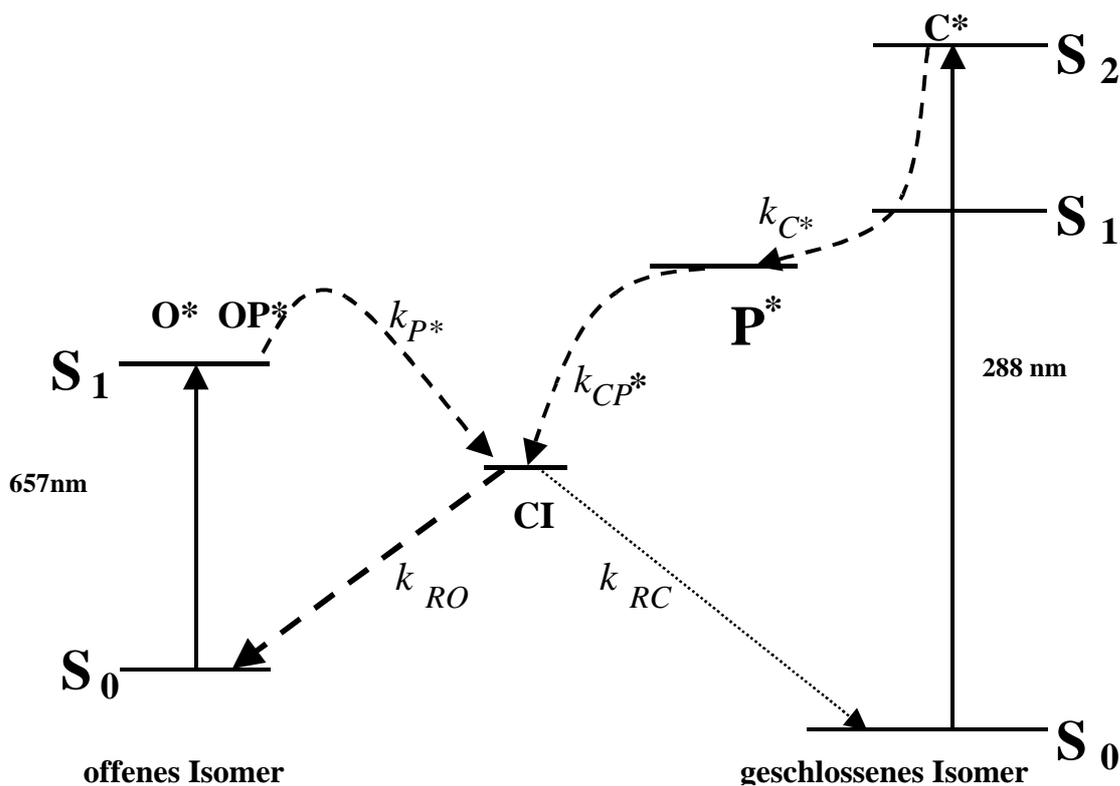


Abbildung 4.19 Schematisches Reaktionsschema für das Photosystem 27: Die Zustände O^* und O^{P*} stehen für die ursprünglich präparierten Zustände, die in einer schnellen (< 1 ps) Reaktion in die metastabilen Intermediate OP^* und P^* relaxieren; CI steht für den Reaktionsstrichter in der konischen Durchdringung der Potentialenergieflächen des Grundzustandes und der angeregten Zustände; Konstanten k_i (RC: Ringschlußreaktion; RO: Ringöffnungsreaktion) sind eingezeichnet

4.3.4 Ringöffnung & Ringschlußdynamik von ant-BMFTP **32**

a.) Ringschlußdynamik von **32**^[152, 155]

Die Ringschlußreaktionsdynamik am Beispiel des Bis-Anthryl-Derivates **32** ist sehr viel komplexer, da hier neben den parallelen und anti-parallelen Konformen auch unterschiedlich stabile Isomere auftreten, die sich in der Stellung der Anthrylgruppen zum BMFTP-Hauptchromophor, dem Dithienylethen-Bereich, (durch Rotation der Anthrylgruppen aus der Molekülebene heraus) ausweisen. Auch die Konkurrenz zwischen Photoreaktion der BMFTP-Einheit und der Fluoreszenz der nahezu entkoppelt vorliegenden Anthryl-Substituenten ist zu beobachten. Der Anregungsenergie-dichtetransfer von den Anthrylgruppen zum BMFTP-Schalter erfolgt beispielsweise nur für die anti-parallele Konformation. Weiterhin kann die gezielte Anregung im kurzwelligen Bereich der BMFTP-Absorption (272 nm Pumpimpuls) sowie im Anthryl-Bereich (410 nm Pumpimpuls) erfolgen, was aber in beiden Fällen die identischen Untersuchungsergebnisse liefert. Eine komplexe Auswertung der Transientenabsorptionsspektren wurde durch die Annäherung von sechs unterschiedlichen Komponenten a1 bis a6 im Transientenspektrum (siehe Abb. 4.20) und den anschließenden exponentiellen Fits erreicht, was als Grundlage für ein konsistentes Potentialmodell genutzt wurde.^[152, 155] Die zeitliche Entwicklung der transienten Absorption in Abb. 4.20 zeigt den zeitlichen Verlauf der Reaktion bei Anregung um 272 nm in den S_0 - S_3 -Übergang der offenen Isomere. Das Spektrum bei der Verzögerungszeit $\tau_D \leq -0.7$ ps liefert die Basislinie mit dem Zahlenwert der Transmissionsänderung $\Delta T(\lambda) = 1$. Das stationäre Absorptionsspektrum ist in der oberen Zeile eingeblendet. Die transiente Absorption ($\Delta T(\lambda) < 1$) hat hier zwei Auslöser. Zum einem ist dies die direkt einsetzende S_1 - S_n -Absorption des offenen Isomers (sowohl parallel als auch anti-parallel), und zum anderen das Auftreten des stationären Absorptionsspektrums des geschlossenen Isomers, das sich im Verlauf der Reaktion bildet und somit die langen Verzögerungszeitspektren dominieren sollten. Die Zerlegung in spektrale Komponenten a1 bis a6 (siehe Abb. 4.20 rechts), die teilweise mit einander gekoppelt vorliegen ist sehr komplex. Unter Einbeziehung zahlreicher Vereinfachungen und Annäherungen (Kombination von Komponenten mit gleicher Dynamik, Anwendung einfacher exponentieller Annäherungen, etc.) wurden die transienten Absorptionsspektren einer zeitlichen Analyse zugänglich.

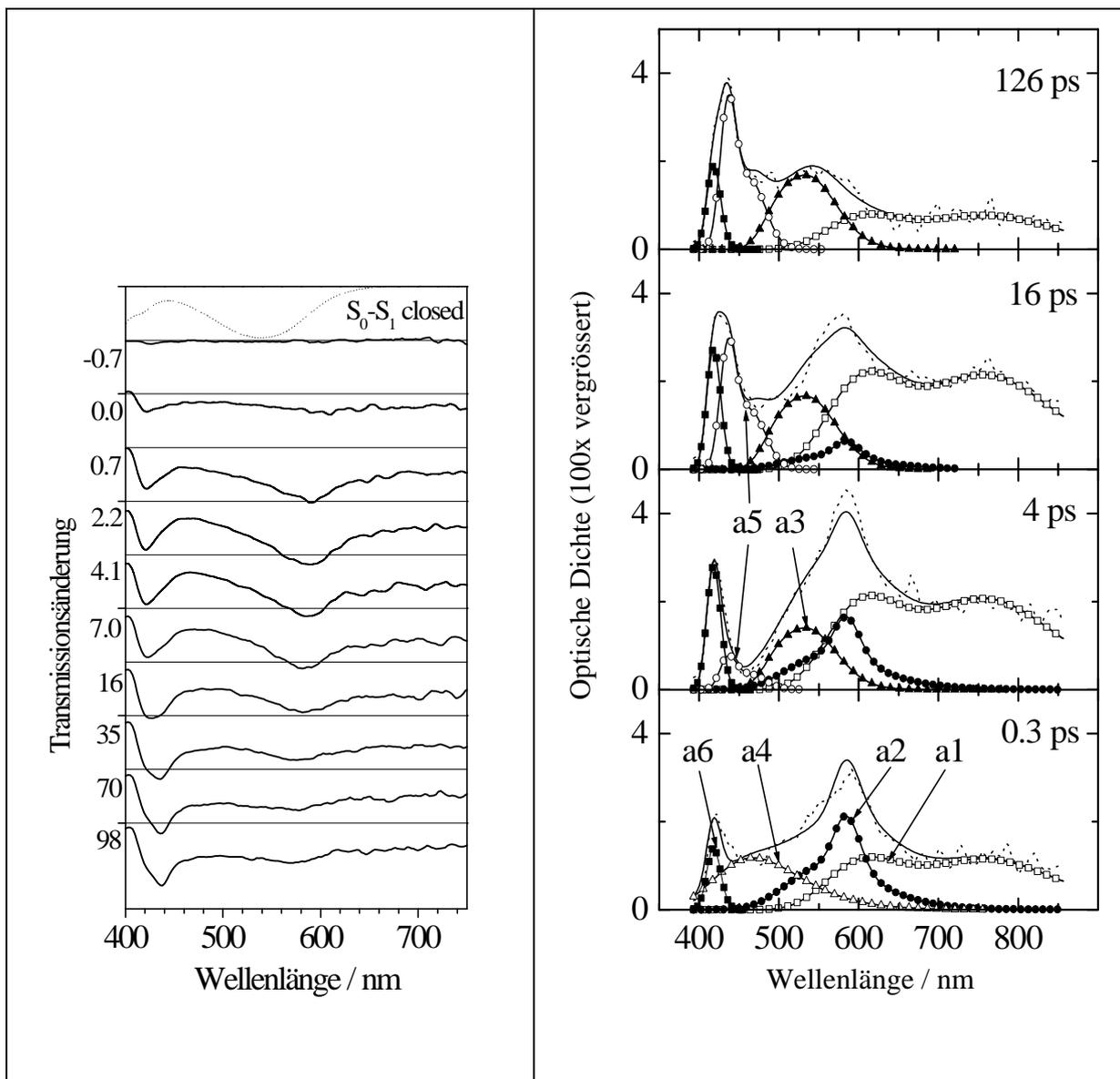


Abbildung 4.20 Zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren von **32** während der Ringschlußreaktion (links); Zerlegung und Interpretation der Subkomponentenspektren a1 bis a6 zu verschiedenen ausgewählten Verzögerungszeiten (rechts)

Eine kurzlebige transiente Absorptionsbande a4 (490 nm) liegt zeitlich gesehen innerhalb der apparativen Zeitauflösung. Eine Analyse des vorliegenden FFT-Signals liefert hierfür eine Zeitkonstante um $\tau = 0.9$ ps für die transiente Absorption des ursprünglich unrelaxierten, präparierten Zustandes O*, der in das Intermediat OP* strukturell innerhalb einer Schwingungsperiode relaxiert. Innerhalb derselben Zeitdynamik ist auch die Entstehung der langlebigen Spezies mit Maxima um 420 nm (a6) und 585 nm (bzw. 560 nm) (a2) und die breitbandige Absorption um ca. 610 nm (a1) zu sehen. Die Absorption um 585/560 nm (a2) zerfällt mit einer Zeitkonstante um $\tau = 13$ ps, während die Bande um 420 nm (a6) eine

lange Lebensdauer um ca. $\tau = 240$ ps aufweist. Die Breitbandabsorption um 610 nm (a1) zerfällt mit einer Zeitkonstante von ca. $\tau = 120$ ps. Die langlebigen Lebensdauern sind aufgrund der Komplexität der Messung mit recht hohen Fehlerbreiten von ca. $\pm 40\%$ behaftet. Die direkte Anregung der Anthrylsubstituenten bei 410 nm führte zu analogen Ergebnissen: Die Bande bei 435 nm (a5, $\tau = 14$ ps) und bei 540 nm (a3, $\tau = 10$ ps) werden hierbei auch gefunden. Die Zeiten aus den Fluoreszenzlebensdauer-messungen (Tab. 3.4.6; $\tau_F = 75 - 140$ ps) für die schnell fluoreszierenden Komponenten sind in guter Übereinstimmung mit den hier gemachten Ergebnissen. Die Komponenten mit den längeren Fluoreszenzlebensdauern ($\tau_F \approx 400$ ps) tragen effektiv zu dem hier nicht näher untersuchten breitbandigen Langzeituntergrund bei.

Die Zerlegung der Spektren in sechs unabhängige Komponenten mit den gefundenen Zeitkonstanten $\tau = 0,9$ ps, $\tau = 10$ ps und $\tau = 150$ ps ist damit zu erklären, daß das offene Isomer, sowohl in einer reaktiven anti-parallelen Konformation (a-p), als auch in der fluoreszierenden parallelen Konformation (p) vorliegen muß. Beide Konformationen können sich thermisch auf der μ s- bis ms-Zeitskala ineinander umwandeln (berechnete Energiebarriere: ca. 330 meV). Die lange Lebensdauer von $\tau = 150$ ps, die auch durch Fluoreszenzlebensdauer-messungen bestätigt wurde, wird also dem S_1 -Zustand der parallelen Konformation zugeordnet, welche aufgrund der sterischen Hinderung durch die parallel stehenden Methyl-Gruppen an den Thiophenaromaten keine geeignete Geometrie für eine Ringschlußreaktion mitbringt. Andererseits hat die antiparallele Konformation im S_1 -Zustand eine Lebensdauer von $\tau = 10$ ps, die im großen und ganzen von der Ringschlußreaktionsdynamik bestimmt wird. Da die beiden Konformere im Grundzustand im thermischen Gleichgewicht koexistieren und im Verhältnis 1:1 vorliegen sollen (nach Abschätzungen aus der Fluoreszenzquantenausbeute, Lebensdauer und der Reaktionsquantenausbeute), führt die Ringschlußreaktion zu einer Änderung der Konzentration der parallelen Konformation, was wiederum auch durch Fluoreszenzintensitätsmessungen bestätigt werden konnte.

Zusammenfassend kann man folgende Zuordnung der Subkomponenten a1 bis a6 treffen:

- a1/a6 ($\tau = 180 \pm 60$ ps) : relaxierter Fluoreszenzzustand des offenen parallelen Isomers (p)
- a2: reaktives Intermediat OP*, das in der konischen Durchdringung abreagiert
- a3: geschlossenes Isomer
- a4: kurzlebiger unrelaxierter O*-Zustand nach der Anregung
- a5: Anthryl-Triplett-Zustand

Unter Einbeziehung der Reaktionsquantenausbeute (30%), dem Anteil von 50% der reaktiven anti-parallelen Konformation (a-p) und der Reaktionszeitkonstante ($\tau = 10$ ps) erhält man eine Reaktionskonstante von $k_{RC} = 6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und eine Reaktionszeitkonstante von $\tau_{RC} = 16.7$ ps.

b.) Ringöffnungsdynamik von **32**^[152, 155]

Die Ringöffnungsreaktion ist wiederum sehr einfach aufzufassen, da hierbei nur eine einzige festgelegte Strukturgeometrie, das geschlossene anti-parallele Isomer, und keinerlei photophysikalische Nebenreaktionen, wie zum Beispiel Fluoreszenz, auftreten. Die Transientendynamik ist neben der bereits eingehend dargestellten Zeitkonstante der strukturellen Relaxation zum Intermediat P* mit $\tau_1 = 0.9$ ps sehr einheitlich. Man kann für die restlichen auftretenden Prozesse einen monoexponentiellen Verlauf mit einer ausgezeichneten Zeitkonstante von $\tau = 8.0$ ps ermitteln. Somit ergibt sich in Kombination mit der Quantenausbeute (7.7 %) eine Reaktionskonstante von $k_{RO} = 9.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ (6-fach geringer als die Ringschlußkonstante) und eine Zeitkonstante von $\tau_{RO} = 104$ ps.

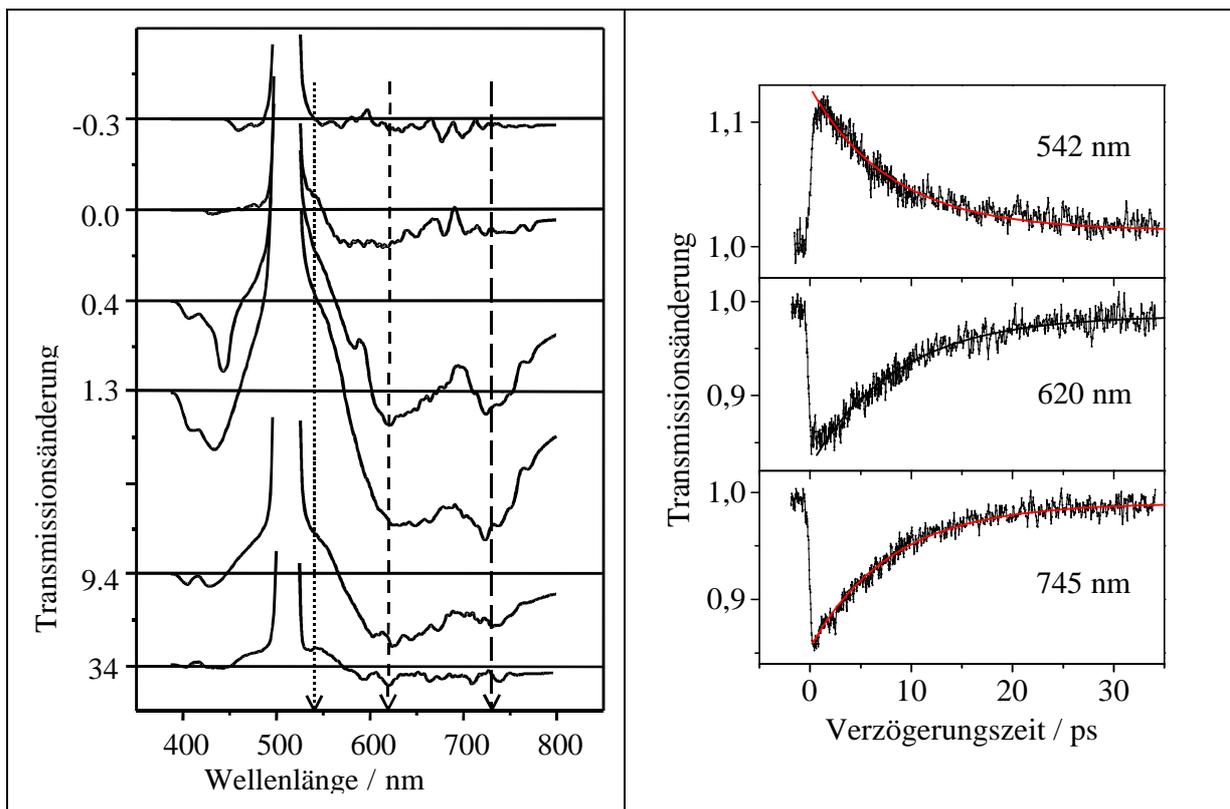


Abbildung 4.21 Zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren von **32** während der Ringöffnungsreaktion (links); Exponentielle Anpassung an drei ausgewählte Transientenwellenlängen (542 nm (rechts oben), 620 nm (rechts mitte) und 745 nm (rechts unten)) der Ringöffnungsreaktion des Photosystems **32**

Die unterschiedlichen optischen Eigenschaften der einzelnen offenen Isomeren (a-p und p) von **32** erweitern nun die Ringschlußreaktionsmöglichkeit um die Möglichkeit den Status bzw. Informationsgehalt der molekularen Probe als Datenspeichermaterial mit Hilfe von unterschiedlicher Fluoreszenzintensität schonend und zerstörungsfrei auszulesen. Das BMTFP-Photosystem **32** stellt somit ein ideales Modellsystem zur molekularen Informationsspeicherung und auch Verarbeitung zur Verfügung. Die Reaktionsquantenausbeuten der einzelnen Reaktionsschritte und die differenzierten Auslesemöglichkeiten (u.a. Fluoreszenzdetektion) sind allgemein durchaus vielversprechend, und man kann die Anwendung von **32** als technisches Anwendungsmaterial potentiell in Betracht ziehen.

4.3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der fs-Transientenabsorptionsmessungen

Abschließend werden die ermittelten Zeitkonstanten für die hier dargestellten Photoreaktionen in den exemplarischen Photosystemen **4**, **27** und **32** in Kombination mit weiteren Untersuchungen zu den Verbindungen **33** und **34** in der folgenden Tabelle zusammenfassend dargestellt:

BMTFP-Photosystem	Ringschlußreaktion			Ringöffnungsreaktion		
	τ_1	τ_2	τ_{RC}	τ_1	τ_2	τ_{RO}
4	2.0 ps	- monoexponentiell	2.3 ps	0.9 ps	13.0 ps	325 ps
27	1.0 ps	6.0 ps	7.0 ps	0.3-0.5 ps *	5.0-11.0 ps *	10-105 ps *
34				1.0 ps	6.0 ps	
33				0.8 ps	8.0 ps	114 ps
32	0.9 ps	10.0 ps	16.7 ps	0.9 ps	10.0 ps	104 ps

* die Zeitkonstante ist abhängig vom jeweiligen reaktiven Strukturisomer (*cis-cis*; *cis-trans* oder *trans-trans*)

Tabelle 4.1 Zusammenstellung der kurzlebigen Zeitkonstanten (τ_1), der langlebigen Zeitkonstanten (τ_2) und der Ringschlußreaktionskonstanten (τ_{RC}) oder Ringöffnungsreaktionskonstanten (τ_{RO}) sämtlicher mit der hochauflösenden fs-Absorptionsspektroskopie untersuchten BMTFP-Photosysteme

Ein abschließendes Bild der Photoreaktion mit einem allgemeinem Reaktionschema folgt in der Abb. 5.1 und eine Diskussionsbetrachtung in der abschließenden Zusammenfassung in Kapitel 5.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen der hier vorgelegten Dissertation sind ausgehend von den BMTFP-Schaltergrundmodellen **4** und **8** als Synthesepattform eine Vielzahl von neuartigen photochromen Verbindungen mit unterschiedlichen, teilweise sehr interessanten chemischen und optischen Eigenschaften entwickelt worden. Die Untersuchungen der Polyen- bzw. Carotinoid-BMTFP-Reihe **15** bis **24** zeigen eindrucksvoll die Grenzen des „molecular tunings“ bzgl. der effektiven Einstellung feinabgestufter Absorptionseigenschaften sowohl für die Zyklisierungsreaktion als auch für die reversible Ringöffnungsreaktion auf. Die Benzophenon- und Anthryl-Modellsysteme **27**, **32** bis **34** dienen als hochentwickelte Multi-chromophorsysteme primär der Optimierung der Reaktionsführung der photochromen Reaktion in beide Photoreaktionsrichtungen. Die schaltbare Fluoreszenz in den Anthryl-BMTFP-Derivaten **32** bis **34** bietet hierbei eine zusätzliche interessante molekulare Auslesemöglichkeit des molekularen Informationsspeichers.

Die semiempirischen Rechnungen auf *AMI*-Basis erlauben in Kombination mit den zeitlichauflösenden Messungen der transienten fs-Absorptionsspektroskopie unter Einbeziehung aller Ergebnisse erstmals eine umfassende und detaillierte Darstellung der Reaktionsschritte der Photoreaktionen des BMTFP-Systems. Dies führt letztendlich zu einem konsistenten theoretischen Reaktionsmodell der Ringschluß- bzw. Ringöffnungsreaktion des hier untersuchten BMTFP-Multi-Chromophor-Photosystems:

Die Reaktionspfade der untersuchten photochromen Ringschluß- und Ringöffnungsreaktionen des BMTFP-Systems verlaufen über metastabile Übergangszustände OP^* bzw. P^* (Intermediate), um in einer gemeinsam strukturierten Geometrie einer *konischen Durchdringung* der Potentialenergiehyperflächen des angeregten S_1 -Zustand mit der Grundzustandspotentialenergiehyperfläche (S_0) zusammenzulaufen und je nach Reaktionsrichtung das entsprechend gewünschte Photoprodukt zu bilden. Die Existenz der *gemeinsamen konischen Durchdringung* ist hinreichend durch die semiempirischen Berechnungen, die großen Reaktionsquantenausbeuten von 20 bis 86 % und die sehr kurzen Reaktionszeiten der Ringschlußreaktion (*siehe Kapitel 3 und 4.3*) belegt worden. Die intermediären Übergangszustände OP^* und P^* werden ihrerseits zunächst durch eine sehr schnelle Konformationsrelaxation innerhalb der ersten Picosekunde nach der Präparation des angeregten Anfangszustandes durch den Pumpimpuls erreicht und entsprechen dem strukturell relaxierten S_1 -Zustand des offenen und des geschlossenen Isomeren.

Durch eine nachfolgende effiziente Delokalisation des π -Elektronensystems stabilisiert sich zusätzlich im Falle des geschlossenen Isomers der relaxierte S_1 -Zustand elektronisch, so daß der Übergangszustand von dem Bereich der *konischen Durchdringung* der beteiligten Potentialenergiehyperflächen durch eine Potentialbarriere mit einer Höhe von *ca.* 0.5 – 0.8 eV getrennt wird.

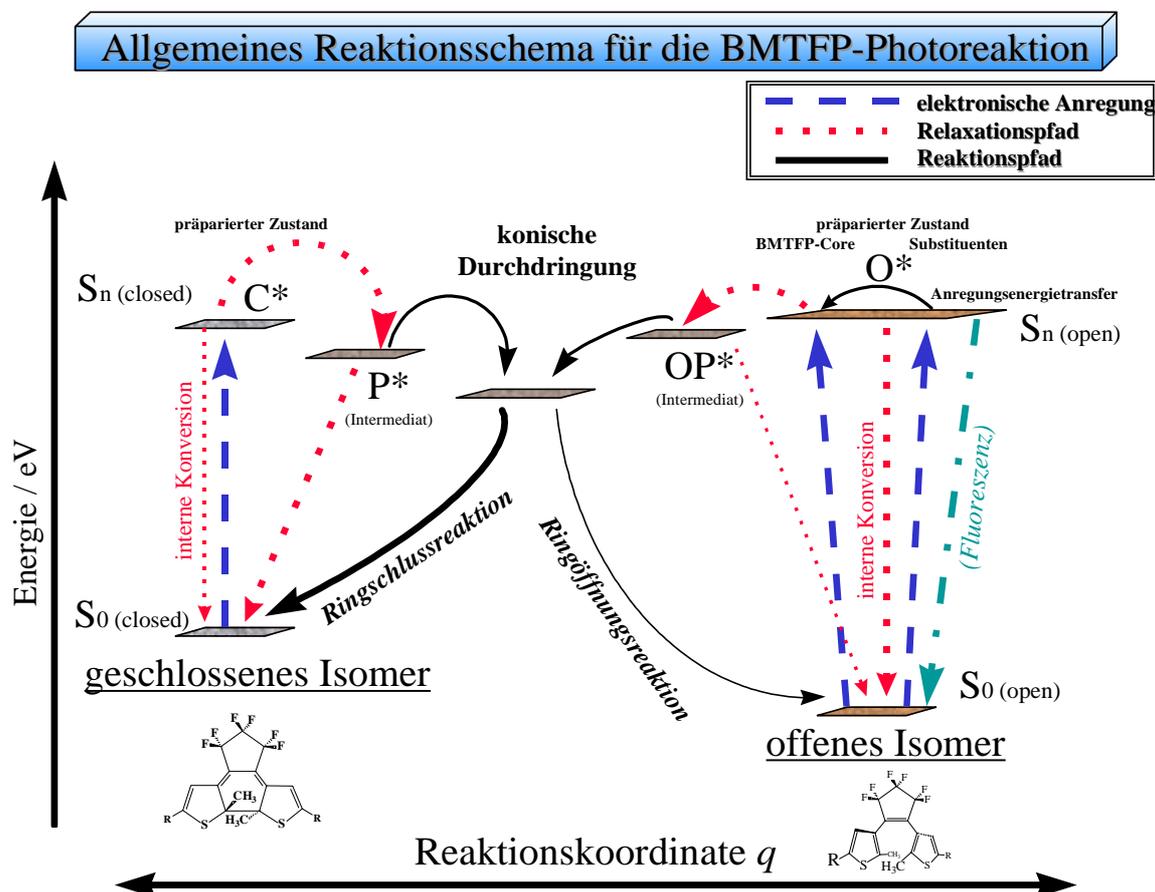


Abbildung 5.1 Allgemeines Reaktionsschema für die BMTFP-Photoreaktion

Dies drückt sich schließlich auch in einer teilweise um Größenordnungen geringeren Ringöffnungsreaktionsquantenausbeute aus. Das hat zur Folge, daß die Lebensdauer des Übergangszustandes des geschlossenen Isomers des BMTFP-Systems von den strahlungslosen photophysikalischen Prozessen des ISC und der internen Konversion (IC) in den Grundzustand der geschlossenen Form bestimmt wird und somit Größenordnungen von *ca.* 6 bis 13 ps annimmt. Für das offene Isomer existiert entlang der S_1 -Potentialenergiehyperlinie keine weitere Potentialbarriere, so daß der angeregte Übergangszustand ohne Behinderung direkt zur konischen Durchdringung gelangt und damit seine Lebensdauer im Bereich von 2 bis 10 ps überwiegend von der dominierenden Ringschlußreaktionsdynamik bestimmt wird. Die Ringschluß- und Ringöffnungsreaktionsdynamiken hängen in den hier untersuchten Photosystemen sehr sensitiv von den elektronischen und strukturellen Wechselwirkungen

des BMTFP-Hauptchromophors mit den Substituentenchromophoren, von der Wirtsmatrix und von der Umgebungstemperaturdynamik (siehe Kapitel 3) ab. Die stark an das BMTFP-Photosystem gekoppelten Substituenten oder auch Substituenten, die durch ihre eigene π -Elektronensubstruktur die Absorptionsbande des geschlossenen Isomers bathochrom verschieben und gleichzeitig die Anregungsenergiedichte am Photozentrum des BMTFP-Systems herabsetzen, führen zu einer Stabilisierung der Übergangszustände und somit zum Aufbau einer größeren Reaktionsbarriere hin zur Seite des konischen Reaktionstrichters. Entkoppelte Substituenten sind dagegen in der Lage, diese Barriere deutlich herabzusetzen. Andererseits besitzen sie den Nachteil, daß auch die Anregungsenergiedichte durch Absorption in den entkoppelten Substituentenzuständen dem BMTFP-Schalter entzogen wird, und somit den gewünschten Photoprozessen des Ringschlusses oder der Ringöffnung entgegen wirkt. Schließlich stellt das in dieser Arbeit entwickelte Bisanthryl-Photosystem **32** den bisher besten Kompromiß diesbezüglich dar. Die teilweise elektronisch entkoppelten π -Elektronensubstituenten in Form der beiden Anthrylgruppen verschieben das Absorptionsspektrum ausreichend weit bathochrom, sowohl die Ringschlußreaktionsquantenausbeuten als auch die Reaktionsquantenausbeute der Ringöffnung ist ausreichend hoch für eine technische Anwendbarkeit. Weiterhin ist eine günstige Anregungsenergiedichteübertragung der absorbierten Energie einer Photoanregung in die zunächst im Torsionswinkel von ca. $65 - 90^\circ$ zur Thiophengruppe verdrillten Anthrylreste durch eine koplanare Torsionsschwingung auf das BMTFP-Hauptsystem des optischen Schalters, das Dithienylethengerüst, möglich. Daneben bieten die eigentlich nicht photoreaktiven parallelen Strukturisomere eine weitere Auslesemöglichkeit des „Null-Zustandes“ der offenen Form durch deren Fluoreszenzemission.

Alles in allem stellt somit das hier etablierte System **32** das bisher beste und vielseitigst einsetzbare Schaltermolekül für eine potentielle technische Anwendung in molekularen, elektronischen Speichersystemen („MEMS“[♦]) der Zukunft dar. Daneben ermöglicht nun das umfassende Verständnis des Photoreaktionsmechanismus der BMTFP-Photoreaktion die gezielte zukünftige Entwicklung interessanter Modellsysteme für die molekulare optische Elektronik (z. Bsp. molekulare Schaltkreise, optisch ansprechbare LC-Anwendungen, molekulare Informationsspeicher und Bildverarbeitungsmaterialien, etc).

♦ MEMS = molecular electronic micro-memory systems

6. Experimentalteil

6.1 Allgemeiner Teil

Folgende Materialien, Analysegeräte und Hilfsmittel wurden zur gezielten Synthese, Reaktionskontrolle und der abschließenden Charakterisierung der jeweiligen Verbindungen und deren Vorstufen eingesetzt:

- **^1H -NMR-Spektren**
 - 60/90 MHz : Varian EM 360/90
 - 200 MHz : Bruker Avance DRX 200
 - 300 MHz : Varian VXR 300
 - 500 MHz : Bruker DRX 500
- **^{13}C -NMR-Spektren**
 - 75 MHz : Varian VXR 300
 - 125 MHz : Bruker DRX 500
- **^{19}F -NMR-Spektren**
 - 188 MHz : Bruker Avance DRX 200
 - 470 MHz : Bruker DRX 500
- **Infrarot-Spektroskopie** Bruker Vektor 22, Perkin Elmer 1420
- **Massenspektroskopie** Varian MAT 311A, Varian MAT 8000
Ionisierungsenergie: 70 eV, 100 μA , bis 250 $^\circ\text{C}$
Quellentemperatur
- **Hochauflösende Massenspektroskopie** Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim an der Ruhr (Prof. Dr. Haenel und Mitarbeiter)
- **UV-VIS-Spektroskopie** Perkin Elmer Lambda 19
- **Bestrahlungslampen** TLC-Lampe : Desaga Heidelberg - MinUVIS, 20 W, 254 und 366 nm Breitbandspektrum; HQL-Lampe; W-Halogen-Lampe 150W mit Kantenfilter [$>530\text{nm}$]
- **Dünnschichtchromatographie** Merck DC-Folie, Kieselgel 60 auf Aluminium, Fluoreszenzindikator F₂₅₄ (0,2 mm); HDTLC-Fertigplatten Kieselgel 60 für die Nano-DC
- **Säulenchromatographie** Merck, Kieselgel 60, 0.040 - 0.063 mm
- **Schmelzpunkte** (unkorrigiert) Reichert Thermovar
- **HPLC** Hewlett-Packard, ChemStation 1040 und 1050 Ser. II
- **Elementaranalysen** Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-

Heine Universität Düsseldorf

- **fs-Absorptionsspektroskopie** Femtosekunden-aufgelösendes Lasersystem am Institut für kondensierte Materie / Lehrstuhl für Festkörperspektroskopie an der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (bestehend aus einem passiven „mode-locked“ Ti:sapphire Laseroszillator (Clark-MXR, NJA-4), einem regenerativem Ti:sapphire Verstärker (Clark-MXR, TRA-1), einem optischem parametrischer Verstärker (Clark-MXR, V-GOR) und einem CCD Kameradetektorsystem (LOT, InstaSpec IV))
- **Chemikalien** Alle in dieser Arbeit eingesetzten Chemikalien, außer den primären synthetisierten Edukten und Vorstufen, sind frei zugängliche Produkte der Firmen Merck, PCR, Aldrich, Lancaster, Sigma und Fluka. Octafluorocyclopenten wurde als großzügige Spende durch die Firma *Bayer AG* und die *ZEON Corporation Japan* zur Verfügung gestellt. Die entsprechenden Apocarotinoid-triphenylphosphoniumsalze stammen aus einer allgemeinen Spende an das Institut durch die Firma *BASF AG*.
- **Laborgase** Stickstoff *N5.0* oder Argon *Ar5.0*
- **Lösungsmittel** In der Regel sind alle hier eingesetzten Lösungsmittel für Syntheszwecke auf allgemein bekannte Weise getrocknet bzw. als „pro analysis / wasserfrei“ - Reinheitsgrad eingesetzt worden. Säulenchromatographische Trennungen der Rohprodukte wurden mit zuvor sorgfältig entgasten Lösungsmitteln und teilweise unter Verwendung von Schutzgas (Stickstoff 5.0) als Druckgas zur Flashchromatographie durchgeführt. UV-Vis-Spektroskopische Untersuchungen wurden mit entgasten (Stickstoff *N5.0* oder Argon *Ar5.0*) Lösungsmitteln spektroskopischer Reinheit (z. Bsp.: „*UVSol*“ der Firma Merck) durchgeführt.

6.2 Danksagung

Folgenden Damen und Herren möchte ich für ihre wohlwollende Unterstützung bei der technischen und experimentellen Anfertigung der hier zugrundeliegenden Untersuchungen zu dieser Arbeit bzw. Forschungsprojekt „Photochrome Dithienylethenfarbstoffe“ danken:

- Frau M. Beuer für die stets zuverlässige Messung der Standard- ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Spektren sowie einiger Spezial-Spektren
- Frau I. Menzel und Frau H. Webers für ihren stets freundlichen Einsatz bei der Messung der zahlreichen UV-VIS-Spektren und IR-Spektren
- Den Herren R. Bürgel, Dr. P. Tommes, Dr. G. Broszeit, Dr. J. Heller und Dipl.Chem. O. Körsgen für die unterschiedlichen massenspektroskopischen Messungen (MS, GC/MS)
- Herrn Dr. Marcus Schmidt für die Anfertigung einiger HPLC-Messungen und die eigenwillige Gestaltung der Aufenthalte im „Büro“
- Den Herren Dr. P. Osthaus und Dr. R. Olschner für die unproblematische Anfertigung einer Vielzahl von Service-200 MHz- ^{19}F -NMR-Spektren bzw. Service-500 MHz- ^{19}F -NMR-Spektren
- Frau I. Reinartz, Frau H. Webers und Frau V. Foremny für ihre stets freundliche und zuverlässige Hilfe in organisatorischen und Sekretariatsangelegenheiten
- Herrn Dr. B. Mayer, für sein Interesse an dieser Arbeit und die Diskussionsbereitschaft auf dem Gebiet der computergestützten Berechnungen und der Computertechnik
- Herrn Dr. S. Beutner für seine allzeit freundliche Unterstützung und seine stetige Versorgung mit Literaturgutachten
- Herrn Eric „Schöni“ Schönstein für seine allzeit freundliche und umfassende Versorgung mit Laborglasgeräten, Verbrauchsmaterial und Gasflaschen, sowie die umfassende Ausstattung mit „Bonbons“ und zahlreiche nette „N64-Spiele-Abende“
- Den Firmen *Bayer AG und ZEON Corporation (Tokyo-Japan)* für die wohlwollende Bereitstellung von Octafluorocyclopenten und der Firma *BASF AG* für die allgemeine Bereitstellung von Apo-Carotinoid-triphenylphosphoniumsalzen
- Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit durch die *Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung* (insbesondere durch Dr. Axel Röhm), und die allgemeine Förderung durch die *Fonds der dt. chem. Industrie*, und die *Volkswagenstiftung* („Photonik“ Programm) für

die allgemeine und spezielle finanzielle Unterstützung des Projektes „BMTFP-Farbstoffe“

- Frau Prof. Dr. Carola Kryschy und Herrn Dr. J. Ern für ihre Diskussionsbereitschaft, ihren Einsatz, die freundschaftliche Zusammenarbeit und für die erfolgreiche, fachübergreifende Kooperation am *Institut für Physik der kondensierten Materie (IPkM)* - Lehrstuhl für Festkörperspektroskopie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Weiterhin gilt mein Dank allen bisherigen und ehemaligen Mitarbeitern am Institut, die im Rahmen ihrer Diplom- oder Staatsexamensarbeiten Teilgebiete des Forschungsprojektes „Photochrome BMTFP-Farbstoffe“ erfolgreich abdecken konnten: Herr A. Topeters, Herr P. Schnitzler, Herr Dipl. Phys. T. Neuss, Frau C. Jung, Frau Dipl. Phys. K. Kodatis, Herr Dipl. Phys. D. Frewert, Herr N. Vens, Frau Dipl. Phys. M. Mainz, Herr Dipl. Phys. T. Müdder und letztendlich auch Prof. Dr. D. Schmid für die Bereitstellung seines Personals und Einrichtungen im Rahmen der Arbeiten am *IPkM*.

- Herrn Prof. Dr. H. Peter Trommsdorf für seine Diskussionsbereitschaft, nette Zusammenarbeit, und für die sehr erfolgreiche, fachübergreifende Kooperation am *Laboratoire de Spectrométrie* – Université Joseph Fourier de Grenoble CNRS - Frankreich.

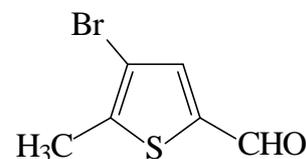
Weiterhin gilt mein Dank allen bisherigen und ehemaligen Mitarbeitern am Institut, die im Rahmen ihrer Tätigkeiten Teilgebiete des Forschungsprojektes „Photochrome BMTFP-Farbstoffe“ erfolgreich abdecken konnten: Frau Dr. K. Kuldová und Frau Dr. K. Tsyganenko

- Herrn Prof. Dr. Shaul Mukamel und seinen Mitarbeitern für ihre erfolgreiche, fachübergreifende Kooperation, insbesondere zu den quantenmechanischen Rechnungen im Rahmen des Forschungsprojektes „Photochrome BMTFP-Farbstoffe“ am *Department of Chemistry* - University of Rochester - New York - U.S.A
- Allen ehemaligen und jetzigen, hier nicht explizit erwähnten, Mitgliedern und Angestellten des Lehrstuhls I, inklusive den Mitgliedern des Arbeitskreises Prof. Braun, für die angenehme und förderliche Arbeitsatmosphäre im Institut

Schließlich gilt mein ganz herzlicher Dank meinen beiden langjährigen Laborkollegen und „Kellerkindern“ Frau Dr. **Britta „Brittl“ Reiffers** und Herrn Dipl. Chem. **Lars Schneider** („Herr (Dr.) Schneider“ ;-)) für eine überaus angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und eine stets angenehme und sehr gute Zusammenarbeit, Kollegialität und Freundschaft und für viele gemeinsam verbrachte Stunden in unserem gemeinsamen „House of Fun ☺“ bzw. „Keller-Musiklabor“ und bei den zahlreichen gemeinsamen Institutsfeiern.

6.3 Synthesen

6.3.1 Versuch 1 3-Brom-2-methyl-5-thiophencarbaldehyd 1



40.00 g (317 mmol) 5-Methyl-thiophencarbaldehyd werden in 250 ml Eisessig p.a. vorgelegt. Anschließend werden während 9 Stunden bei Raumtemperatur 19.45 ml (380 mmol) Brom in 150 ml Eisessig unter mäßig starkem Rühren langsam zugetropft.

Die sich langsam dunkelfärbende Reaktionslösung wird daraufhin weitere 60 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt, um dann anschließend sehr vorsichtig zur Neutralisation in ein großes Becherglas mit 3.5 l gesättigter Na₂CO₃-Lösung unter kräftigem Rühren eingetropft zu werden. Die ausgefallenen gelblich gefärbten Kristalle werden als voluminöser Schaum abgeschöpft und in 1000 ml Diethylether gelöst. Die restliche gelb-weißlich gefärbte zurückgebliebene Suspension wird dann noch zweimal mit je 500 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit je 500 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, 500 ml 5% (v/w) Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit zweimal 500 ml dest. Wasser gewaschen. Nachdem die etherische Phase daraufhin über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom LM befreit worden war, wird der erhaltene gelbe Feststoff zur abschließenden Reinigung zweimal aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 39.61 g 1 (60.7 % d.Th.) [Lit.(141): 74 %]
leicht gelblich gefärbte Kristalle

Charakterisierung:

- **Schmelzpunkt:** 57.5 °C [Lit.(141): 58 °C]
- **¹H-NMR_{300MHz} (CDCl₃/TMS):** δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 2.49 (s, 3H, CH₃), 7.59 (s, 1H, H-4), 9.78 (s, 1H, CHO)
- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (Zuordnung) = 850 (C-Br-Valenz.); 1460 (C-H-Deform.); 1680 (Aryl / CHO); 3030 (C-H Valenz.)

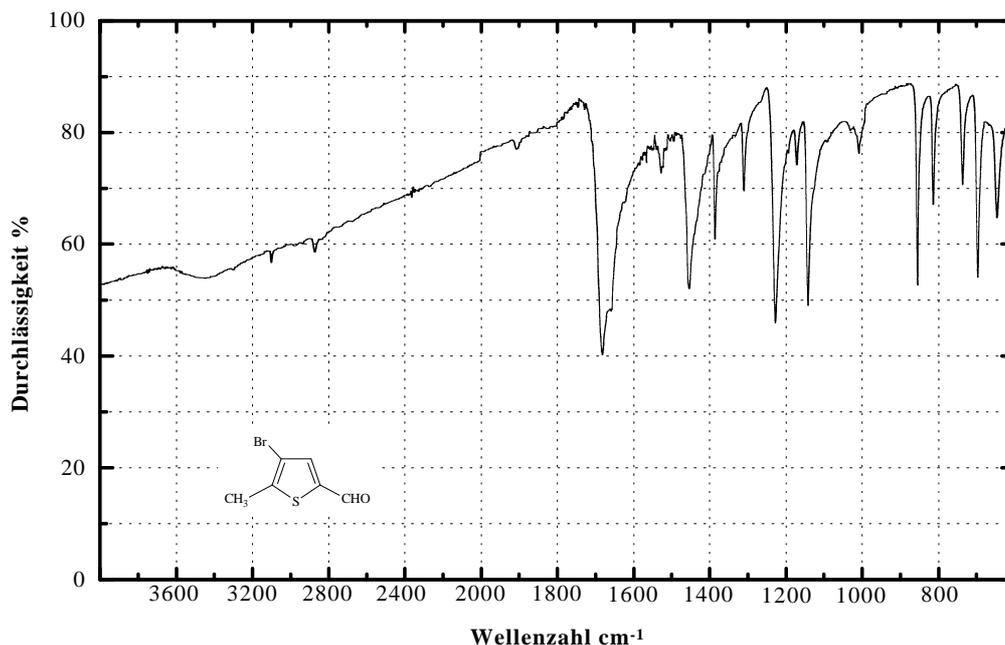
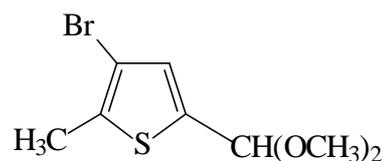


Abbildung 6.1 IR-Spektrum der Verbindung 1

6.3.2 Versuch 2 3-Brom-2-methyl-5-thiophencarbaldehyd-dimethylacetal 2



13.33 g (65.0 mmol) 3-Brom-2-methyl-5-thiophencarbaldehyd 1 werden in 100 ml absoluten Methanol suspendiert. Nach der Zugabe von 110 mg p-Toluolsulfonsäure und 11 ml (100.5 mmol) Orthoameisensäuretrimethylester wird die nun homogene Reaktionslösung unter einer Stickstoffatmosphäre für 5 Stunden untermäßigem Sieden zum Rückfluß erhitzt.

Dann läßt man die inzwischen gelblich gefärbte Reaktionslösung erkalten und nimmt sie in 500 ml Diethylether auf. Anschließend wird die Reaktionslösung noch mit zweimal 1000 ml 5% (v/w) Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen.

Dann wird die Etherphase nach Trocknung über Na_2SO_4 und Filtration am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel abgezogen und das zurückgebliebene gelbliche Öl wird ohne weitere Aufarbeitung für weitergehende Synthesen eingesetzt.

Ausbeute: 12.70 g **2** (77.1 % d.Th.) [Lit.(141): 97 %]
gelbliches Öl

$^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS): δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 2.37 (s, 3H, CH_3), 3.34 (s, 6H, $(\text{OCH}_3)_2$), 5.52 (s, 1H, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$), 6.88 (s, 1H, H-4)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 1360 (CH_3 sym.Deform.),
2850 ($-\text{O}-\text{CH}_3$ Valenz.), 2960, 3030 (C-H Valenz.)

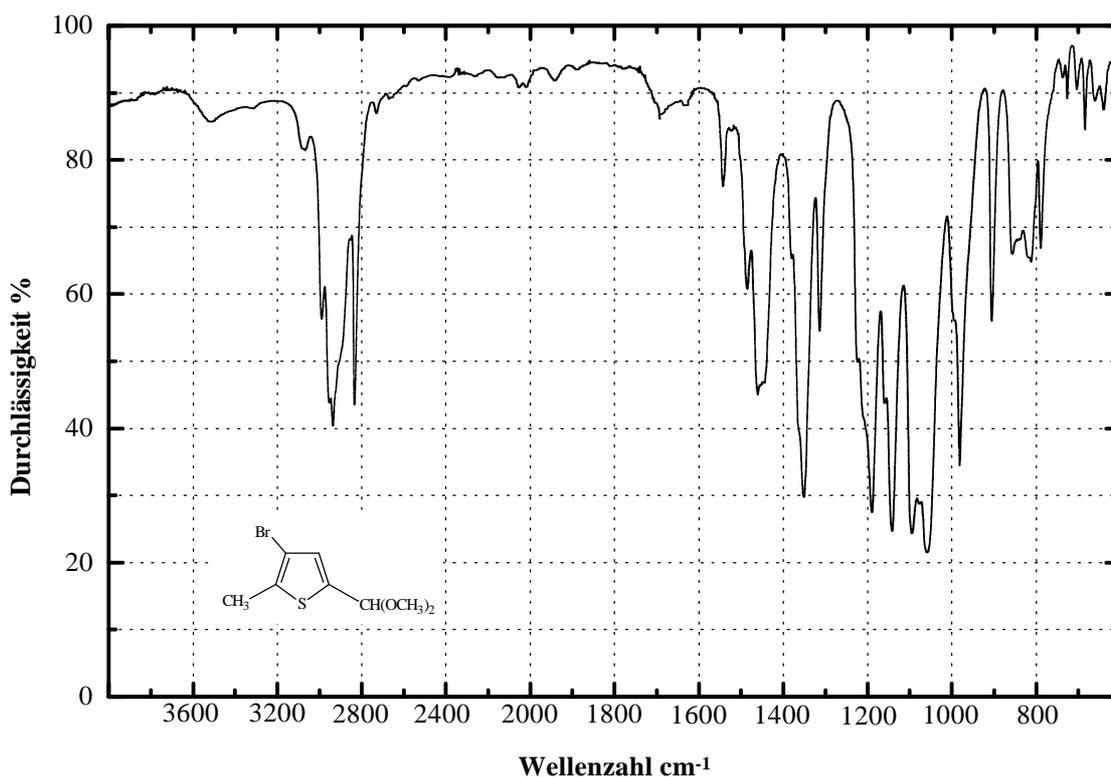
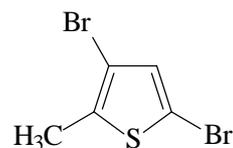


Abbildung 6.2 IR-Spektrum der Verbindung **2**

6.3.3 Versuch 3 3,5-Dibrom-2-methylthiophen 5



25.30 g (260 mmol) 2-Methylthiophen werden in 100 ml Eisessig (p.a.) vorgelegt und unter Eisbadkühlung auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 30 ml (580 mmol) Brom in 50 ml Eisessig (p.a.) während 6 Stunden unter kräftiger Rührung langsam zugetropft. Die anfänglich gelb gefärbte Reaktionslösung verfärbte sich über einen grünlichen Farbton bis hin zu einer tief dunkelbraunen Lösung. Nachdem die Reaktionslösung auf 20 °C erwärmt wurde, wird sie dann anschließend weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Diese Lösung wird dann vorsichtig in 1000 ml Wasser gegeben, die braun-schwarze ölige Phase abgetrennt und die verbliebene wässrige Phase mit 500 ml Diethylether extrahiert. Dann werden die gesammelten organischen Phasen mit 500 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, 300 ml 2%ige (v/w) Natriumthiosulfat-Lösung und zum Schluß mit zweimal 500 ml Wasser nachgewaschen.

Die Etherphase wird nach der Trocknung über Natriumsulfat vom Lösungsmittel am Rotationsverdampfer befreit und zur weiteren Aufarbeitung wird das braungefärbte Rohprodukt in einer fraktionierten Destillation gereinigt.

Ausbeute: 55.01 g 5 (82.7 % d.Th.) [Lit.(141): 74 %]
leicht gelbliche klare Flüssigkeit

Charakterisierung:

- **Siedepunkt** 109 - 111 °C / 20 mbar [Lit.(141): 107-108°C / 13 mmHg]
- **¹H-NMR_{300MHz} (CDCl₃/TMS):** δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 2.33 (3H, s, H-4), 6.88 (6H, s, CH₃)
- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (Zuordnung) = 1030 (Aryl / -Br), 1455, 1540 (Aryl / -C=C-Valenz.), 2930 (CH₃ / CH-Valenz.), 3110 (Aryl / CH-Valenz)

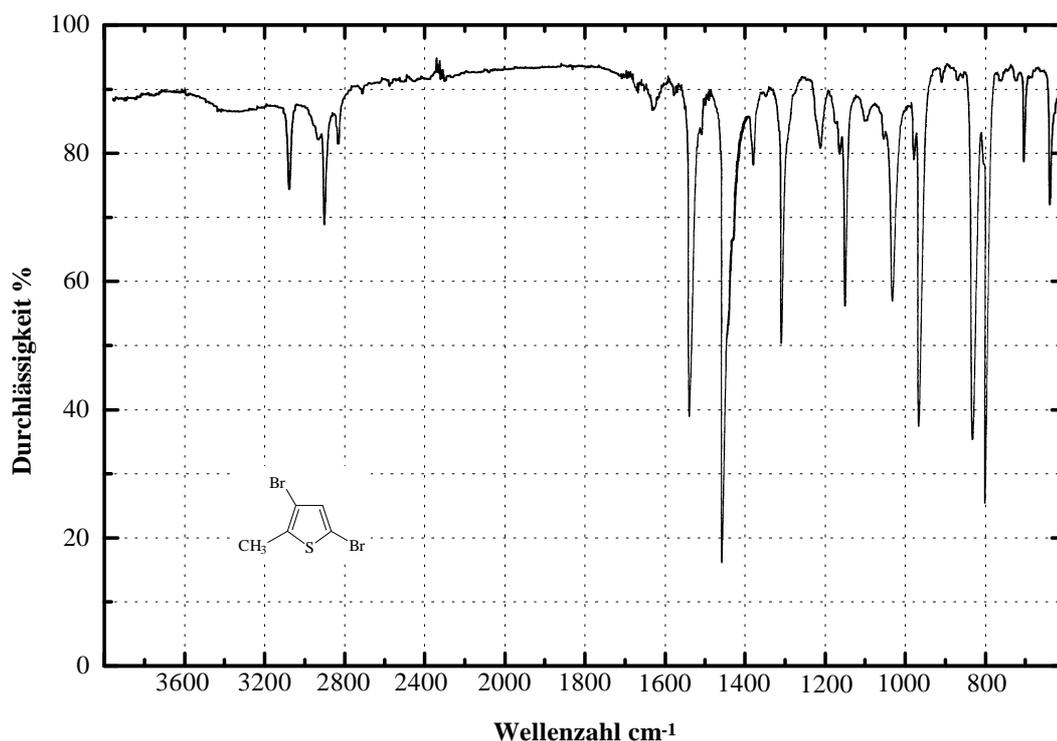
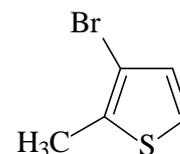


Abbildung 6.3 IR-Spektrum (Film) der Verbindung 5

6.3.4 Versuch 4 3-Brom-2-methylthiophen 6



12.80 g (50 mmol) 3,5-Dibrom-2-methylthiophen 5 werden in 150 ml abs. Diethylether vorgelegt und mit Hilfe eines Aceton/Trockeneisbades auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 43.75 ml (70 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung während 25 Minuten langsam zugegeben und weitere 2 Stunden bei ca. -70 bis $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die gelb gefärbte Reaktionslösung wird daraufhin durch Entfernen des Kältebades langsam auf RT erwärmt und weitere 90 Minuten gerührt. Zu der nun gelblich-braunen Reaktionslösung werden unter kräftigem Rühren und Kühlung mit einem Eisbad 100 ml Eiswasser zugegeben. Die organischen Fraktionen werden dann mit 200 ml Diethylether extrahiert, anschließend mit 100 ml 5% (v/w) NaHCO_3 -Lösung und 100 ml Wasser gewaschen. Über Magnesiumsulfat ge-

trocknet, wird die organische Phase vom Lösungsmittel am Rotationsverdampfer befreit, und der zurückgebliebene braune ölige Rückstand wird in einer fraktionierten Destillation im Wasserstrahlvakuum gereinigt.

Ausbeute: 4.25 g **6** (48.3% d.Th.)
klare, nicht gefärbte Flüssigkeit

Charakterisierung:

• **Siedepunkt** 64-65°C / 20 mbar

¹H-NMR_{300MHz} (CDCl₃/TMS): δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 2.40 (3H, s, CH₃ an C-2), 7.07 und 6.89 (2H, jeweils als d, ³J = 5.3 Hz, H-4 und H-5)

• **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (Zuordnung) = 1010 (Aryl / -Br); 1455, 1535 (Aryl / C=C-Valenz.), 2940, 2975 (CH₃ / CH-Valenz.), 3110, 3115 (Aryl / CH-Valenz)

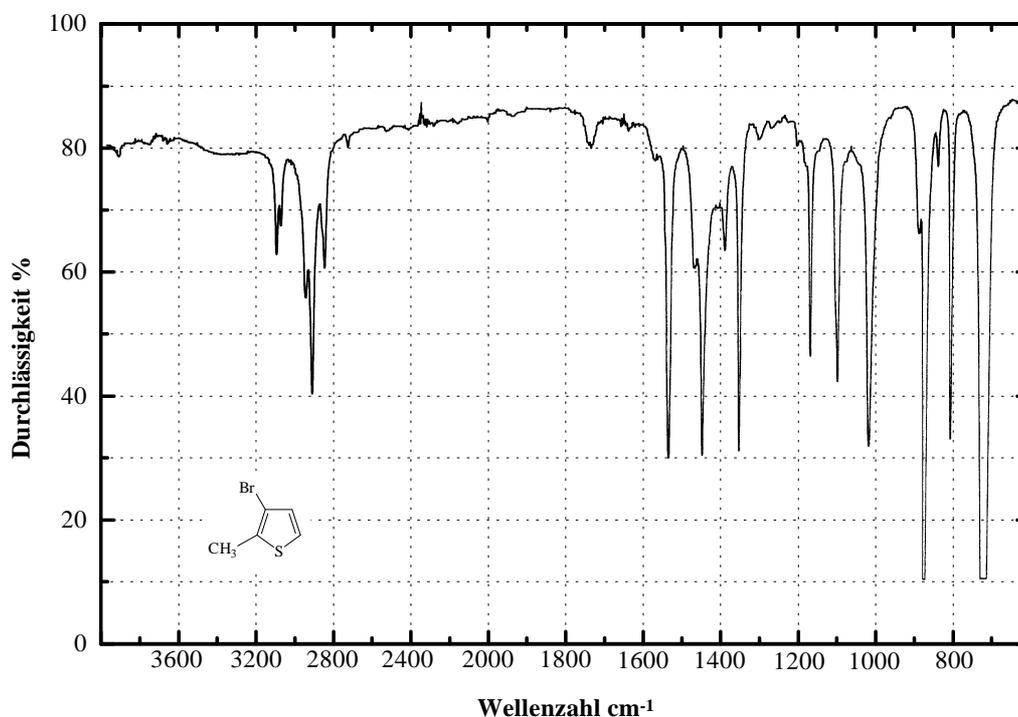
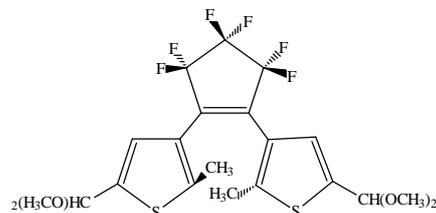


Abbildung 6.4 IR-Spektrum (Film) der Verbindung **6**

6.3.5 Versuch 5 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten-dimethylacetal 3



36.42 g (145 mmol) 3-Brom-2-methyl-5-thiophencarbaldehyd-dimethylacetal 2 werden unter einer Argon-Atmosphäre in 800 ml abs. Diethylether (vorgetrocknet und frisch destilliert über LiAlH_4) gelöst und unter kräftigem Rühren mit Hilfe eines Aceton / Trockeneis-kältebades auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 93.75 ml (150 mmol) einer frischen 1.6 M n-Butyllithium-Lösung (in n-Hexan) während 20 Minuten zugetropft. Die gelb-orange gefärbte Reaktionslösung wird dann weitere 10 Minuten bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kräftig gerührt, bevor 14.84 g (70 mmol) Octafluorocyclopenten unter Trockeneiskühlung des Tropftrichters langsam während 10 Minuten zugetropft werden. Die nun entfärbte gelblich-braune Reaktionslösung wird daraufhin eine Stunde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die in 800 ml Diethylether aufgenommene Reaktionslösung wird anschließend mit 1000 ml 1% (v/v) Salzsäure, 1000 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung, und zum Schluß noch mit zweimal 500 ml 2% (v/w) Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen.

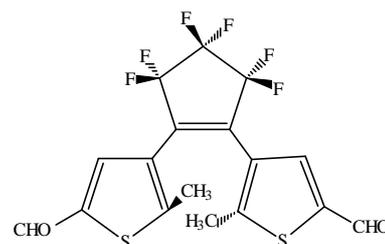
Alle vereinigten wäßrigen Phasen werden mit weiteren 500 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden dann über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt, 33.81 g, besteht überwiegend aus dem geschützten 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten-dimethylacetal 3 und wird nicht weiter gereinigt. Eine analytische Probe wird durch Umkristallisieren in n-Hexan rein erhalten.

Ausbeute: 33.81 g 3 (88.1 % d.Th.) [Lit.(77): 56 %]
gelblich gefärbtes, öliges Kristallgemenge

Charakterisierung:

- $^1\text{H-NMR}_{90\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS): δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 1.88 (s, 6H, CH_3), 3.33 (s, 12H, OCH_3), 5.53 (s, 2H, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$), 7.00 (s, 2H, H-4)

6.3.6 Versuch 6 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 4



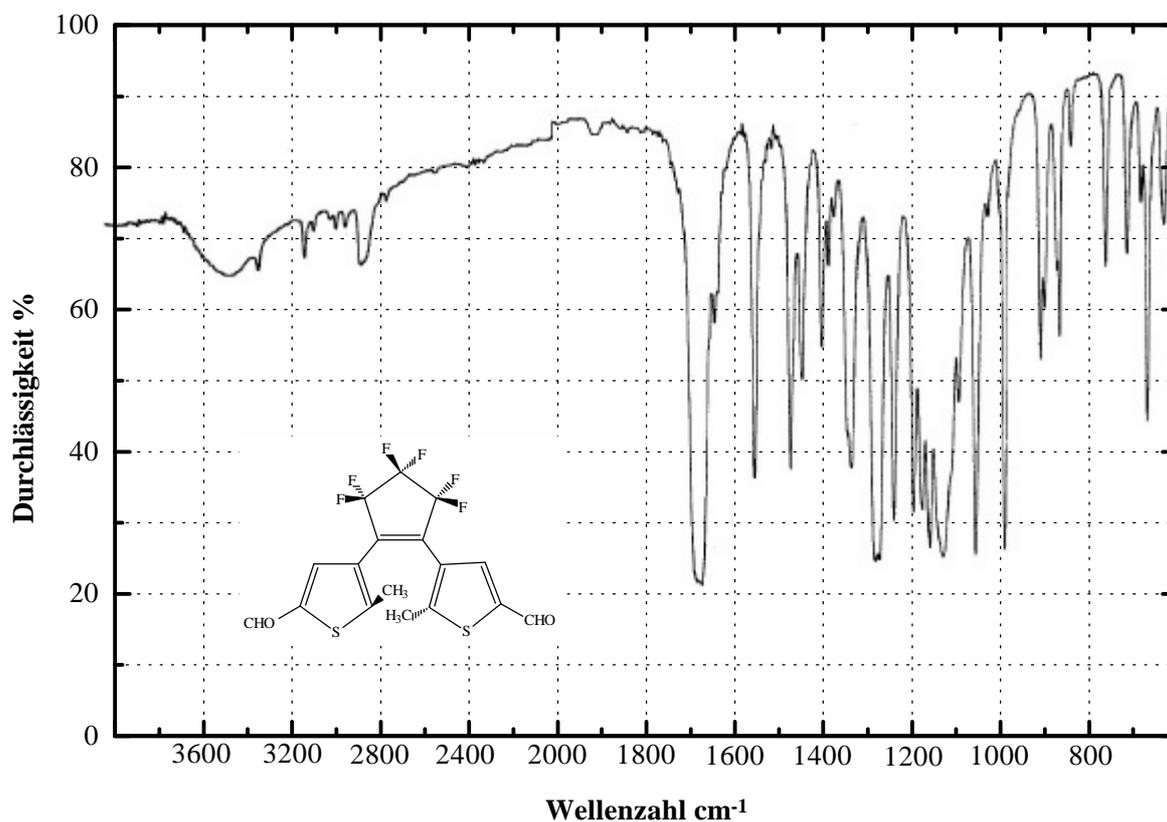
20.00 g (38.8 mmol) 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten-dimethylacetal 3 (Rohprodukt) werden in 500 ml Diethylether gelöst, mit 500 mg p-Toluolsulfonsäure für 1 Stunde bei 25 °C gerührt. Daraufhin werden 1.5 l Wasser (mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure (43%ig) angesäuert) zugegeben. Die gelb gefärbte trübe Suspension wird daraufhin für 72 Stunden bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Dann werden 250 ml THF und 250 ml Methanol hinzugefügt. Die gelb-braune Suspension wird weitere 6 Stunden bei 40°C gerührt, um anschließend mit zweimal 250 ml Diethylether extrahiert und mit zweimal 500 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen zuwerden. Abschließend wird nocheinmal mit 750 ml Wasser nachgewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das gelb-braune, zurückgebliebene viskose Öl wird anschließend einer säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel 60 mit einem LM-Gemisch von Dichlormethan / n-Hexan im Verhältnis 3:1 unterzogen.

Ausbeute: 6.68 g 4 (40.6 % d.Th.) [Lit.(77): 97 %]
weißes bis leicht sandfarbenes Pulver

Charakterisierung:

- ¹H-NMR_{300MHz} (CDCl₃/TMS) [open form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 2.03 (s, 6H, CH₃), 7.75 (s, 2H, H-4), 9.86 (s, 2H, CHO)
- ¹H-NMR_{300MHz} (CDCl₃/TMS) [closed form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 2.18 (s, 6H, CH₃), 7.74 (s, 2H, H-4), 9.86 (s, 2H, CHO)
- ¹⁹F-NMR_{188MHz} (CDCl₃/CFCl₃) [open form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = -109.60 (t, 4F, CF₂ an C-3 und C-5), -131.12 (quint., 2F, CF₂ an C-4)
- ¹⁹F-NMR_{188MHz} (CDCl₃/CFCl₃) [closed form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = -113.65 und -114.50 (m, 4F, CF₂ an C-3 und C-5), -134.091 (quint., 2F, CF₂ an C-4)

- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 1280 (C-F-Valenz.), 1670 (CHO-Valenz.), 2870 (C-H-Valenz. (schwach))
- **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) [Zuordnung] = 424 (100) [M^+], 409 (65) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 404 (8) [$\text{M}^+ - \text{HF}$], 32 (19) [S^+]
- **UV (CH_2Cl_2):** open form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 264 \text{ nm}$ (4.59)
closed form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 618 \text{ nm}$ (3.76)
- **UV (n-Hexan):** closed form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 610 \text{ nm}$ (3.96)
- **EA** $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2$ 424.38
berechnet: 48.11 % C 2.38 % H
gefunden: 47.80 % C 2.45 % H

Abbildung 6.5 IR-Spektrum der Verbindung 4

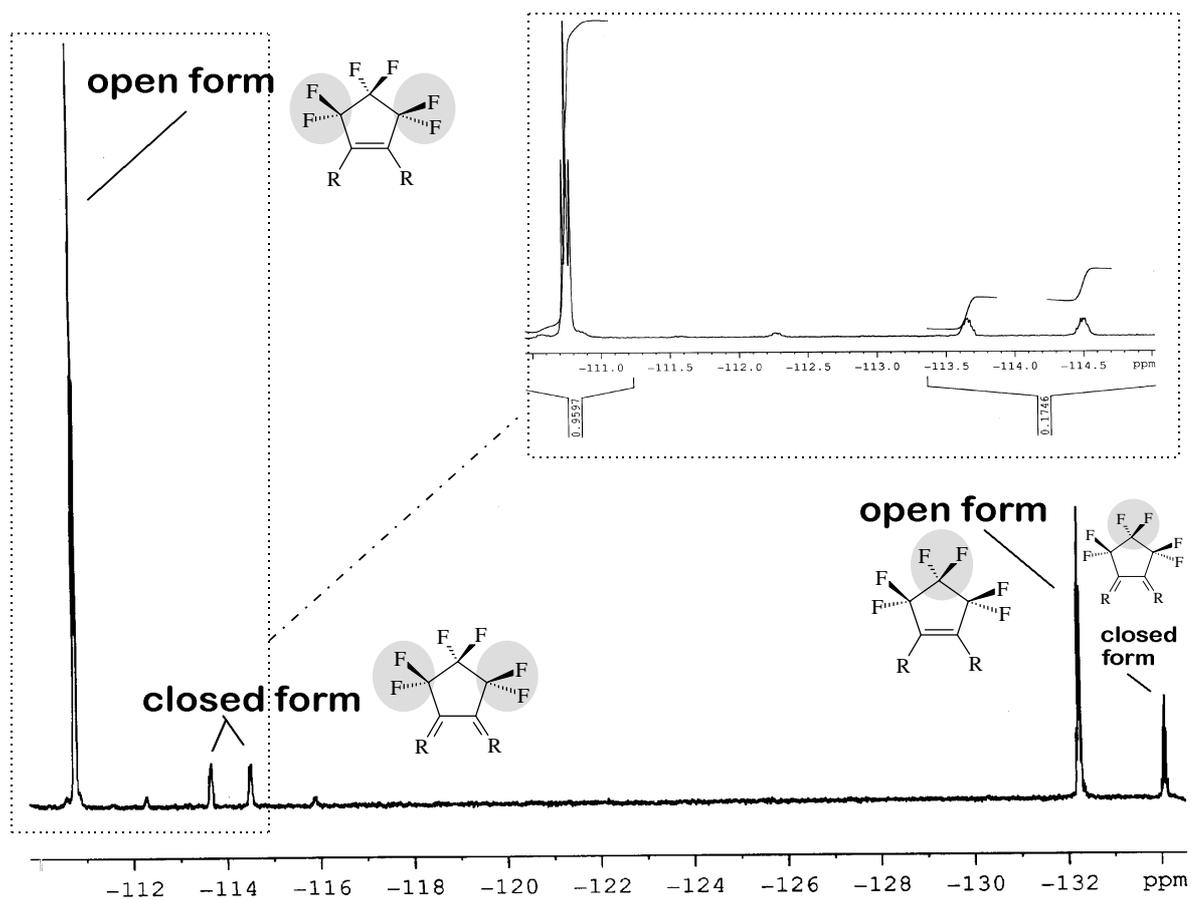
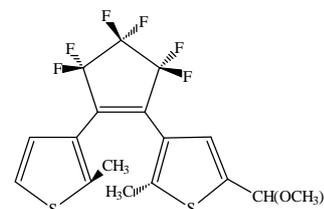


Abbildung 6.6 ^{19}F -NMR $_{188\text{MHz}}$ -Spektrum ($\text{CDCl}_3 / \text{CFCl}_3$) von **4** (Mischung open / closed form (15 % Anteil an geschlossenen Isomeren))

6.3.7 Versuch 7 1-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten-dimethylacetal 7



8.80 g (50 mmol) 3-Brom-2-methylthiophen 6 und 12.56 g (50 mmol) 3-Brom-2-methyl-5-thiophencarbaldehyd-dimethylacetal 2 werden in 300 ml absolutem Diethylether (p.a.) gelöst und wird mit Hilfe eines Aceton / Trockeneisbades auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Daraufhin werden 68.75 ml (110 mmol) Butyllithium (1.6 M) in n-Hexan während 40 Minuten langsam unter einer Argon-Atmosphäre zu der gut gerührten Reaktionslösung zugetropft. Anschließend wird die Lösung weitere 45 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bevor 10.60 g (50 mmol) Octafluorocyclopentan durch ein Septum mit Hilfe einer gekühlten Glasspritze während 5 Minuten zugegeben werden. Die nun violett-brombeerfarbene Reaktionslösung wird weitere 2.5 Stunden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, um im Anschluß daran auf RT erwärmt zu werden. Diese Reaktionsmischung verdunkelt sich während sie weitere 6 Stunden bei RT gerührt wird. Zur Aufarbeitung wird dann die Reaktionsmischung vorsichtig auf 1000 ml Eiswasser gegossen und die organische Phase wird mit 250 ml Diethylether aufgenommen. Anschließend wird die organische Phase mit 500 ml 1%iger HCl-Lösung und anschließend mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wird nach Trocknung über Natriumsulfat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt (ca. 16.5 g) enthält neben dem gewünschten Anteilen des Dimethylacetals 7, 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten-dimethylacetal 3 und 1,2-Bis-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 9. Zur weiteren Reinigung wird die verbliebene zähe Masse in wenig Dichlormethan gelöst, zweimal an Kieselgel 60 mit n-Hexan / Dichlormethan im Verhältnis 3:1 chromatographiert und anschließend beim zweiten Durchlauf 60 mit n-Hexan / Dichlormethan im Verhältnis 1:1 als Laufmittel säulenchromatographisch getrennt.

Ausbeute: 6.53 g 7 (29.5 % d.Th.)
gelbliches, viskoses Öl

als weitere Fraktionen: ca. 25 % d.Th. H-BMTPF **9**
und ca. 20% d.Th. CHO-BMTPF-dimethylacetal **3**

Charakterisierung:

- $^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS) [open form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 1.84 (s, 3H, CH_3), 1.90 (s, 3H, CH_3), 3.34 (s, 6H, $(\text{OCH}_3)_2$), 5.55 (s, 1H, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$), 7.03 (s, 1H, H-4 (Acetal-Seite)), 7.06 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H4/H5}}=5.4$ Hz, H-4), 7.22 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H4/H5}}=5.4$ Hz, H-5)
- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 1275 (C-F-Valenz.), 1340 (CH_3 -Deform.), 2833 (OCH_3 -Valenz.), 2960 (C-H-Valenz.)
- **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) [Zuordnung] = 442 (20) [M^+], 411 (100) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 371 (100), 221 (31) [$\text{M}^{2+}_{2e^-}$], 74 (25), 32 (5) [S^+]
- **UV (CH_2Cl_2):** open form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 236$ nm (4.29), 300 nm (sh)
closed form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 521$ nm
- **EA**

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2$	442.44	
berechnet:	48.86 % C	3.65 % H
gefunden:	48.85 % C	3.76 % H

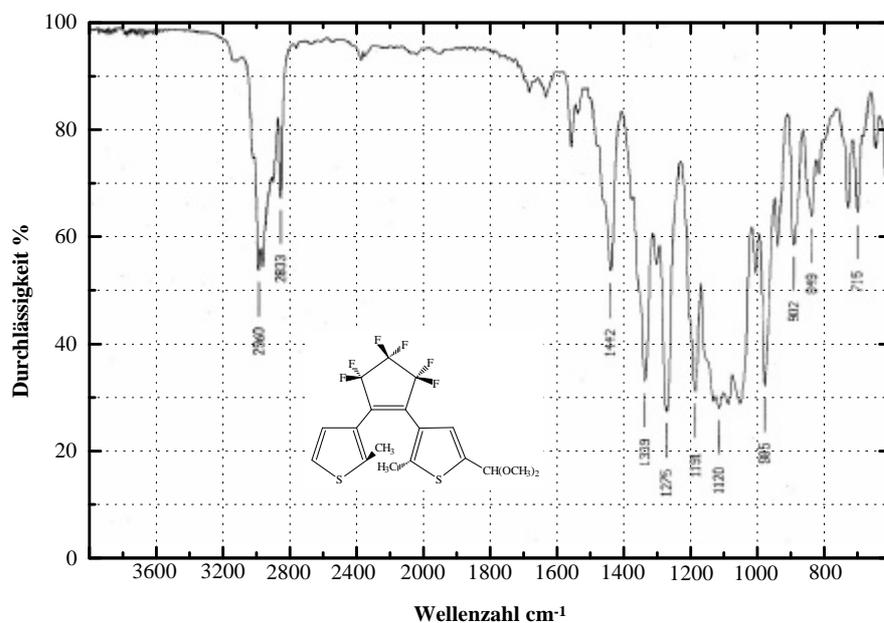
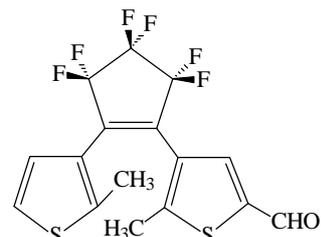


Abbildung 6.7 IR-Spektrum der Verbindung **7**

6.3.8 Versuch 8 1-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluor-cyclopenten 8



Zur Hydrolyse des Acetals werden 3.1 g (7 mmol) 1-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten-dimethylacetal 7 in wenigen ml einer 1:1 Mischung aus Dichlormethan/Methanol gelöst und anschließend in 750 ml, mit 5 ml konzentrierter Salzsäure angesäuertem Wasser unter sehr starkem Rühren geschüttet.

Die entstandene Suspension wird 36 Stunden bei RT intensiv gerührt. Die Suspension wird dann in 500 ml Diethylether aufgenommen, mit 1000 ml 5%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Zur weiteren Reinigung und Abtrennung der unerwünschten Nebenprodukte (ca. 25% H-BMTFP 9 und ca. 20% Bisaldehyd 4) wird die verbliebene zähe Masse in wenig Dichlormethan gelöst und anschließend zweimal an Kieselgel 60 mit n-Hexan / Dichlormethan im Verhältnis 2:1 als Laufmittel säulenchromatographisch getrennt.

Ausbeute: 2,34 g 8 (84,3 % d.Th.)
klarer, kristalliner Feststoff

Charakterisierung:

- **Schmelzpunkt** 102.5°C
- $^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS) [open form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 1.94 (s, 3H, CH_3), 1.96 (s, 3H, CH_3), 7.05 (d, 1H, $^3J_{\text{H4/H5}}=5.4$ Hz, H-4), 7.21 (d, 1H, $^3J_{\text{H4/H5}}=5.4$ Hz, H-5) 7.76 (s, 1H, H-4 (Aldehyd-Seite)), 9.85 (s, 1H, CHO)
- $^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS) [closed form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 2.12 (s, 3H, CH_3), 2.15 (s, 3H, CH_3), 7.05 (s, 1H, $^3J_{\text{H4/H5}}=5.4$ Hz, H-4), 7.20 (s, 1H, $^3J_{\text{H4/H5}}=5.4$ Hz, H-5) 7.75 (s, 1H, H-4 (Aldehyd-Seite)), 9.85 (s, 1H, CHO)

- $^{19}\text{F-NMR}_{188\text{MHz}}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) [open form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = -109.31 (m, 2F, CF_2 an C-3) und -109.69 (m, 2F, CF_2 an C-5), -131.11 (quint., 2F, CF_2 an C-4)
- $^{19}\text{F-NMR}_{188\text{MHz}}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) [closed form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = -111.54 bis -115.32 (m, 4F, CF_2 an C-3 und C-5), -132.27 bis -133.70 (m, 2F, CF_2 an C-4)
- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 1270 (C-F-Valenz.), 1340 (CH_3 -Deform.), 1670 (CHO-Valenz.), 3070 (C-H-Valenz.)
- **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) [Zuordnung] = 396 (100) [M^+], 381 (95) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 367 (32) [$\text{M}^+ - \text{CHO}$], 197 (5) [M^{2+}_{2e-}], 32 (49) [S^+]
- **UV (CH_2Cl_2)** open form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 250 \text{ nm} (4.37)$
closed form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 583 \text{ nm} (3.86)$
- **EA**

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{OS}_2$	396.36		
berechnet:	48.49 % C	2.54 % H	
gefunden:	48.28 % C	2.52 % H	

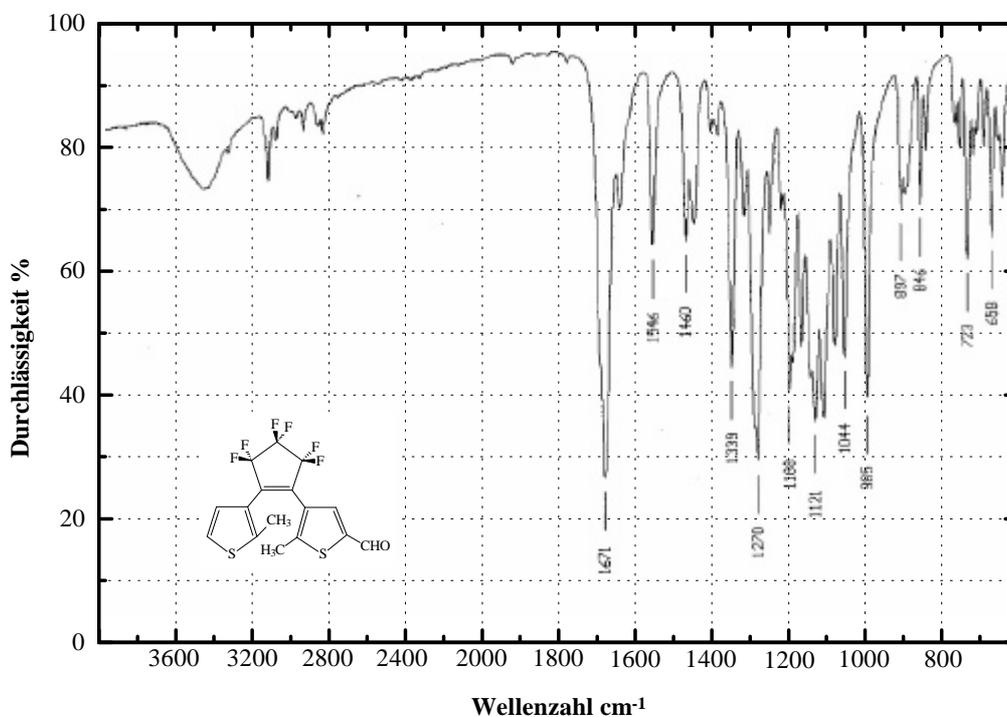
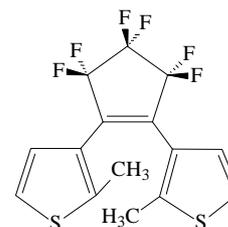


Abbildung 6.8 IR-Spektrum der Verbindung 8

6.3.9 Versuch 9 1,2-Bis-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorcyclopenten 9

3.52 g (20 mmol) 3-Brom-2-Methylthiophen **6** werden in 150 ml frisch absolutiertem Diethylether unter einer Argon-Atmosphäre vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 13.75 ml (22 mmol) 1.6 M n-BuLi-Lösung während 10 Minuten unter kräftigen Rühren der Vorlage zu gegeben. Die Reaktionslösung wird dann weitere 20 Minuten gerührt, bevor 2.12 g (10 mmol) Octafluorcyclopenten langsam während 5 Minuten (Kühlung des Tropftrichters durch Trockeneis !) unter Einhaltung einer Temperatur unterhalb von ca. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft werden. Diese Reaktionslösung wird daraufhin für weitere 3 Stunden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ kräftig gerührt, um anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt zu werden. Die anfänglich leicht gelblich gefärbte Reaktionslösung verfärbt sich während weiterer 60 Minuten Rührzeit bei RT merklich braun. Die Reaktionslösung wird im Anschluß daran mit 200 ml Diethylether aufgenommen und mit 200 ml 5% (v/w) Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit 150 ml Diethylether extrahiert und daraufhin werden die vereinigten Etherphasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Zur Reinigung wird das braun-schwarz gefärbte Rohprodukt in einer säulenchromatographischen Trennung auf Kieselgel 60 mit n-Hexan als Laufmittel von den Nebenprodukten und Verunreinigungen befreit und rein erhalten.

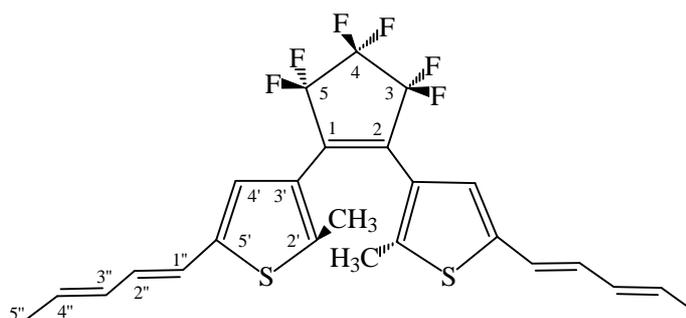
Ausbeute: 1398 mg **9** (38,0 % d.Th. [Lit(113): 40 %])
klarer, kristalliner Feststoff

Charakterisierung:

- **Schmelzpunkt** 74.8 $^{\circ}\text{C}$ [Lit.(113): 73.6 $^{\circ}\text{C}$]
- **$^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS):** δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 1.80 ppm (s, 6H, CH_3), 7.16 und 7.06 (jeweils als d, $^3J_{\text{H-4/H-5}} = 5.3\text{ Hz}$, 4H, H-4 und H-5)

- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 1275 (C-F-Valenz.), 2940 (C-H-Valenz. (schwach))
- **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) [Zuordnung] = 368 (53) [M^+], 353 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 183 (3) [M^{2+}_{2e-}], 32 (56) [S^+]
- **UV (n-Hexan)** open form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 231 \text{ nm} (4.23) 290 \text{ sh}$
closed form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 509 \text{ nm} (3.80)$
- **EA** $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{S}_2$ 368.36
berechnet: 48.91 % C 2.74 % H
gefunden: 48.92 % C 2.67 % H

6.3.10 Versuch 10 1,2-Bis-(2-methyl -5-(penta-1,3-dienyl)-thien-3-yl)hexafluorcyclopenten 15



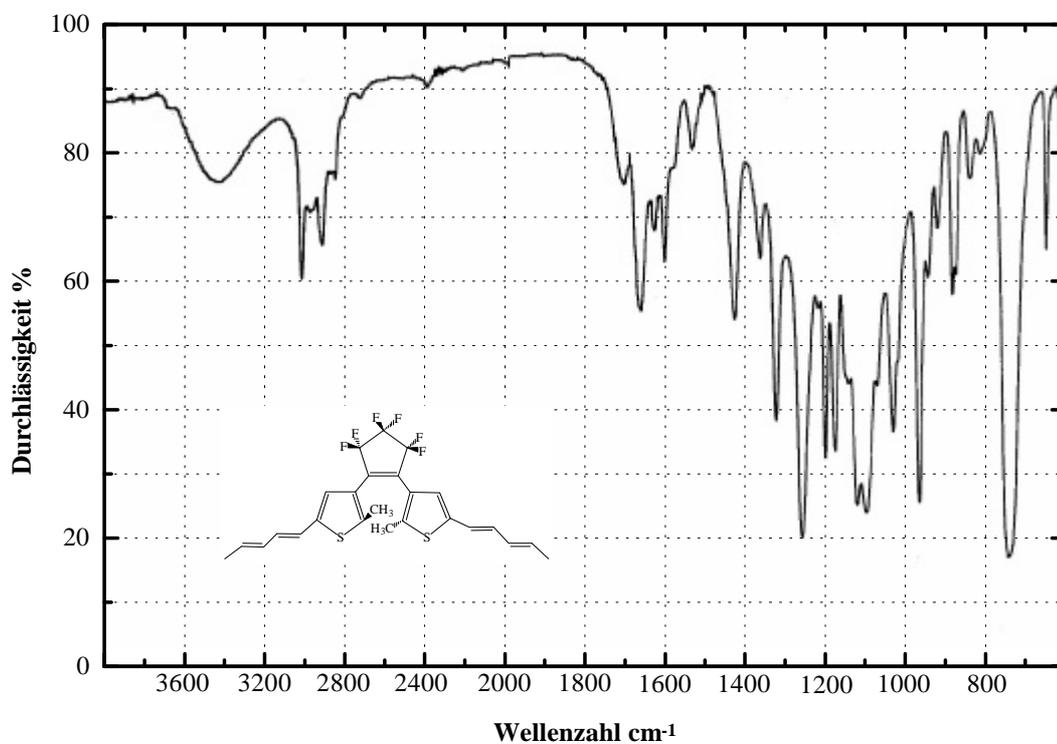
106 mg (0.25 mmol) CHO-BMTPF **4** und 185 mg (0.52 mmol) But-2-enyl-triphenylphosphoniumchlorid **14** werden im Dunkeln und unter einer Argon-Atmosphäre in 15 ml 1,2-Epoxybutan, als Lösungsmittel und Base, suspendiert und für ca. 16 Stunden bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung weitere 7 Stunden bei 60-70 °C unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der grünlich-braun gefärbten Reaktionslösung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und danach wird der verbliebene grünlich-braune ölige Rückstand einer säulenchromatographischen Trennung über Kieselgel 60 mit dem LM-Gemisch n-Hexan / Dichlormethan im Verhältnis von 2:1 bis 3:1 als Laufmittel unterworfen.

Ausbeute: 102 mg **15** (81.5 % d.Th.)

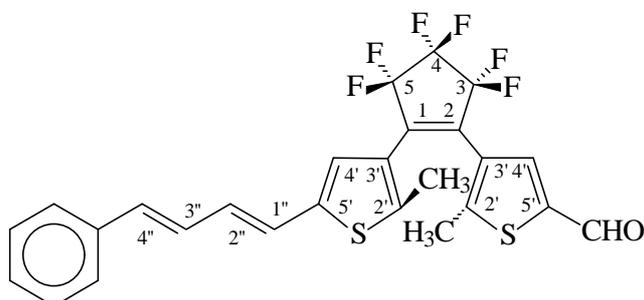
leicht gelblich-grünes, luftempfindliches Öl

- **Charakterisierung:**
- **$^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS) [open form]:** δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 1.82 (q, $^3J = 7$ Hz, 6 H, H-5'' (CH₃)), 1.86 und 1.92 (s, 6 H, CH₃ (Thiophen)), 5.78 bis 6.90 (m, 8 H, H-1'', H-2'', H-3'' und H-4''), 6.92 und 6.93 (s, 2 H, H-4')
- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 990 (konj. -C=C-), 1260 (C-F Valenz), 2940 (C-H Valenz), 3040 (C-H / konj. C=C)
- **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) [Zuordnung] = 500 (44) [M^+], 485 (15) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 250 (9) [M^{2+}_{2e-}], 57 (100), 43 (90), 32 (45) [S^+]
- **UV (CH_2Cl_2)** open form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 315$ nm (4.54)
closed form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 626$ nm (4.22)
- **EA**

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{S}_2$	500.56		
berechnet:	59.99 % C	4.43 % H	
gefunden:	59.27 % C	4.60 % H	

Abbildung 6.9 IR-Spektrum der Verbindung 15

6.3.11 Versuch 11 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(4-phenylbuta-1,3-dienyl)thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **17**



424 mg (1.0 mmol) CHO-BMTEP **4** und 505 mg (1.1 mmol) Cinnamyltriphenylphosphoniumbromid **16** werden in 50 ml 1,2-Epoxybutan unter einer Argon-Atmosphäre suspendiert. Die weiß gefärbte Suspension wird dann zunächst für 48 Stunden unter Lichtausschluß bei RT kräftig gerührt und anschließend bei 80°C Ölbadtemperatur für 6 Stunden kräftig refluxiert.

Nachdem das LM am Rotationsverdampfer entfernt wurde, wird der gelb-braun gefärbte ölige Rückstand in einigen ml Dichlormethan suspendiert und einer säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel 60 mit dem Lösungsmittelgemisch n-Hexan / Dichlormethan im Verhältnis 3:1 als Laufmittel unterzogen. Die erste Fraktion enthält das beidseitig umgesetzte Produkt **18**, daneben entsteht in geringerer Ausbeute das gewünschte unsymmetrische Produkt **17** als zweite Fraktion.

Ausbeute: 107 mg **17** (20.4 % d. Th.)
gelb-brauner, luftempfindlicher Feststoff

daneben als weitere Fraktion
ca 40 % d. Th. Bisprodukt **18**

Charakterisierung:

- **Schmelzpunkt:** 37 °C
- $^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS) [open form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 1.89 (s, 3 H, CH_3), 1.94 (s, 3 H, CH_3), 6.27–7.04 (m, 4

H, H-1'', H-2'', H-3'' und H-4''), 6.92(s, 1 H, H-4') und 6.99 (s, 1 H, H-4'), 7.24–7.48 (m, 5 H, Phenyl-H), 9.85 (s, 1 H, CHO)

- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (Zuordnung) = 765, 990 cm⁻¹ (C–H / konj. C=C), 1280 (C–F Valenz), 1500, 1550, 1580 (Aromaten), 2870, 2940, 2980 (C–H Valenz), 3040 (C–H / konj. C=C), 3080, 3100 (aromatische C–H Valenz)
- **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) [Zuordnung] = 524 (100) [M⁺], 509 (5) [M⁺ – CH₃], 262 (13) [M²⁺_{2e-}], 91 (22) [C₇H₇⁺], 32 (10) [S⁺]
- **UV (CH₂Cl₂)** open form: $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 350 \text{ nm} (4.47)$
closed form: $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 618 \text{ nm}$
- **EA** C₂₆H₁₈OF₆S₂ 524.55
berechnet: 59.53 % C 3.46 % H
gefunden: 59.60 % C 3.67 % H

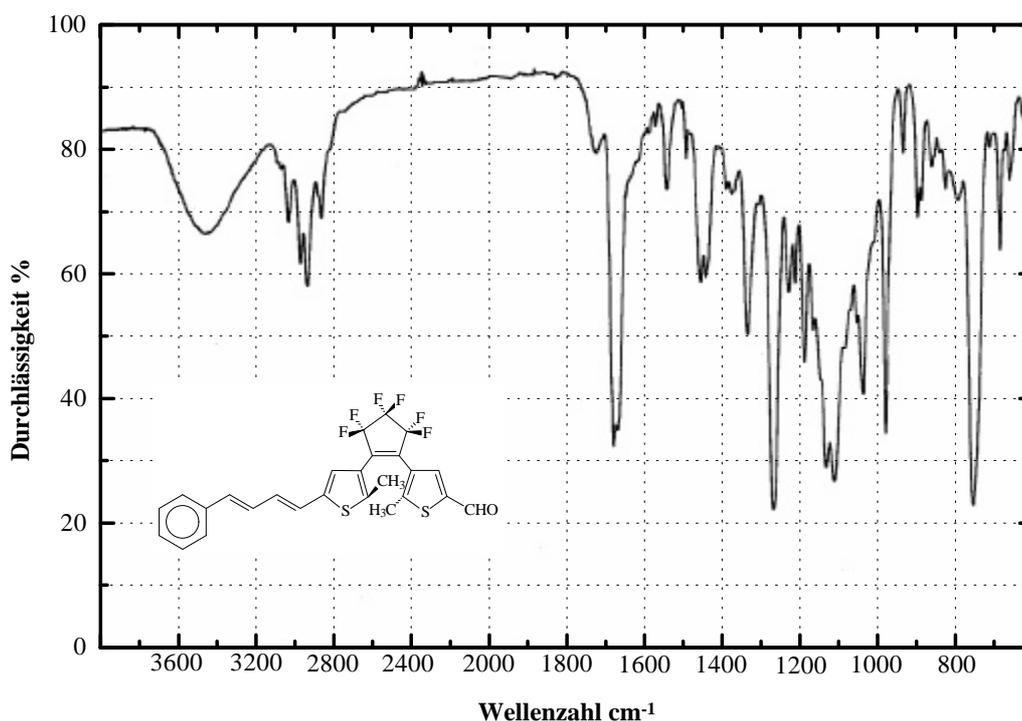
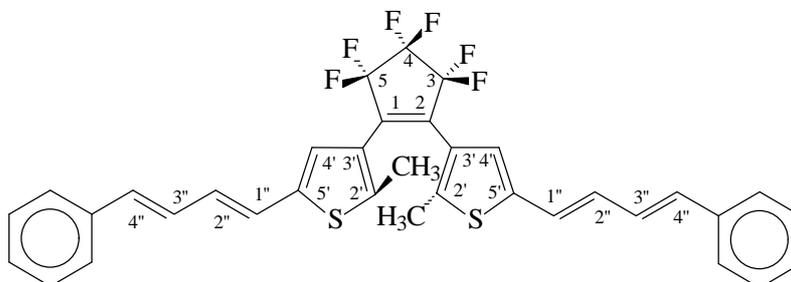


Abbildung 6.10 IR-Spektrum der Verbindung 17

6.3.12 Versuch 12 1,2-Bis-(2-methyl-5-(4-phenylbuta-1,3-dienyl)thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 18



424 mg (1.0 mmol) des Bisaldehydes 4 und 1010 mg (2.2 mmol) Cinnamyltriphenylphosphoniumbromid 16 werden in 50 ml 1,2-Epoxybutan unter einer Argon-Atmosphäre suspendiert. Die weiß gefärbte Suspension wird dann zunächst für 24 Stunden unter Lichtausschluß bei RT kräftig gerührt und anschließend bei 80 °C Ölbadtemperatur für 8 Stunden kräftig refluxiert.

Nachdem das LM am Rotationsverdampfer entfernt wurde, wird der gelb-braun gefärbte ölige Rückstand in einigen ml Dichlormethan suspendiert und einer säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel 60 mit dem Lösungsmittelgemisch n-Hexan / Dichlormethan im Verhältnis 3:1 als Laufmittel unterzogen. Die erste Fraktion enthält das gewünschte beidseitig umgesetzte Produkt 18, daneben entsteht in geringerer Ausbeute das unsymmetrische Produkt 17 als zweite Fraktion.

Ausbeute: 286 mg 18 (46.0 % d. Th.)
grünlicher, luftempfindlicher Feststoff

daneben als weitere Fraktion
ca 15 % d. Th. unsymmetrisches Produkt 17

Charakterisierung:

- **Schmelzpunkt:** 63 °C
- **$^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS) [open form]:** δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 1.91 (s, 3 H, CH_3), 1.96 (s, 3 H, CH_3), 6.25–6.90 (m, 8

H, H-1'', H-2'', H-3'' und H-4''), 6.94 (s, 1 H, H-4') und 7.02 (s, 1 H, H-4'), 7.23–7.51 (m, 10 H, Phenyl-H)

- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 755, 990 cm^{-1} (C–H / konj. C=C), 1280 (C–F Valenz), 1500, 1580, 1600 (Aromaten), 2870, 2930 (C–H Valenz), 3040 (C–H / konj. C=C), 3080, 3100 (aromatische C–H Valenz)
- **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) [Zuordnung] = 624 (100) [M^+], 609 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 312 (13) [M^{2+}_{2e-}], 91 (22) [C_7H_7^+], 32 (10) [S^+]
- **UV (CH_2Cl_2)** open form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 354 \text{ nm} (4.90)$
closed form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 661 \text{ nm} (4.43)$
- **EA**

$\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{S}_2$	624.70	
berechnet:	67.30 % C	4.20 % H
gefunden:	67.31 % C	4.02 % H

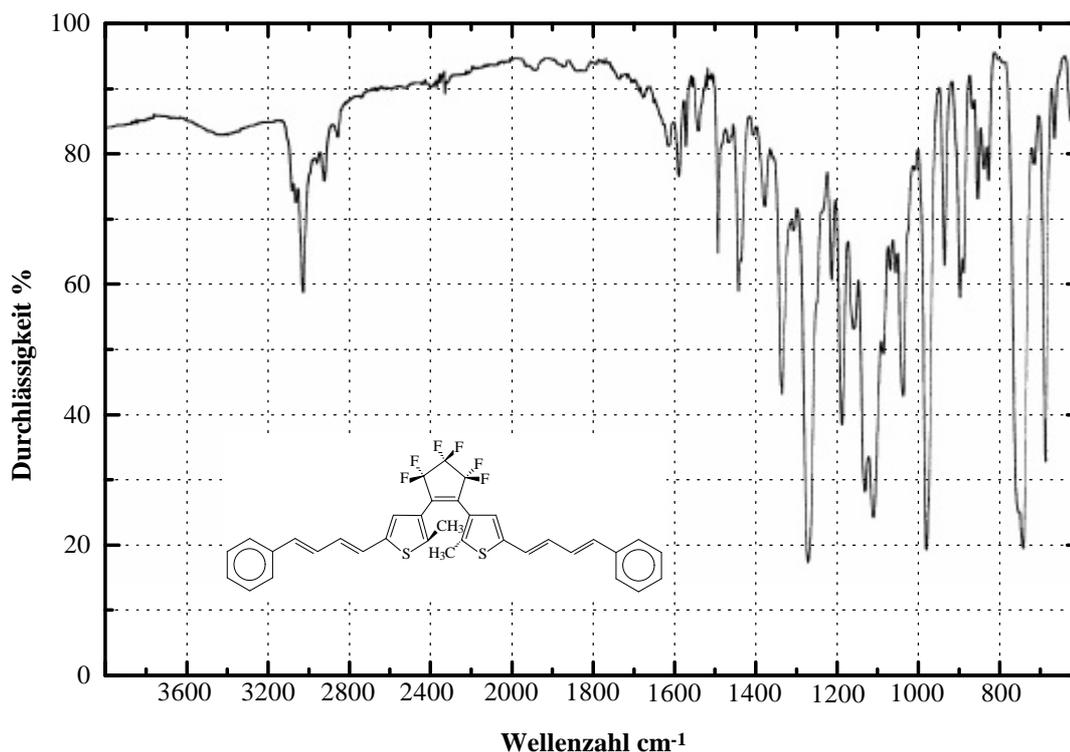
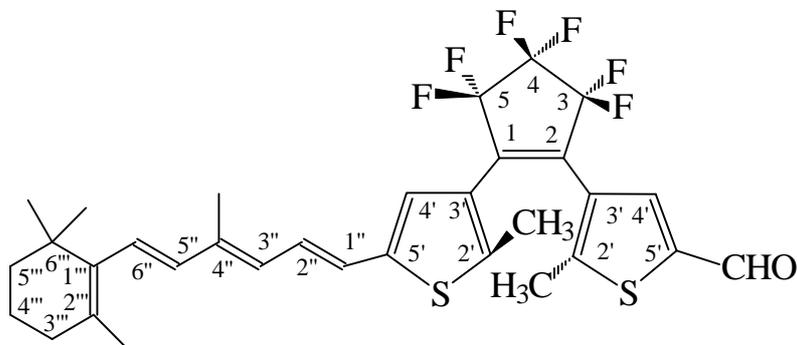


Abbildung 6.11 IR-Spektrum der Verbindung **18**

6.3.13 Versuch 13 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(4-methyl-6-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-enyl)-hexa-1,3,5-trienyl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **21**



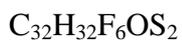
424 mg (1.0 mmol) CHO-BMTPF **4**, 655 mg (1.2 mmol) C₁₅-β-Apo-triphenylphosphoniumhydrogensulfat **19** und 150 mg Natriumcarbonat werden unter einer Argon-Atmosphäre in 50 ml 1,2-Epoxybutan suspendiert und 48 Stunden lang bei Raumtemperatur im Dunkeln kräftig gerührt. Anschließend wird die bräunlich gefärbte Reaktionslösung für weitere 8 Stunden bei 75 °C refluxiert. Nachdem diese Reaktionslösung erkaltet ist, wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der zurückgebliebene braungrüne Rückstand wird in wenigen ml Dichlormethan suspendiert und über Kieselgel 60 mit dem Lösemittelgemisch n-Hexan / Dichlormethan im Verhältnis 2:1 als Laufmittel säulenchromatographisch getrennt. Die erste Fraktion enthält das symmetrische Bisprodukt **22**, daneben entsteht die gesuchte unsymmetrische Verbindung **21** als zweite Fraktion.

Ausbeute: 345 mg **21** (56.5 % d.Th.)
grüner, luftempfindlicher Feststoff

Charakterisierung:

- **Schmelzpunkt** 33-35°C (zähes, glasartiges Schmelzen)
- **¹H-NMR_{300MHz} (CDCl₃/TMS):** δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 1.03 (s, 6 H, CH₃ am C-6'''), 1.47 (dt, ³J_{4'''5'''} = 6 Hz, 2 H, H- 5'''), 1.61 (m, 2 H, H-4'''), 1.73 (s, 3 H, CH₃ am C-2'''), 1.89 (m, 6 H, CH₃ am C-2'), 1.99 (s, 3 H, CH₃ am C-4'''), 2.02 (m, 2 H, H-3'''), 6.15 (ABX, ³J_{2''3''} = 11.3 Hz, 1 H, H-3''), 6.18 (d, ³J_{5''6''} = 18 Hz, 1 H, H-5''), 6.28 (d, ³J_{5''6''} ≈ 17 Hz, 1 H, H-6''), 6.40–6.65 (ABX, 2 H, H-1'' und H-2''), 6.86 (s, 1 H, H-4'), 6.96 (s, 1 H, H-4'), 9.85 (s, 1 H, CHO)

- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 975, 990 (C–H / konj. C=C), 1280 (C–F Valenz), 1690 (CHO), 2880, 2940, 2985 (C–H Valenz), 3040 (C–H / konj. C=C)
- **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) [Zuordnung] = 610 (100) [M^+], 595 (12) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 305 (5) [$\text{M}^{2+}_{2e^-}$], 91 (12) [C_7H_7^+], 43 (77) [C_3H_7^+], 32 (20) [S^+]
- **UV (n-Hexan)** open form $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 354 \text{ nm} (4.09)$
closed form $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 634 \text{ nm}$
- **Hochauflösende MS (70 eV)**



Molmasse berechnet: 610.1798

Molmasse gefunden: 610.1812

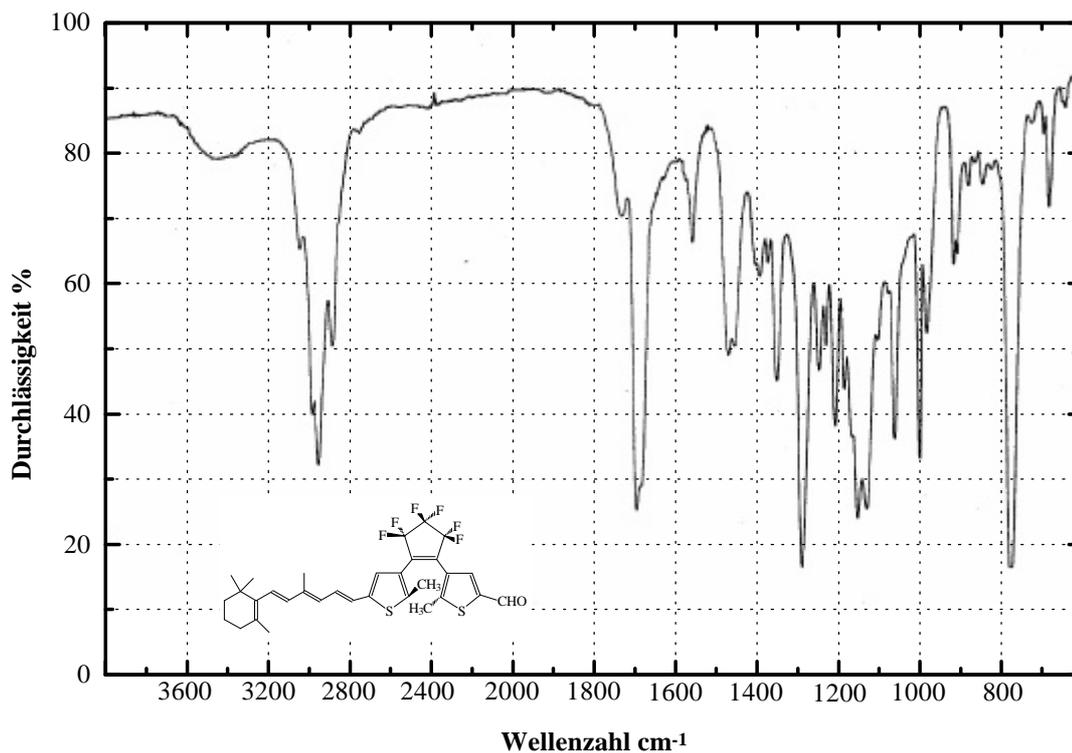
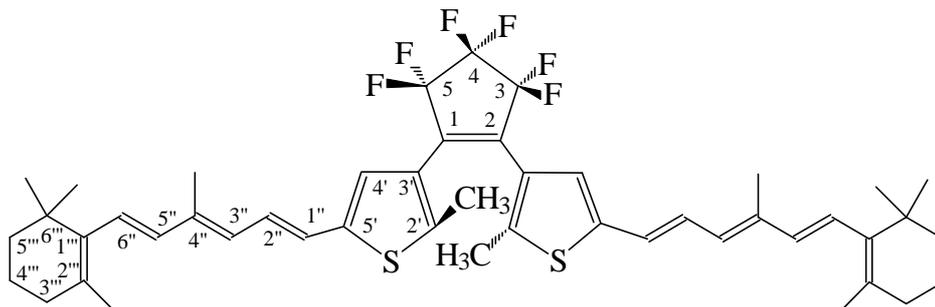


Abbildung 6.12 IR-Spektrum der Verbindung 21

6.3.14 Versuch 14 1,2-Bis-(2-methyl-5-(4-methyl-6-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-hexa-1,3,5-trienyl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **22**



424 mg (1.0 mmol) des Bisaldehydes **4** und 1310 mg (2.3 mmol) C₁₅-β-Apo-triphenylphosphoniumhydrogensulfat **19** und 300 mg Natriumcarbonat werden in 50 ml 1,2-Epoxybutan suspendiert und unter einer Argon-Atmosphäre 48 Stunden lang bei Raumtemperatur im Dunkeln kräftig gerührt. Daraufhin wird die grün gefärbte Reaktionslösung für weitere 8 Stunden bei 75 °C refluxiert. Das Lösungsmittel wird anschließend am Rotationsverdampfer abgezogen. Der zurückbleibende grüne ölige Rückstand wird in wenigen ml n-Hexan suspendiert und einer säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel 60 mit dem Lösemittelgemisch n-Hexan / Dichlormethan im Verhältnis 2:1 als Laufmittel unterworfen. Die erste Fraktion enthält die gesuchte Verbindung **22**, daneben entsteht in geringer Ausbeute **21** als zweite Fraktion.

Der verbliebene grün gefärbte Feststoff wird nach Entfernung des Lösemittels bei 40 °C und 0.1 mbar im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 647 mg **22** (81.2 % d.Th.)
grüner, luftempfindlicher Feststoff

Charakterisierung:

- **Schmelzpunkt** 51-53 °C (zähes, glasartiges Schmelzen)
- **¹H-NMR_{300MHz} (CDCl₃/TMS):** δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 1.03 (s, 12 H, CH₃ am C-6'''), 1.47 (dt, ³J_{4'''5'''} = 6 Hz, 4 H, H- 5'''), 1.61 (m, 4 H, H-4'''), 1.73 (s, 3 H, CH₃ am C-2'''), 1.90 (m, 6 H, CH₃ am C-2'), 1.99 (s, 6 H, CH₃ am C-4'''), 2.03 (m, 4 H, H-3'''), 6.15 (ABX, ³J_{2'''3'''} = 11.3 Hz, 2 H, H-3'''), 6.18 (d, ³J_{5'''6'''} = 18 Hz, 2 H, H-5'''), 6.28 (d, ³J_{5'''6'''} ≈ 17 Hz, 2 H, H-6'''), 6.40–6.64 (ABX, 4 H, H-1'' und H-2''), 6.88 (s, 1 H, H-4'), 6.99 (s, 1 H, H-4')

- $^{19}\text{F-NMR}_{188\text{MHz}}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) [open form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = -110.53 (m, 4 F, F-3 und F-5), -132.29 (m, 2 F, F-4)
- $^{19}\text{F-NMR}_{188\text{MHz}}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) [closed form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = -113.07 (m, 4 F, F-3 und F-5), -133.47 (m, 2 F, F-4)
- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 975, 990 (C–H / konj. C=C), 1280 (C–F Valenz), 2880, 2945, 2985 (C–H Valenz), 3040 (C–H / konj. C=C)
- **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) [Zuordnung] = 797 (67) [$\text{M}^+ + 1$], 796 (100) [M^+], 781 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 398 (4) [M^{2+}_{2e-}], 91 (8) [C_7H_7^+], 43 (13) [C_3H_7^+], 32 (3) [S^+]
- **UV (n-Hexan)** open form $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 357 \text{ nm}$ (4.89)
closed form $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 678 \text{ nm}$ (4.54)
- **Hochauflösende MS (70 eV)**



Molmasse berechnet: 796.3571

Molmasse gefunden: 796.3602

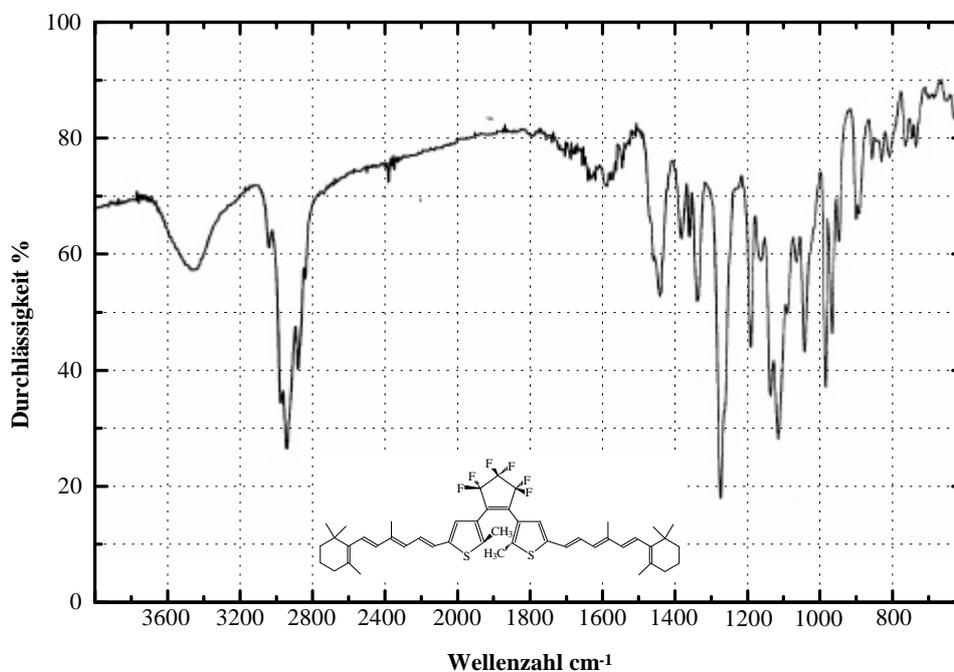
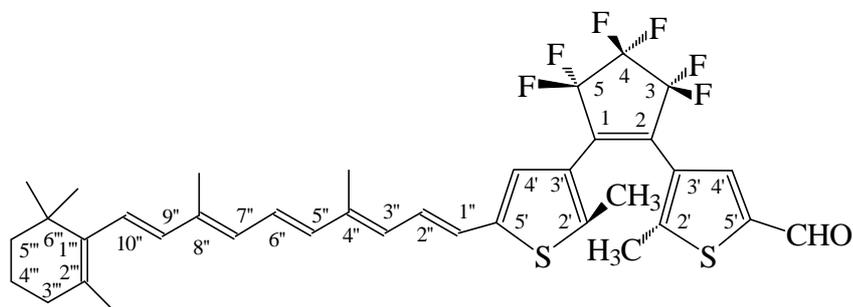


Abbildung 6.13 IR-Spektrum der Verbindung 22

6.3.15 Versuch 15 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(5-(4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl)-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten **23**



424 mg (1.0 mmol) Bisaldehyd-BMTEP **4**, 733 mg (1.2 mmol) C₂₀- β -Apo-triphenylphosphoniumhydrogensulfat **20** und 150 mg Natriumcarbonat werden, nachdem sie in 50 ml 1,2-Epoxybutan suspendiert wurden, unter einer Argon-Atmosphäre 7 Tage lang bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß kräftig gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verbleibt ein rot-brauner öliger Rückstand. Dieser wird in wenigen ml Dichlormethan suspendiert und einer säulenchromatographischen Trennung über Kieselgel 60 mit dem Lösemittelgemisch n-Hexan / Dichlormethan (2:1 bis 1:1) unterzogen.

Ausbeute: 297 mg **23** (43.9 % d.Th.)
gelbes, luftempfindliches Öl

Charakterisierung:

- **¹H-NMR_{300MHz} (CDCl₃/TMS):** δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 1.03 (s, 6 H, CH₃ am C-6'''), 1.47 (m, 2 H, H- 5'''), 1.62 (m, 2H, H- 4'''), 1.72 (s, 3H, CH₃ an C-2'''), 1.90 (m, 6H, CH₃ an C-4'' und an C-8'''), 1.98 (s, 6H, CH₃ an C-2'), 2.03 (m, 4H, H-3'''), 6.10 - 7.09 (m, 8H, olefinische Protonen : H- 1'', H-2'', H-3'', H-5'', H-6'', H-7'', H-9'' und H-10''), 6.88 (s, 1H, H-4'), 6.96 (s, 1H, H-4'), 9.85 (s, 1H, CHO)
- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (Zuordnung) = 975, 990 (C–H / konj. C=C), 1260 (C–F Valenz), 1680 (CHO), 2880, 2945, 2980 (C–H Valenz), 3040 (C–H / konj. C=C)

- **MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Zuordnung] = 676 (3) [M^+], 380 (5) [$C_{16}H_{10}F_6S_2^+$], 278 (4) [$C_{21}H_{26}^+$], 91 (10) [$C_7H_7^+$], 43 (100) [$C_3H_7^+$], 32 (5) [S^+]**
- **UV (n-Hexan)** open form $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 401 \text{ nm} (4.72)$
closed form $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 633 \text{ nm}$
- **EA**

$C_{37}H_{38}F_6S_2O$	676.83		
berechnet:	65.66 % C	5.66 % H	
gefunden:	65.60 % C	5.44 % H	

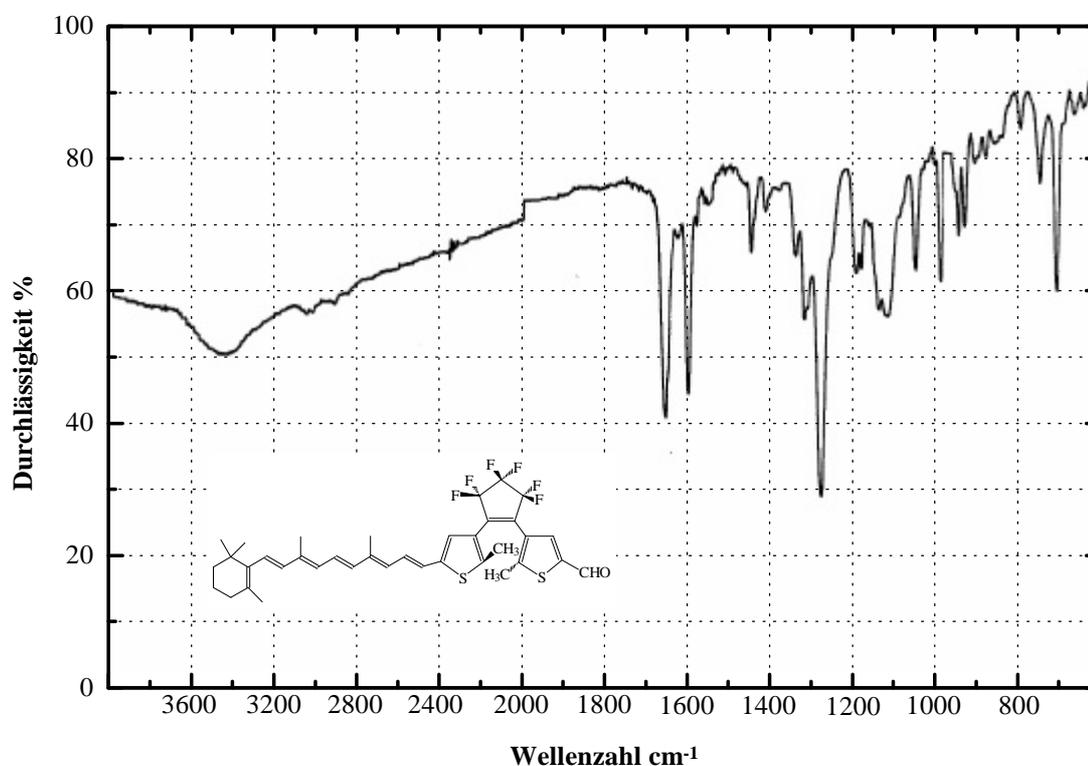
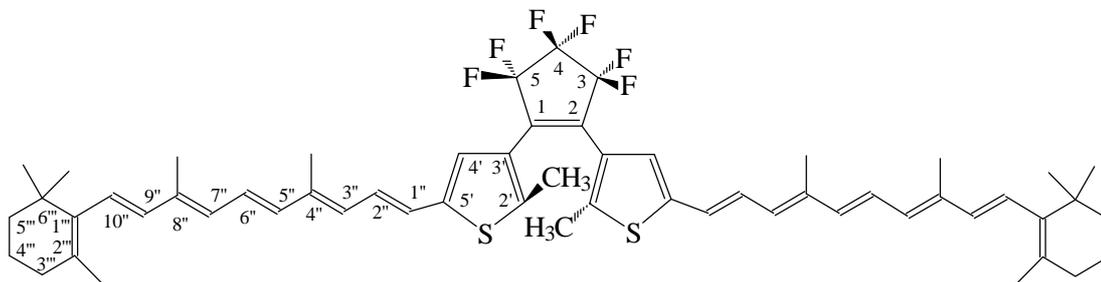


Abbildung 6.14 IR-Spektrum der Verbindung 23

6.3.16 Versuch 16 1,2-Bis-(5-(4,8-dimethyl-10-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-deca-1,3,5,7,9-pentaenyl)-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten 24



140 mg (6.0 mmol) krustenfreies Natrium werden unter einer Argon-Atmosphäre in 5 ml abs. Methanol vorgelegt und mit einer Lösung von 1586 mg (2.5 mmol) C₂₀- β -Apo-triphenyl-phosphoniumhydrogensulfat **20** in 10 ml abs. N,N-Dimethylformamid während 20 Minuten bei Einhaltung von 20 °C unter langsamen Zutropfen behandelt. Die intensiv rötlich gefärbte Reaktionslösung wird anschließend noch für 10 Minuten gerührt, bevor langsam eine Lösung von 424 mg (1.0 mmol) Bisaldehyd-BMTFP **4** in 7 ml abs. N,N-Dimethylformamid zugetropft wird. Dann wird die Reaktionslösung im Dunkeln für 16 Stunden stark gerührt, bevor diese Reaktionslösung mit einer Mischung aus 150 ml Dichlormethan und 100 ml Eiswasser aufgearbeitet wird. Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser nachgewaschen.

Daraufhin wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der gelb-braune Rückstand in einigen ml Dichlormethan suspendiert. Das Rohprodukt wird in einer säulenchromatographischen Trennung über Kieselgel 60 mit dem Lösemittelgemisch n-Hexan / Dichlormethan im Verhältnis 2:1 als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 275 mg **24** (24.2 % d.Th.)
gelber, ölig, luftempfindlicher Feststoff

Charakterisierung:

- **Schmelzpunkt** 25-30 °C (zähes, glasartiges Schmelzen)
- **¹H-NMR_{300MHz} (CDCl₃/TMS):** δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 1.03 (s, 12 H, CH₃ am C-6''), 1.47 (m, 4 H, H-5''), 1.62 (m, 4 H, H-4''), 1.72 (s, 6 H, CH₃ am C-2''), 1.91 (m, 12 H, CH₃ am C-4'' und C-8''), 1.98 (s, 6 H,

CH₃ am C-2'), 2.01 (m, 4 H, H-3'''), 6.09 – 6.90 (m, 16 H, olefinische Protonen: H-1'' bis H-10''), 6.90 (s, 1 H, 4'-H) und 6.99 (s, 1 H, 4'-H)

- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (Zuordnung) = 975, 990 (C–H / conj. C=C), 1280 (C–F Valenz), 2880, 2945, 2980 (C–H), 3040 (C–H / conj. C=C)
- **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) [Zuordnung] = 738 (1) [M⁺ – C₁₄H₂₃], 551 (1) [M⁺ – C₂₆H₃₃S], 123 (11) [C₉H₁₅⁺], 91 (13) [C₇H₉⁺], 69 (30) [C₅H₉⁺], 43 (100) [C₃H₇⁺], 32 (30) [S⁺]
- **UV (n-Hexan)** open form $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 400 \text{ nm} (5.02)$
closed form $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 682 \text{ nm} (4.66)$
- **EA**

C ₅₇ H ₆₆ F ₆ S ₂	929.275	
berechnet:	73.67 % C	7.16 % H
gefunden:	72.78 % C	7.38 % H

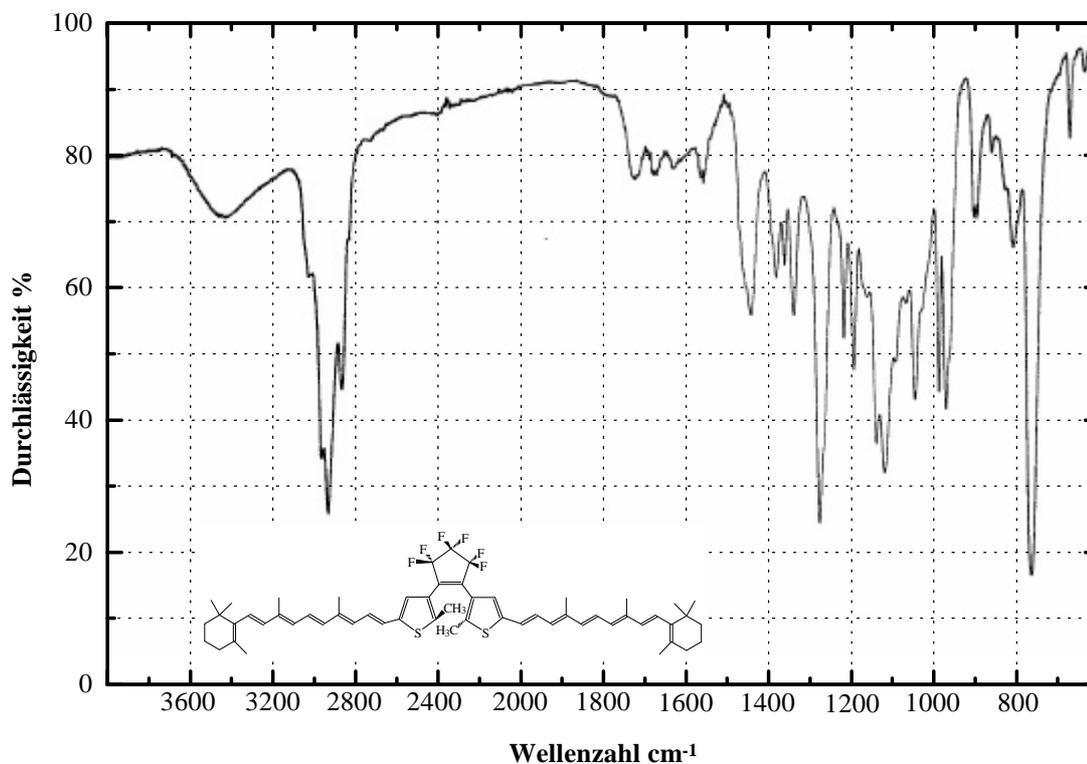
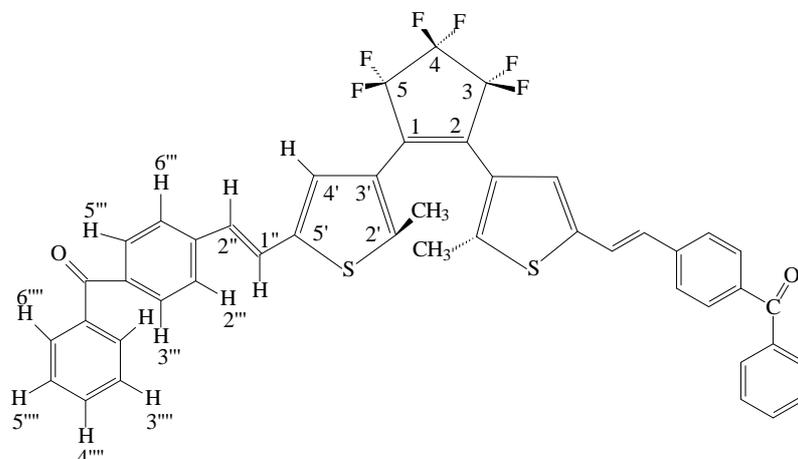


Abbildung 6.15 IR-Spektrum der Verbindung 24

6.3.17 Versuch 17 1,2-Bis-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-1-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 27



850 mg (2.0 mmol) Bisaldehyd-BMTPF 4 und 3285 mg (6.0 mmol) 4-Benzoyl-benzyltriphenylphosphoniumbromid 26 werden in 75 ml 1,2-Epoxybutan suspendiert. Die weiße Suspension wird anschließend unter einer Argon-Atmosphäre für 72 Stunden bei RT im Dunkeln kräftig gerührt. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde, wird der zurückbleibende rötlich-braun gefärbte ölige Rückstand in wenigen ml Dichlormethan suspendiert und einer säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel 60 mit der Lösungsmittelmischung n-Hexan / Dichlormethan / Ethylacetat im Verhältnis 3:2:1 als Laufmittel unterzogen.

Ausbeute: 1187 mg 27 (76.0 % d.Th.)
grünlich-gelber, kristalliner Feststoff

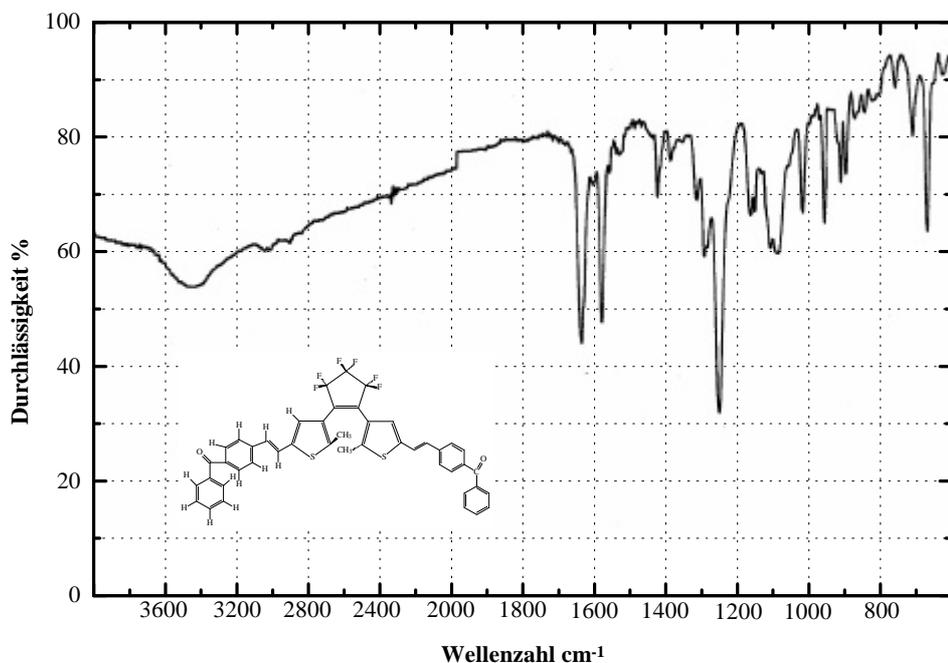
Charakterisierung:

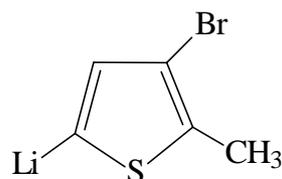
- **Schmelzpunkt** 70-72 °C (viskoses Schmelzen)
- **$^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS):** δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 1.78, 1.88, 1.92 und 1.97 (jeweils: s, insgesamt: 6H, CH_3), 6.56 – 7.29 (m, 4H, olefinische Protonen: H-1'' und H-2''), 7.40 - 7.62 (m, 10H, Phenyl-Protonen: H-2''', H-3''', H-4''', H-5''', H-6'''), 7.78 - 7.83 (m, 8H, Benzoyl-Protonen: H-2''', H-3''', H-5''' und H-6''')

(Produkt besteht aus einer cis/trans-Seitenketten-Isomerie Mischung)

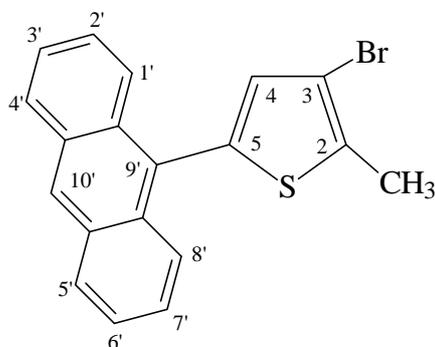
- $^{19}\text{F-NMR}_{470\text{MHz}}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) [open form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = -110.54 (m, 4F, CF_2 an C-2 und C-4), -132.24 (m, 2F, CF_2 an C-3)
- $^{19}\text{F-NMR}_{470\text{MHz}}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) [closed form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = -112.97 bis -115.06 (m, 4F, CF_2 an C-2 und C-4), -135.14 (m, 2F, CF_2 an C-3)
- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 710, 750, 800 (Phenyl), 990 (C-H Valenz / konjug.-C=C-), 1285 (C-F Valenz), 1605 (-C=C- Valenz / Phenyl), 1660 (-C=O Valenz / Aryl)
- **UV (CH_2Cl_2)** open form $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 349$ (4.76)
closed form $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 624$ (4.44)
- **MS (70 eV)** m/z (%) = 781 (10) [M^+], 602 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}$], 260 (56) [M^{3+}_{3e-}], 180 (2) [$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}^+$], 105 (66) [$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$], 77 (30) [C_6H_5^+], 44 (100), 32 (58) [S^+]
- **EA**

$\text{C}_{45}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2$	780.85	
berechnet:	69.22 % C	3.87 % H
gefunden:	69.63 % C	4.08 % H

Abbildung 6.16 IR-Spektrum der Verbindung 27

6.3.18 Versuch 18 5-Lithio-3-brom-2-methylthiophen 28

60 g (234 mmol) 3,5-Dibrom-2-methylthiophen werden unter einer Argon-Atmosphäre in 400 ml abs. Diethylether (frisch destilliert) vorgelegt und mit Hilfe eines Acetons / Trockeneisbades auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu der intensiv gerührten Lösung werden anschließend während 45 Minuten 146 ml (234 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung zugegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich intensiv gelb-orange und wird im Anschluß sofort wegen seiner hohen Reaktivität und Instabilität der Verbindung ohne weitere Charakterisierung in der Nachfolgereaktion umgesetzt.

6.3.19 Versuch 19 5-(9-Anthryl)-3-brom-2-methylthiophen 31

In einem 1000 ml Dreihalskolben werden 550 ml der in Versuch 10 präparierten gelben Suspension (60 g (234 mmol) 3,5-Dibrom-2-methylthiophen 5 / 400 ml abs. Diethylether / 146 ml (234 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung) von 5-Lithio-3-brom-2-methylthiophen 28 bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter einer Argon-Atmosphäre vorgelegt. Unter starker Rührung und Einhaltung der Kältebadtemperatur bzw. Innentemperatur im Temperaturbereich von unter $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden nun langsam 45.3 g (225 mmol) Anthron, das zuvor in 800 ml Toluol unter Erwärmen gelöst wurde und nun erkaltet ist, vorsichtig durch einen Tropftrichter mit großer Tropföffnung (Verstopfungsgefahr !) zugetropft. Die orange-grünlich fluoreszierende Lösung wird weitere 1.5 bis 2 Stunden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend nach langsamer Erwärmung noch für ca. 2 Stunden bei RT gerührt und auf 1000 ml angesäuertes Eiswasser

(pH=1; HCl) gegossen. Die organische Phase wird mit 500 ml Diethylether extrahiert, zweimal mit je 500 ml 5 % Natriumhydrogencarbonat-Lösung (v/w) und mit 500 ml Wasser neutral gewaschen. Die organische Phase wird bis auf ca. 50 ml eingengt, mit 250 ml Ethanol, 250 ml Toluol und 30 ml konz. Salzsäure versetzt und für ca. 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die dann erkaltete Reaktionsmischung wird vorsichtig auf Eis gegossen, mit 500 ml Diethylether extrahiert, dreimal mit je 500 ml 10 % Natriumhydrogencarbonat-Lösung (v/w) und mit 1000 ml Wasser neutral gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und schließlich am Rotationsverdampfer vom LM entfernt. Das gelbgefärbte ölige Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel 60 mit Dichlormethan / n-Hexan im Verhältnis 3:1 unterworfen. Anschließend werden die intensiv gelblich gefärbten Kristalle in einer Mischung aus Toluol / Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 56.84 g **31** (68.8 % d.Th. [Lit(156): 72 %])
gelber, kristalliner Feststoff

Charakterisierung:

- **Schmelzpunkt** 173-175 °C [Lit.(156): 173 – 175 °C]
- **¹H-NMR_{300MHz} (CDCl₃/TMS):** δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 2.58 (s, 3 H, -CH₃), 7.03 (s, 1H, H-4), 7.45-7.52 (m, 4H, H-2' H-3' H-6' H-7'), 7.95 (d, 2H, H-4' H-5', ³J_{3'-4'} = ³J_{5'-6'} = 8.8 Hz), 8.06 (d, 2H, H-1' H-8', ³J_{1'-2'} = ³J_{7'-8'} = 8.8 Hz), 8.55 (s, 1H, H-10')
- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (Zuordnung) = 733, 855, 1442 (-CH₃), 1624, 1541, 1508 (Aryl / -C=C-), 3055 (Aryl-H)
- **MS (EI, 70 eV)** *m/z* (%) [Zuordnung] = 352, 354 (92, 100) [M⁺ -1], 272 (17) [M⁺ -Br], 240 (25), 177 (8) [Anthrylrest C₁₄H₉⁺], 136 (26), 129 (18), 56 (55) [C₄H₈⁺], 43 (60) [C₃H₇⁺], 32 (67) [S⁺]
- **UV (n-Hexan)** $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ = 258 nm (4.77), 351 nm (3.48), 369 nm (3.68), 390 nm (3.66)
- **EA**

C ₁₉ H ₁₃ BrS	353.27		
berechnet:	64.40 % C	3.71 % H	
gefunden:	64.49 % C	3.59 % H	

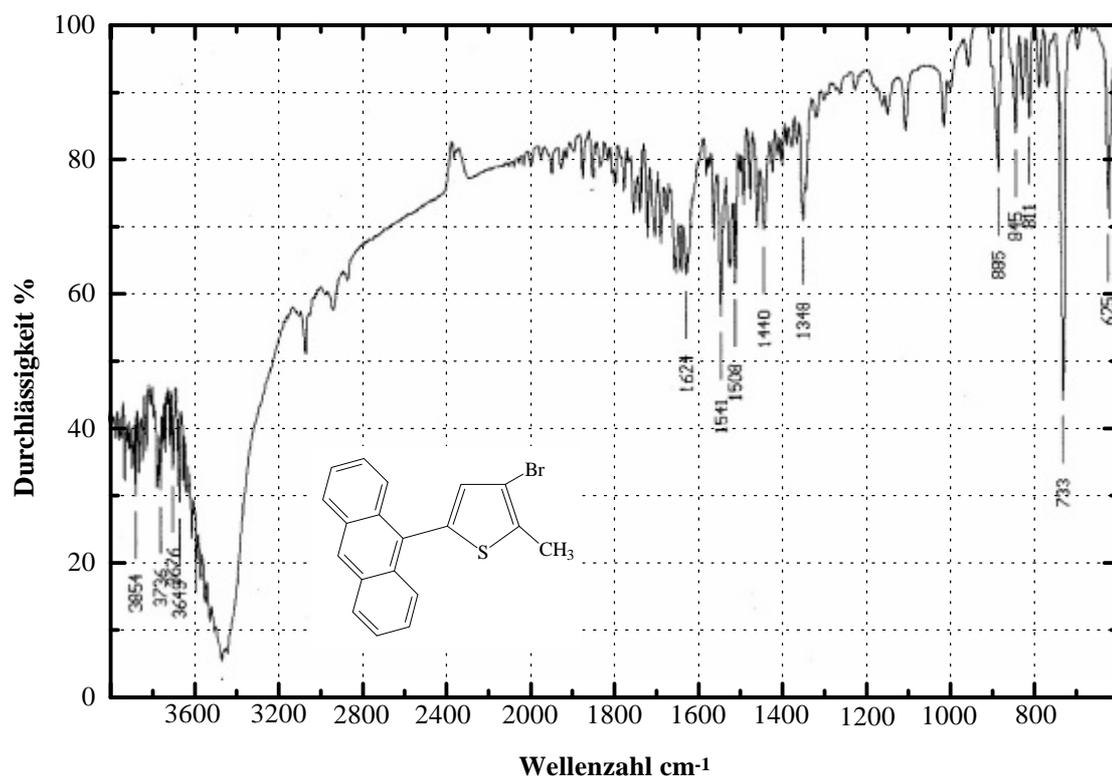
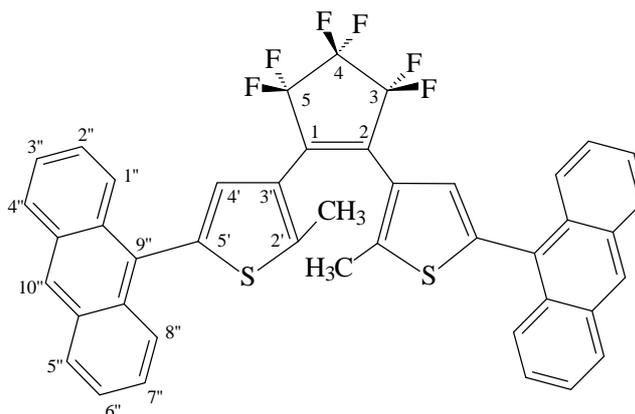


Abbildung 6.17 IR-Spektrum der Verbindung **31**

6.3.20 Versuch 20 1,2-Bis-(5-(9-anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **32**



11.29 g (32 mmol) 5-(9-Anthryl)-3-brom-2-methylthiophen **31** werden in 150 ml absolutem Diethylether gelöst und mit Hilfe eines Aceton / Trockeneisbades auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Daraufhin werden 21 ml (33.6 mmol) Butyllithium in n-Hexan (1.6 M) während 30 Minuten langsam unter einer Argon-Atmosphäre zugetropft. Anschließend wird diese Reaktionslösung weitere 2 Stunden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bevor 3,18 g (15 mmol) Octafluorocyclopenten mittels einer gekühlten Spritze durch ein Septum eingespritzt werden. Die Reaktionslösung wird weitere 2 Stunden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Im Anschluß daran wird das Kältebad entfernt, die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und weitere 2 Stunden bei RT gerührt, um dann vorsichtig auf 750 ml Wasser gegossen zu werden. Die organische Phase wird mit 250 ml Diethylether aufgenommen, mit 500 ml 5%iger HCl-Lösung und anschließend mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Zur Reinigung wird der gelbe, ölige Kristallbrei einer zweimaligen Säulenchromatographie (Kieselgel 60; Dichlormethan / n-Hexan im Verhältnis von 1:4 als Laufmittel) unterworfen.

Ausbeute: 9.64 g **32** (83.6 % d.Th.)

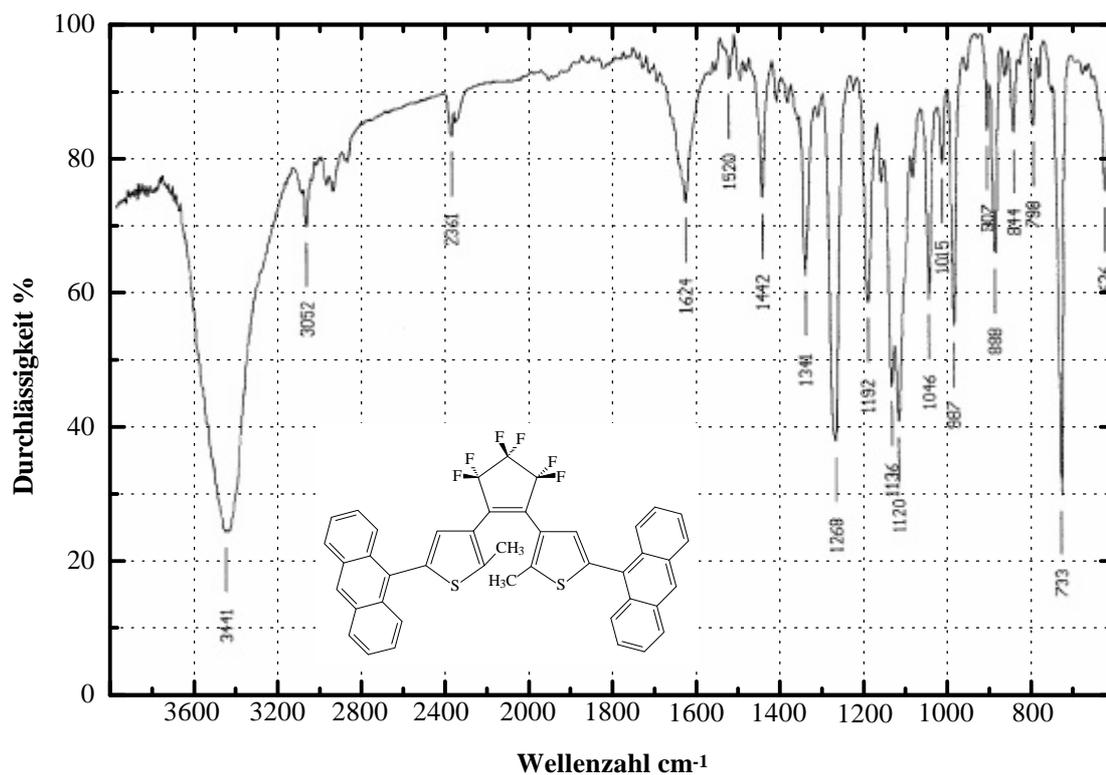
leicht gelblich gefärbter, kristalliner Feststoff

Charakterisierung:

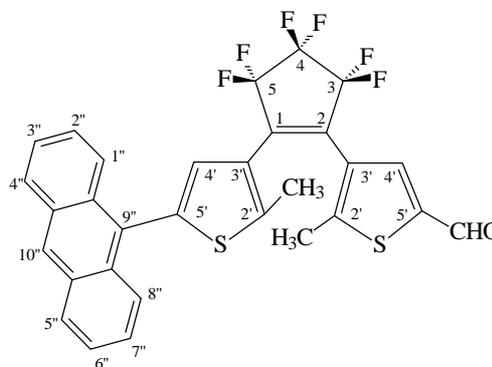
- **Schmelzpunkt** 130-135 $^{\circ}\text{C}$ (viskoses Schmelzen)
- $^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS) [open form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 2.47 (s, 6 H, CH_3), 7.18 (s, 2 H, H-4'), 8.06 (d, 4 H,

- $^3J_{1''-2''} = ^3J_{7''-8''} = 8.5$ Hz, H-1'' H-8''), 7.83 (d, 4H, $^3J_{3''-4''} = ^3J_{5''-6''} = 8.5$ Hz, H-4'' H-5''), 7.31-7.34 (m, 4H, H-3'' H-6''), 7.46 – 7.49 (m, 4H, H-2'' H-7''), 8.57 (s, 2 H, H-10'')
- **$^{13}\text{C-NMR}_{75\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS)** [open form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 14.64 (CH_3), 125.31 (C-2'', C-7''), 125.40, 125.98 (C-4'', C-5''), 126.27 (C-3'', C-6''), 127.12, 128.38 (C-1'', C-8''), 128.41 (C-10''), 129.55 (C-4'), 131.12, 131.62, 137.31, 142.74
 - **$^{19}\text{F-NMR}_{470\text{MHz}}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$)** [open form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = -104.19 (m, 2F, CF_2 an C-3 und C-5), -126.20 (m, 4F, CF_2 an C-4)
 - **$^{19}\text{F-NMR}_{470\text{MHz}}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$)** [closed form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = -106.52 bis -108.54 (m, 4F, CF_2 an C-3 und C-5), -127.98 (m, 2F, CF_2 an C-4)
 - **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 1268 (C-F-Valenz.), 1442 (CH_3), 1624, 1520 (Aryl / -C=C-), 3052 (Aryl-H)
 - **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) [Zuordnung] = 721 (47) [M^+], 720 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 360 (22) [M^+_{2e-}], 177 (4) [Anthrylrest $\text{C}_{14}\text{H}_9^+$], 56 (52) [C_4H_8^+], 43 (40) [C_3H_7^+], 32 (32) [S^+]
 - **UV (n-Hexan)** open form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 256$ nm (5.04), 349 nm (3.83), 367 nm (4.01), 387 nm (3.99)
closed form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 533$ nm (4.05)
 - **EA**

$\text{C}_{43}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{S}_2$	720.78		
berechnet:	71.65 % C	3.64 % H	
gefunden:	71.68 % C	3.93 % H	

Abbildung 6.18 IR-Spektrum der Verbindung 32

6.3.21 Versuch 21 1-(5-Formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(5-(9-anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 33



14.13 g (40 mmol) 5-(9-Anthryl)-3-brom-2-methylthiophen 31 und 10.04 g (40 mmol) 3-brom-2-methyl-5-thiophencarbaldehyd-dimethylacetal 2 werden unter einer Argon-Atmos-

phäre in 250 ml absolutem Diethylether vorgelegt und mit Hilfe eines Aceton / Trockeneisbades auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Daraufhin werden 53.2 ml (85 mmol) Butyllithium in n-Hexan (1.6 M) während 30 Minuten langsam unter starkem Rühren zugetropft. Es entsteht eine orange-braun gefärbte Suspension, die anschließend eine weitere Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt wird, bevor 8.51 g (40 mmol) gekühltes (!!!) Octafluorcyclopenten mittels einer vorgekühlten Spritze durch ein Septum eingespritzt werden. Die sich nun dunkler verfärbte Reaktionslösung wird noch weitere 1.5 Stunden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bevor im Anschluß daran das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung auf RT erwärmt wird. Die dunkel gefärbte Reaktionsmischung wird weitere 3 Stunden bei RT gerührt, um dann vorsichtig auf 750 ml Eiswasser gegossen zu werden. Die organische Phase wird mit 250 ml Diethylether aufgenommen, mit 750 ml 1%iger Salzsäure-Lösung und anschließend mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral gewaschen zu werden. Das Rohprodukt wird nach Trocknung über Magnesiumsulfat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das braun gefärbte Rohprodukt, welches u.a. das Bis-Anhryl-BMTFP **32**, das dimethylacetal-geschützte Bisaldehyd-BMTFP **3** und das gewünschte dimethylacetal-geschützte unsymmetrische Produkt **33** enthält) wird in einigen ml Methanol gelöst und über Nacht in 700 ml 1%ige Salzsäure gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend mit 750 ml Dichlormethan extrahiert, am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt und anschließend an Kieselgel 60 mit n-Hexan / Dichlormethan im Verhältnis 2:1 als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute:4.79 g **33** (20.91 % d.Th.)

leicht gelblich gefärbter, kristalliner Feststoff

als weitere Fraktionen:

ca. 35 % d.Th. ant-BMTFP **32**und ca. 25% d.Th. CHO-BMTFP **4****Charakterisierung:**

- **Schmelzpunkt** 130-135 $^{\circ}\text{C}$ (viskoses Schmelzen)
- $^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS) [open form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 2.19 (s, 3 H, CH_3), 2.34 (s, 3 H, CH_3), 7.08 (s, 2 H, H-4'), 7.46-7.53 (m, 4 H, H-3'', H-6'', H-2'', H-7''), 7.79 (d, 2H, $^3\text{J}_{3''-4''} = ^3\text{J}_{5''-6''} = 8.0\text{ Hz}$,

- H-4'' H-5''), 8.07 (d, 2 H, $^3J_{1''-2''} = ^3J_{7''-8''} = 8.1$ Hz, H-1'' H-8''), 8.57 (s, 1 H, H-10''), 9.90 (s, 1H, CHO)
- $^{13}\text{C-NMR}_{75\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS) [open form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 14.59 (CH_3), 15.54 (CH_3), 124.64, 125.39, 125.73, 126.39, 126.72, 126.75, 128.55, 128.63, 129.13, 131.17, 131.56, 136.43, 137.93, 141.88, 143.20, 151.52, 182.08 (CHO)
 - $^{19}\text{F-NMR}_{470\text{MHz}}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) [open form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = -104.34 (m, 4F, CF_2 an C-3 und C-5), -126.11 (m, 2F, CF_2 an C-4)
 - $^{19}\text{F-NMR}_{470\text{MHz}}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) [closed form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = -106.41 bis -110.25 (m, 4F, CF_2 an C-3 und C-5), -126.10 bis -128.60 (m, 2F, CF_2 an C-4)
 - **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 1269 (C-F-Valenz), 1442 (CH_3), 1455, 1541 (Aryl / -C=C-), 1671 (CHO), 3053 (Aryl-H)
 - **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) [Zuordnung] = 572 (100) [M^+], 553 (12) [$\text{M}^+ - \text{F}$], 286 (12) [M^+_{2e-}], 178 (42) [Anthrylrest $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$], 56 (47) [C_4H_8^+], 43 (49) [C_3H_7^+]
 - **UV (n-Hexan)** open form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 255$ nm (4.79), 332 nm (3.47), 349 nm (3.65), 367 nm (3.80), 386 nm (3.77)
closed form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 586$ nm (4.05)
 - **EA**

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{OF}_6\text{S}_2$	572.58	
berechnet:	62.93 % C	3.17 % H
gefunden:	62.76 % C	3.17 % H

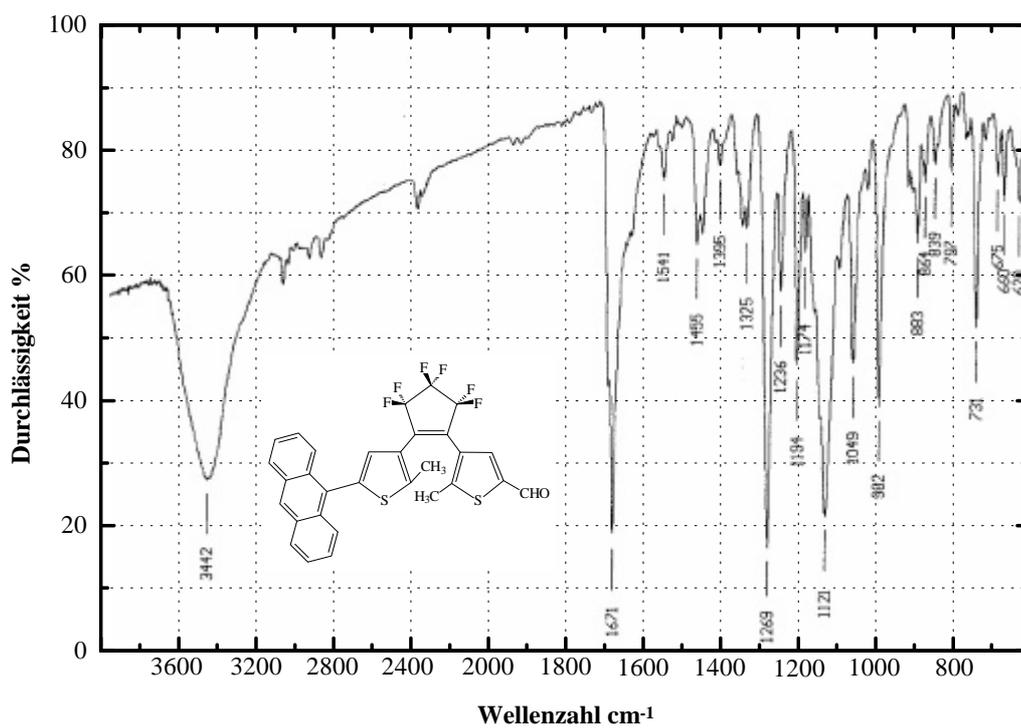
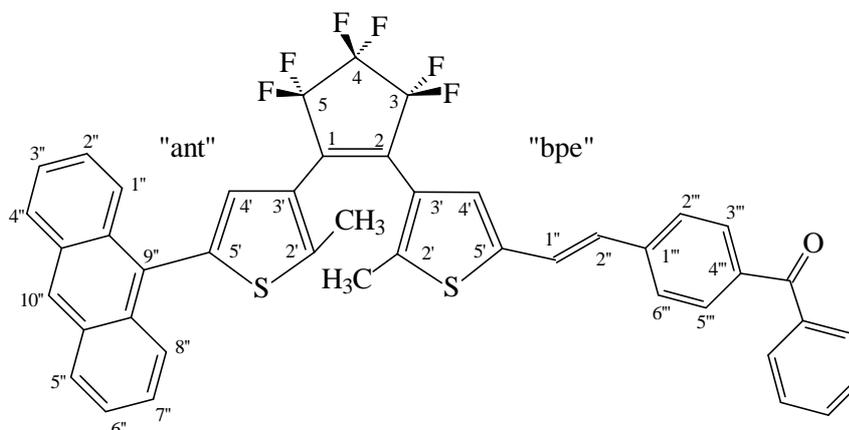


Abbildung 6.19 IR-Spektrum der Verbindung 33

6.3.22 **Versuch 22** 1-(5-(9-Anthryl)-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(2-(4-benzoyl-phenyl-vinyl)thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **34**



286 mg (0,5 mmol) ant/CHO-BMTPF **33** und 537 mg (1,0 mmol) Benzophenon-methylen-triphenylphosphoniumbromid **26** werden in 50 ml 1,2-Epoxybutan suspendiert. Anschließend wird diese anfänglich weiß gefärbte Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 36 Stunden im Dunkeln unter einer Argon-Atmosphäre gerührt. Schließlich wird die nun leicht gelblich gefärbte Reaktionsmischung weitere 6 Stunden bei 65 °C erhitzt, bevor das LM am Rotationsverdampfer entfernt wird und der verbliebene gelblich gefärbte Rückstand zweimal einer säulenchromatographischen Trennung über Kieselgel 60 mit dem Lösungsmittelgemisch n-Hexan / Essigsäureethylester im Verhältnis 5:1 bis 8:1 unterworfen wird.

Ausbeute: 295 mg **32** (78.60 % d.Th.)

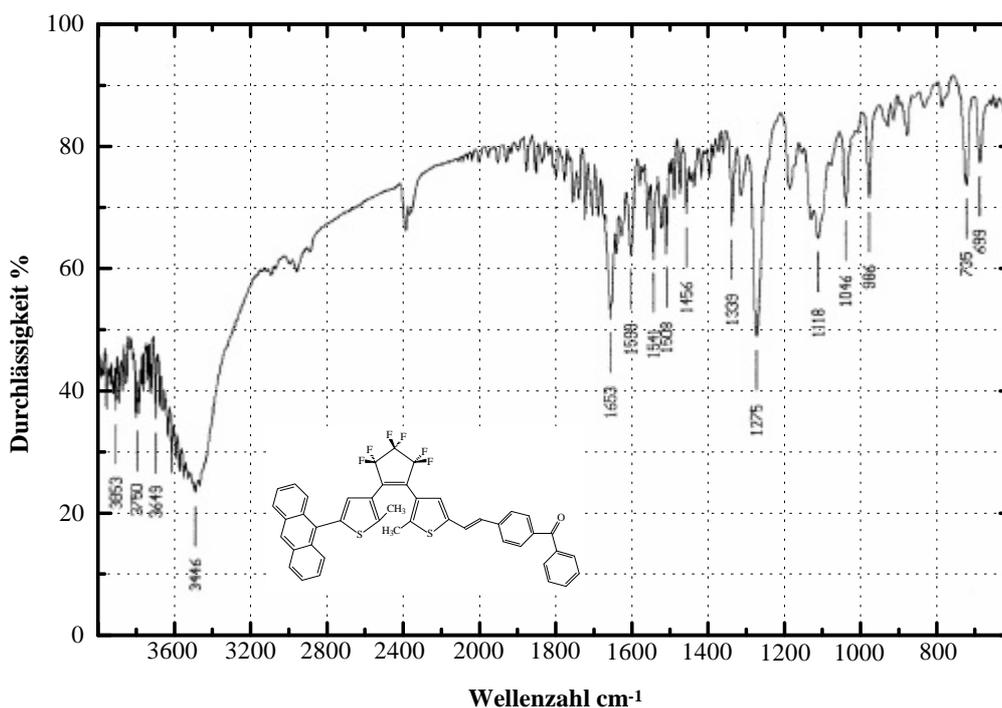
leicht bläulich gefärbter, kristalliner Feststoff

Charakterisierung:

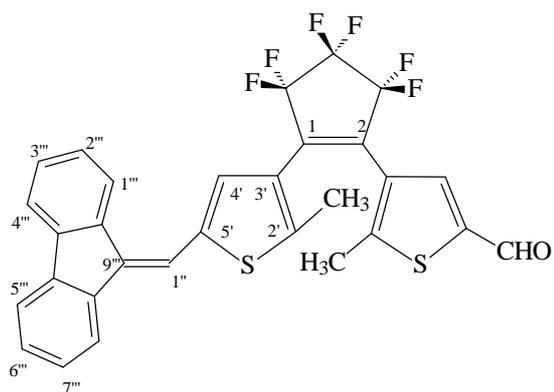
- **Schmelzpunkt** 89-92 °C (viskoses Schmelzen)
- $^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS) [open form]: δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 2.11, 2.16, 2.20 und 2.26 (jeweils: s, insgesamt: 6 H, CH_3 (20 % Anteil - parallele Konform.: 2.11 ppm und 2.16 ppm; 80 % Anteil - antiparallele Konform.: 2.20 ppm und 2.26 ppm)), 6.66, 6.74, 6.93 und 7.32 (d, $^3J = 12.0$ Hz, 2 H, Vinyl-H (20 % Anteil - parallele Konform.: 6.66 ppm und 6.74 ppm; 80 % Anteil - antiparallele Konform.: 6.93 ppm und 7.32 ppm)), 7.08, 7.15 und 7.19 (jeweils: s, insgesamt: 2 H, H-4', "ant"-Teilstruktur: 7.08 ppm und 7.19 ppm; "bpe"-Teilstruktur: 7.08

- ppm und 7.15 ppm), 7.44 – 7.55 (m, 6 H, “ant”-Teilstruktur: H-2’’, H-3’’, H-4’’, H-5’’, H-6’’ und H-7’’), 7.58 – 7.65 und 7.80 – 7.87 (m, 9 H, “bpe”-Teilstruktur: Phenyl-H und Phenylen-H (H-2’’’, H-3’’’, H-5’’’ und H-6’’’)), 8.05, 8.06 und 8.08 (jeweils: d, $^3J = 7$ Hz, insgesamt: 2 H, “anthryl”-part: H-1’’, H-8’’ (20 % Anteil - parallele Konform.: 8.05 ppm und 8.06 ppm; 80 % Anteil - antiparallele Konform.: 8.06 ppm und 8.08 ppm)), 8.55 und 8.57 (jeweils: s, insgesamt: 1 H, “ant”-Teilstruktur: H-10’’ (20 % Anteil – parallele Konform.: 8.55 ppm; 80 % Anteil - antiparallele Konform.: 8.57 ppm))
- **$^{19}\text{F-NMR}_{470\text{MHz}}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) [open form]:** δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = -104.27 und -104.23 (jeweils: d, insgesamt: 4 F, CF_2 an C-3 und C-5 (20 % Anteil - parallele Konform.: -104.27 ppm und $^2J_{\text{F-F}} = 174.0$ Hz; 80 % Anteil - antiparallele Konform.: -104.23 ppm und $^2J_{\text{F-F}} = 64.1$ Hz)), -126.08 bis -126.16 (m, 2 F, CF_2 an C-4)
 - **$^{19}\text{F-NMR}_{470\text{MHz}}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) [closed form]:** δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = -106.24 bis -108.52 (m, 4 F, CF_2 an C-3 und C-5), -127.69 bis -127.79 (m, 2 F, CF_2 an C-4)
 - **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 699, 735 (Phenyl), 1275 (C-F-Valenz), 1442 (CH_3), 1456, 1508, 1541, 1599 (Aryl / -C=C-), 1653 (C=O Valenz)
 - **UV (n-Hexan)** open form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 255$ nm (5.16), 349 nm (4.62), 349 nm 367 nm (4.57), 386 nm (4.26)
closed form: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 583$ nm (4.28)
 - **EA**

$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{OF}_6\text{S}_2$	750.81		
berechnet:	70.39 % C	3.76 % H	
gefunden:	70.29 % C	3.74 % H	

Abbildung 6.20 IR-Spektrum der Verbindung **34**

6.3.23 Versuch 23 1-(2-Methyl-5-(fluoren-9-enyl-methylen)-thien-3-yl)-2-(2-methyl-5-formyl-thien-3-yl)hexafluorcyclopenten **37**



636 mg (1.5 mmol) 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorcyclopenten **4** und 2028 mg (4.0 mmol) 9-Fluorenyltriphenylphosphoniumbromid **35** werden in 50 ml 1,2-Epoxybutan unter einer Argon-Atmosphäre suspendiert. Die weiße Suspension wird 3 Tage bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der zurück-

bleibende gelbliche Rückstand wird in wenigen ml Dichlormethan suspendiert und einer zweimaligen säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel 60 mit dem Lösemittelgemisch n-Hexan / Dichlormethan im Verhältnis 2:1 bis 4:1 als Laufmittel unterzogen.

Ausbeute: 273 mg **37** (31.79 % d.Th.)
leicht gelblich gefärbtes Pulver

Charakterisierung:

- $^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS): δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 2.00 (s, 3 H, CH_3 an C-2'), 2.14 (s, 3 H, CH_3 an C-2'), 7.19 bis 8.06 (m, 11 H, H-4', H-1'', H-1''' bis H-8'''), 9.88 (s, 1 H, CHO)
- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 730 (CH=C-Aryl), 776 (Aryl-H), 986 ($\text{Aryl}_2\text{-C=CH-Aryl}$), 1273 (C-F Valenz), 1449 (CH_3 -Deform.), 1682 (CHO)
- **UV (n-Hexan)**

<u>open form</u>	$\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 359 \text{ nm} (4.39)$
<u>closed form</u>	$\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 643 \text{ nm}$

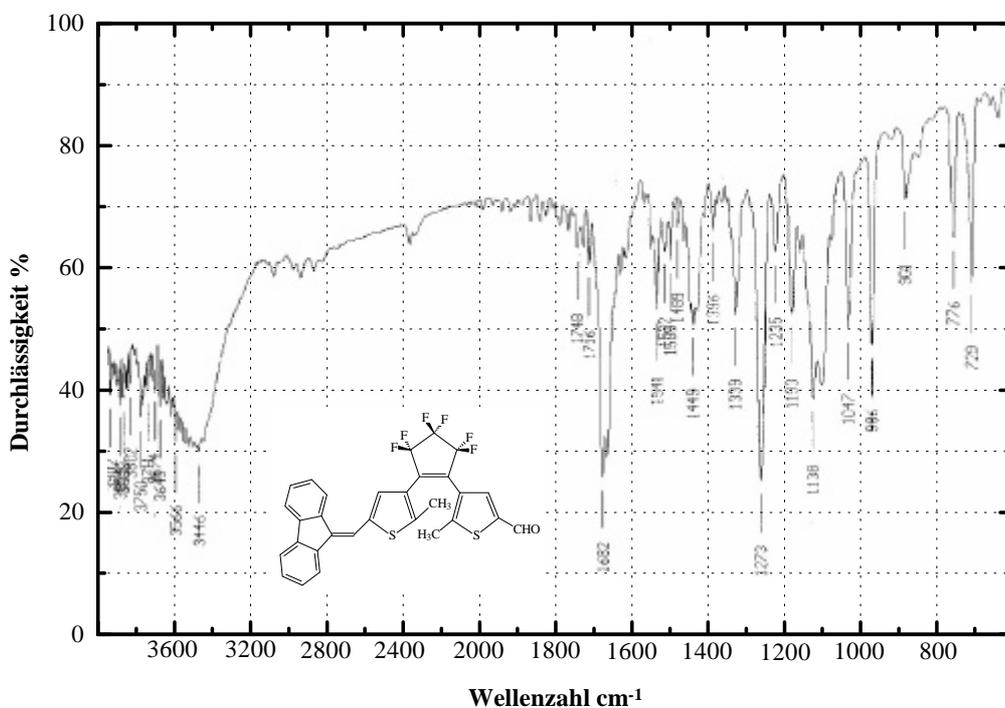
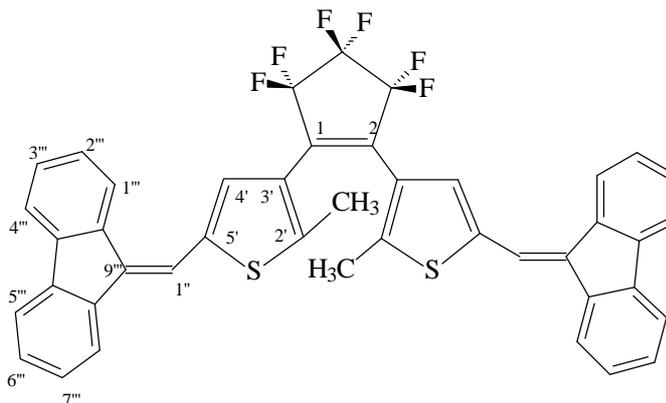


Abbildung 6.21 IR-Spektrum der Verbindung **37**

6.3.24 Versuch 24 1,2-Bis-(2-methyl-5-(fluoren-9-enyl-methylen)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 36



424 mg (1.0 mmol) 1,2-Bis-(5-formyl-2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 4 und 1521 mg (3.0 mmol) 9-Fluorenyltriphenylphosphoniumbromid 35 werden in 30 ml 1,2-Epoxybutan unter einer Argon-Atmosphäre suspendiert. Die weiße Suspension wird 7 Tage bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der zurückbleibende gelbliche Rückstand wird in wenigen ml Dichlormethan suspendiert und einer zweimaligen säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel 60 mit dem Lösemittelgemisch n-Hexan / Dichlormethan im Verhältnis 2:1 bis 4:1 als Laufmittel unterzogen.

Ausbeute: 465 mg 36 (65.06 % d.Th.)
gelbes Pulver

Charakterisierung:

- $^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS): δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 2.11 (s, 6 H, CH_3 an C-2'), 7.19 bis 8.12 (m, 20 H, H-4', H-1'', H-1''' bis H-8''')
- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 728 (CH / -C=C- Aryl), 773 (Aryl-H), 986 ($\text{Aryl}_2\text{-C=CH-Aryl}$), 1273 (C-F Valenz), 1448 (CH_3 -Deform.), 3060 (CH Valenz. / Aryl)
- **UV (CH_2Cl_2)**

<u>open form</u>	$\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 371 \text{ nm} (4.62)$
<u>closed form</u>	$\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 658 \text{ nm}$

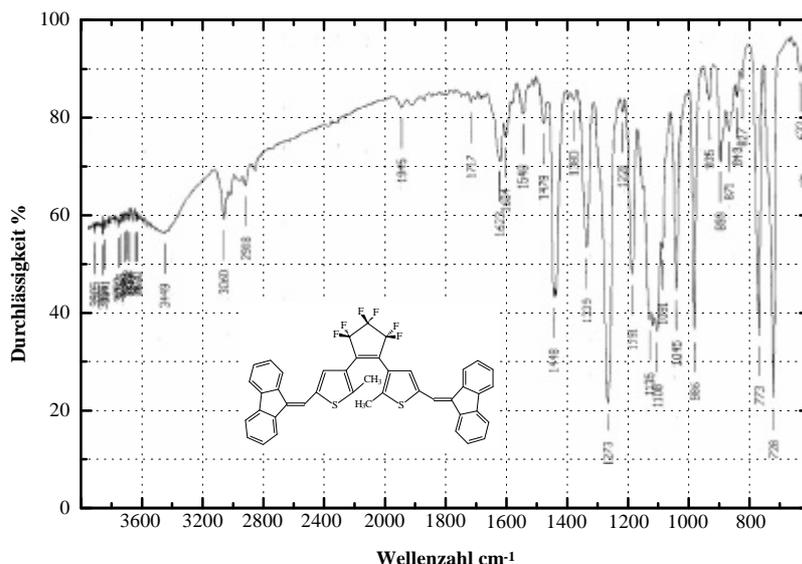
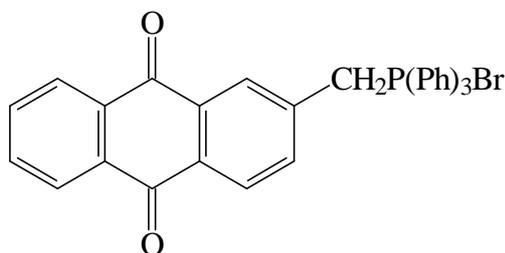


Abbildung 6.22 IR-Spektrum der Verbindung **36**

6.3.25 Versuch 25 2-Anthrachinonyl-methyl-triphenylphosphoniumbromid **40**



200 g 2-Methylantrachinon (95%ig) **38** werden zunächst in Toluol zweimal sorgfältigst umkristallisiert, um Verunreinigungen zu entfernen. Dann werden 111.12 g (0.5 mol) reines 2-Methylantrachinon **38** in 1000 ml abs. Toluol gelöst. Zu dieser Mischung werden ca. 5 g feinsten Glasstaub (Kugelmühle) zugesetzt und anschließend wird die Mischung zum Sieden erhitzt und mit zwei 500W UV-Strahlern bestrahlt. Dann werden während 5 Stunden insgesamt 5.0 g Benzoylperoxid in 200-300 mg Portionen zugesetzt. Nach Abschluß der Bromierung wird die erkaltende Reaktionslösung filtriert und das Lösungsmittel bis auf 100 ml einrotiert. Diese Mischung wird in einen anderen Kolben gefüllt, auf insgesamt 1500ml abs. Toluol aufgefüllt und mit 136.8 g (0.4 mol) Triphenylphosphin versetzt. Diese Reaktionsmischung wird 8 Stunden zum Sieden erhitzt, dann wird das aus-

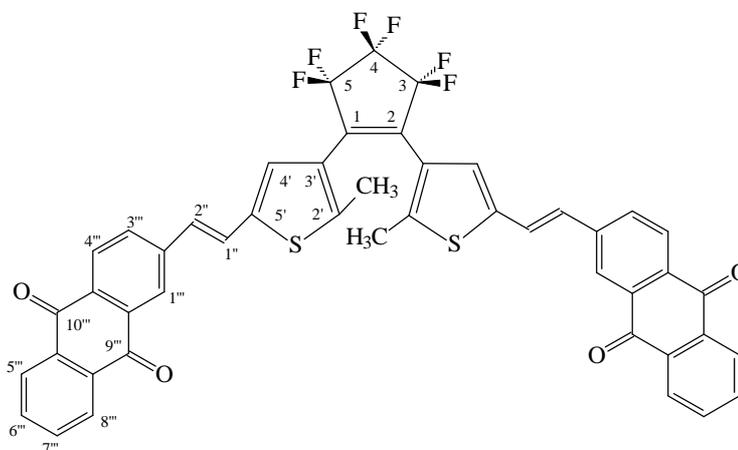
gefallende Produkt **40** heiß abfiltriert und mit warmen Toluol nachgewaschen. Zur Reinigung wird das Produkt nochmal in Toluol aufgekocht, wie oben beschreiben aufgearbeitet, und dann abschließend in Chloroform gelöst und in Diethylether umgefällt.

Ausbeute: 89.0 g **40** (39.5 % d.Th.)
sandfarbener, kristalliner Feststoff

Charakterisierung:

- **Schmelzpunkt** 320 °C (Zersetzung)
- **$^1\text{H-NMR}_{60\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS):** δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 2.71 (s, 2H, CH_2), 6.51 – 8.00 (m, 22 H, Anthrachinon-H und Phenyl-H)
- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 691, 723 (Phenyl), 996 (C-H Valenz. $-\text{C}=\text{C}-$), 1294 (C-F Valenz), 1590 ($-\text{C}=\text{C}-$ Valenz / Phenyl), 1673 ($-\text{C}=\text{O}$ Valenz / Aryl), 3055 (CH-Valenz.)
- **MS (EI, 70 eV)** m/z (%) [Zuordnung] = 482 (16) [$\text{M}^+ - \text{Br}^-$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{P}^+$)], 261 (100), 222 (4) [$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2^+$], 182 (75), 108 (47), 77 (18) [C_6H_5^+], 51 (23), 32 (35) [S^+]

6.3.26 Versuch 26 1,2-Bis-(2-methyl-5-(2-(anthrachinon-2-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)-hexafluorcyclopenten **42**



424 mg (1.0 mmol) Bisaldehyd-BMTPF **4** und 3380 mg (6.0 mmol) 2-Anthrachinonylmethyl-triphenylphosphoniumbromid **40** werden in 75 ml 1,2-Epoxybutan suspendiert. Bei RT wird die weiße Suspension unter einer Argon-Atmosphäre für 48 Stunden gerührt und anschließend noch weitere 16 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der zurückbleibende grünlich-braun gefärbte Rückstand in wenigen ml Dichlormethan suspendiert und einer zweimaligen säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel 60 mit dem Lösemittelgemisch n-Hexan / Dichlormethan im Verhältnis 1:1 bis 1:3 als Laufmittel unterzogen.

Ausbeute: 179 mg **42** (21.5 % d.Th.)
leicht grünlich-gelber, kristalliner Feststoff

Charakterisierung:

- **$^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS):** δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 1.76, 1.79, 1.97 und 2.00 (jeweils: s, insgesamt: 6H, CH_3), 6.60 - 7.43 (m, 4H, olefinische Protonen: H-1'' und H-2''), 6.95 - 7.10 (m, 2H, H-4'), 7.70 - 7.85 (m, 6H, H-1''', H-3''', H-4'''), 8.28 - 8.34 (m, 8H, H-5''' bis H-8''')
- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 710 (Phenyl), 985 (C-H Valenz. $-\text{C}=\text{C}-$), 1291 (C-F Valenz), 1591 ($-\text{C}=\text{C}-$ Valenz / Phenyl), 1675 ($-\text{C}=\text{O}$ Valenz / Aryl)
- **UV (CH_2Cl_2)** open form $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 414 (4.20)$
closed form $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 654$
- **MS (FAB+NBA)** m/z (%) = 833 (5) [M^+], 628 (1) [$\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{S}_2\text{F}_6^+$], 613 (1) [$\text{M}^+-\text{C}_{15}\text{H}_5\text{O}_2$]

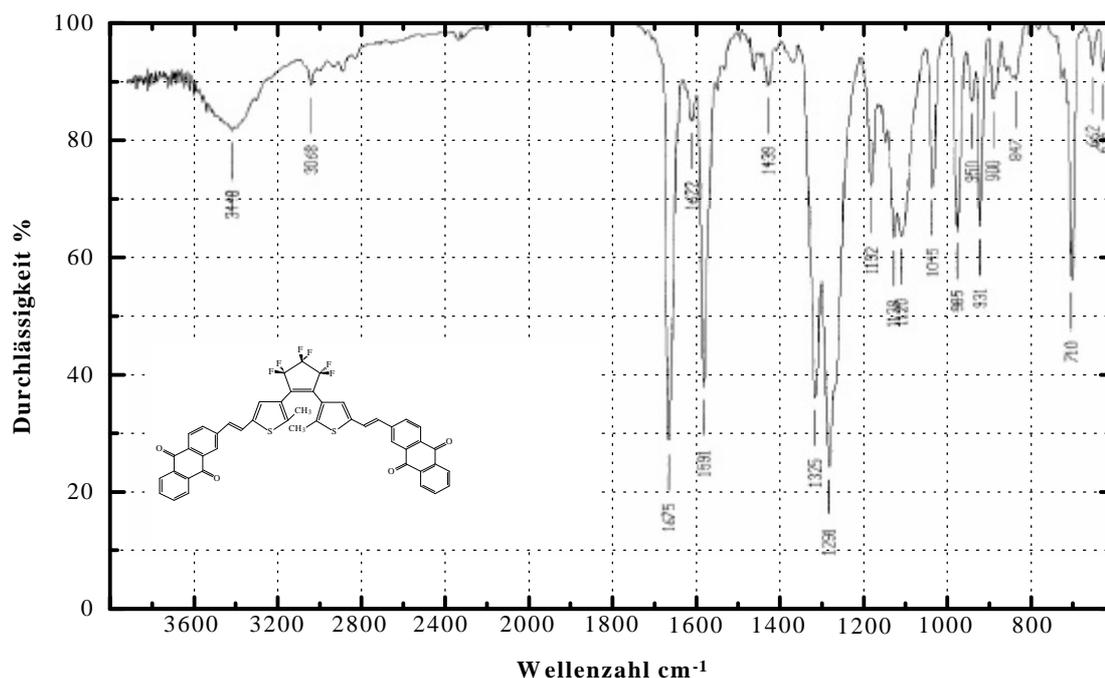
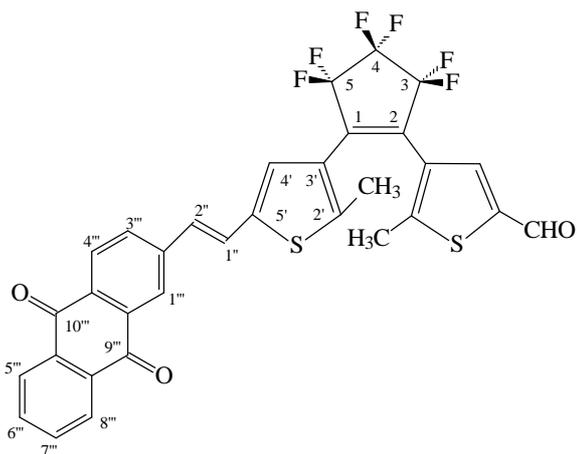


Abbildung 6.23 IR-Spektrum der Verbindung **42**

6.3.27 Versuch 27 1-(5-Formyl-2-methylthien-3-yl)-2-(2-methyl-5-(2-(anthrachinon-2-yl)ethen-1-yl)-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **41**



424 mg (1.0 mmol) Bisaldehyd-BMTFP **4** und 845 mg (1.5 mmol) 2-Anthrachinonylmethyl-triphenylphosphoniumbromid **40** werden in 50 ml 1,2-Epoxybutan unter einer Argon-Atmosphäre suspendiert. Die weiße Suspension wird 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der zurückbleibende grünlich-braun gefärbte Rückstand in wenigen ml Dichlormethan suspendiert und einer

säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel 60 mit dem Lösemittelgemisch n-Hexan / Dichlormethan im Verhältnis 1:1 bis 1:3 als Laufmittel unterzogen.

Ausbeute: 145 mg **41** (23.1 % d.Th.)
leicht grünlich-gelber, kristalliner Feststoff

Charakterisierung:

- $^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS): δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 1.74, 1.78, 1.96 und 2.06 (jeweils: s, insgesamt: 6H, CH_3), 6.65 – 7.45 (m, 2H, olefinische Protonen: H-1'' und H-2''), 6.96 – 7.11 (m, 2H, H-4'), 7.72 – 7.86 (m, 3H, H-1''', H-3''', H-4'''), 8.27 – 8.33 (m, 4H, H-5''' bis H-8'''), 9.87 (s, 1H, CHO)
- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 710 (Phenyl), 986 (C-H Valenz. $-\text{C}=\text{C}-$), 1290 (C-F Valenz), 1591 ($-\text{C}=\text{C}-$ Valenz / Phenyl), 1673 ($-\text{C}=\text{O}$ Valenz / Aryl und CHO)
- **UV (CH_2Cl_2)**

<u>open form</u>	$\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 411$
<u>closed form</u>	$\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 613$

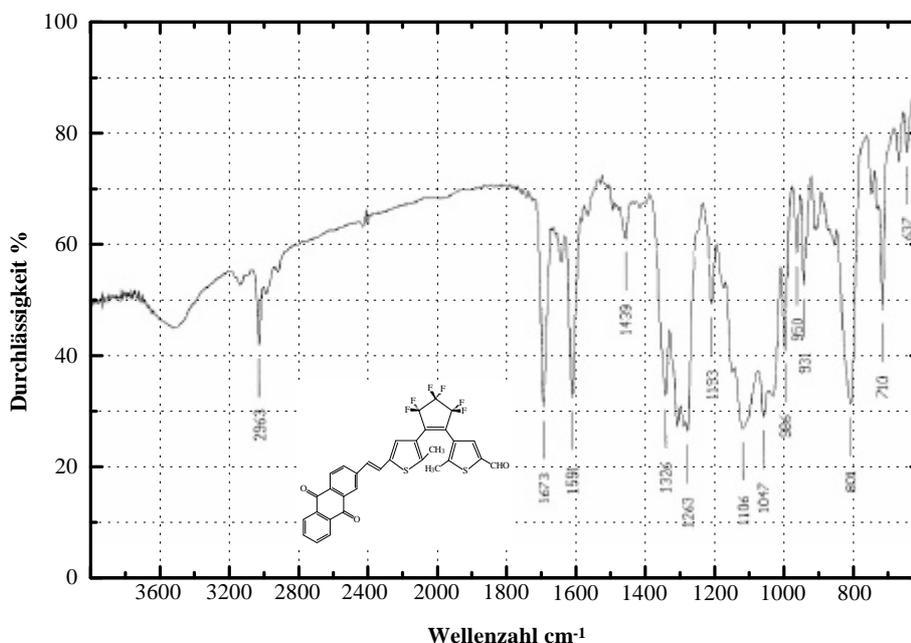
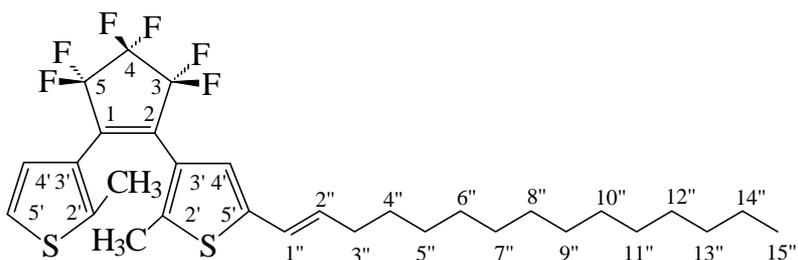


Abbildung 6.24 IR-Spektrum der Verbindung **41**

6.3.28 Versuch 28 1-(2-Methyl-5-(pentadecen-1-yl)-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 44



396 mg (1.0 mmol) 1-(5-Formyl-2-methyl-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten 8 und 1079 mg (2.0 mmol) Tetradecyltriphenylphosphoniumbromid (C_{14} -TPPBr) 43 werden in 75 ml 1,2-Epoxybutan unter einer Argon-Atmosphäre suspendiert. Die weiße Suspension wird 60 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der zurückbleibende ölige Rückstand in wenigen ml n-Hexan suspendiert und einer säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel 60 mit dem Lösemittel n-Hexan als Laufmittel unterzogen und gereinigt.

Ausbeute: 238 mg 44 (41.27 % d.Th.)
leicht rötlich gefärbtes Öl

- **Charakterisierung:**

- $^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS): δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 0.88 (t, $^3J_{\text{H}_{14''}\text{H}_{15''}} = 6.5$ Hz, 3 H, CH_3 am C-15''), 1.26 (s, 20 H, Methylengruppen: H-4'' bis H-13''), 1.46 (q, $^3J_{\text{H}_{14''}\text{H}_{15''}} = 6.5$ Hz, 2 H, H-14''), 1.84 (s, 3 H, CH_3 an C-2'), 1.92 (s, 3 H, CH_3 an C-2'), 2.33 (m, 2 H, H-3''), 5.58 (t x d, $^3J_{\text{H}_{1''}\text{H}_{2''}} = \text{H}_{2''}\text{H}_{3''} = 7.0$ Hz, 1 H, H-2''), 6.39 (d, $^3J_{\text{H}_{1''}\text{H}_{2''}} = 7.0$ Hz, 1 H, H-1''), 6.90 (s, 1 H, H-4' Alkyl-Seite), 7.06 (s, $^3J_{\text{H}_{4'}\text{H}_{5'}} = 5.5$ Hz und $^5J_{\text{HF(unresolved)}}$, 1 H, H-4'), 7.15 (s, $^3J_{\text{H}_{4'}\text{H}_{5'}} = 5.5$ Hz, 1 H, H-5')

- **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 988 (C–H “out of plane”), 1269 (C–F Valenz), 1440 (CH-Deform.), 2855, 2925, 2961 (C–H)

- **MS (EI, 70 eV) m/z (%) [Zuordnung]** = 576 (9) [M^+], 97 (30) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$], 85 (36) [$\text{C}_6\text{H}_{13}^+$], 71 (63) [$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$], 57 (100) [C_4H_9^+], 43 (90) [C_3H_7^+], 41 (65) [C_3H_5^+], 32 (18) [S^+]

- **UV (n-Hexan)** open form $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 275 \text{ nm} (4.28)$
closed form $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 542 \text{ nm}$
- **EA** $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{S}_2$ 576.75
berechnet: 62.48 % C 6.64 % H
gefunden: 62.42 % C 6.67 % H

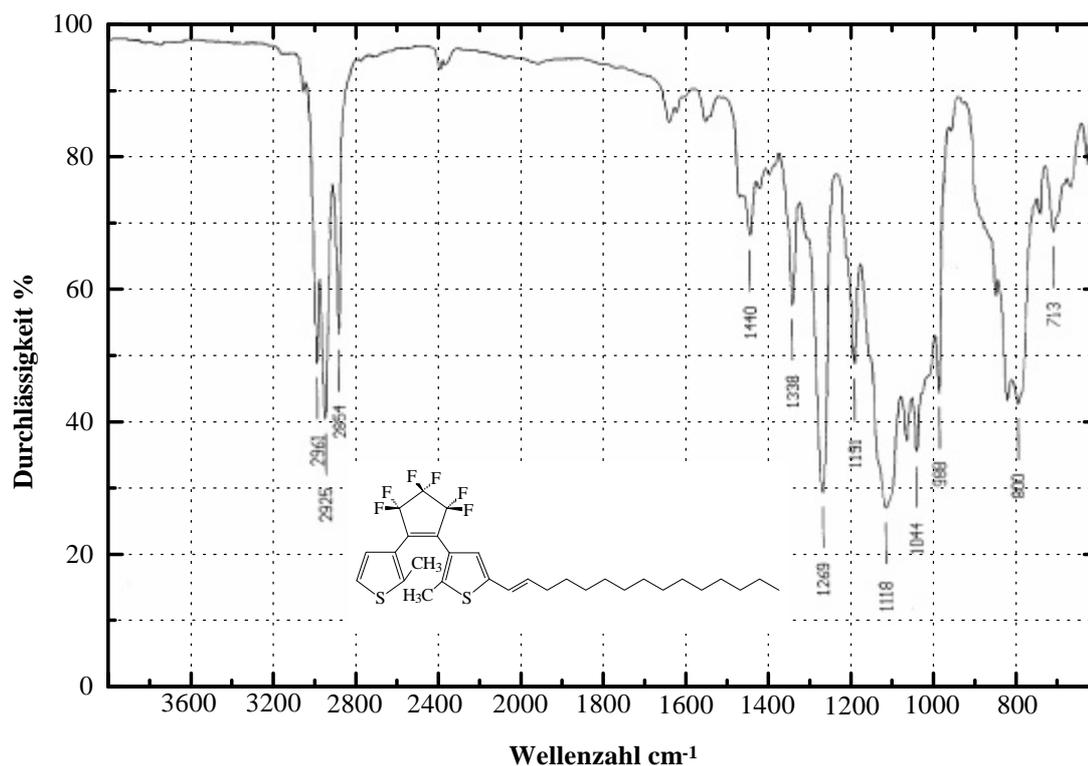
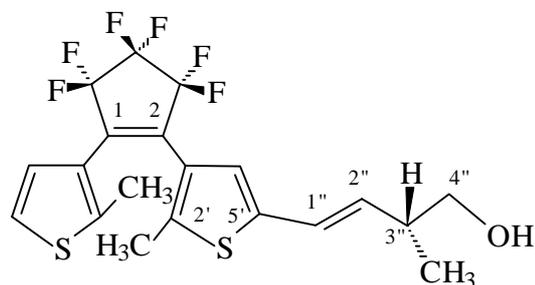


Abbildung 6.25 IR-Spektrum der Verbindung **44**

6.3.29 Versuch 29 1-(2-Methyl-5-(3S-(E)-4-hydroxy-3-methyl-buten-1-yl)-thien-3-yl)-2-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten **46**



1246 mg (3 mmol) (+)-(3-Hydroxy-2-methyl-1-propyl)triphenylphosphoniumbromid **45** werden in 150 ml abs. Tetrahydrofuran vorgelegt, auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit 4.0 ml 1.6 M BuLi-Lösung tropfenweise versetzt und nach erfolgter Zugabe wird die rot-gefärbte Suspension für 30 Minuten gerührt, auf RT aufgewärmt, wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und dann mit einer Lösung von 396 mg (1.0 mmol) H/CHO-BMTPF **8** in 50 ml abs THF versetzt. Dann wird die Reaktionsmischung weitere 3 Stunden kräftig gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung auf 500 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung geschüttet und je zweimal mit 300 ml Ethylacetat extrahiert. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde, wird der zurückbleibende dunkel gefärbte braune ölige Rückstand in wenigen ml n-Hexan aufgeschlämmt und einer säulenchromatographischen Trennung mit Hilfe von Kieselgel 60 als stationäre Phase und mit n-Hexan / Essigsäureethylester im Verhältnis 1:1 als Laufmittel unterzogen.

Ausbeute: 372 mg **46** (82.2 % d.Th.)

leicht rötlich gefärbtes, hochviskoses Öl

• **Charakterisierung:**

- $^1\text{H-NMR}_{300\text{MHz}}$ (CDCl_3/TMS): δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstante, Intensität, Zuordnung) = 1.11 (d, $^3\text{J} = 7.0\text{ Hz}$, 3 H, CH_3 am C-3''), 1.84 und 1.98 (jeweils s, 3 H, CH_3 an C-2'), 2.53 (m, 1 H, OH), 3.50 (m, 2 H, H-4''), 3.60 (m, 1 H, H-1''), 5.89 (q, $^3\text{J} = 7.0\text{ Hz}$, 1 H, H-3''), 6.52 (d, $^3\text{J} = 15.0\text{ Hz}$, 1 H, H-2''), 6.88 (s, 1 H, H-4' Pentenyl-Seite), 7.08 (s, $^3\text{J}_{\text{H}4'\text{H}5'} = 5.3\text{ Hz}$, 1 H, H-4'), 7.19 (s, $^3\text{J}_{\text{H}4'\text{H}5'} = 5.3\text{ Hz}$, 1 H, H-5')

- **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] (Zuordnung) = 986 (C–H "out of plane"), 1275 (C–F Valenz), 1440 (CH-Deform.), 2873, 2926, 2961 (C–H), 3359 (OH)

- **UV (n-Hexan)** open form $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 273 (3.41)$
 closed form $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 539$
- **EA** $C_{20}H_{18}F_6OS_2$ 452.47
 berechnet: 53.09 % C 4.01 % H
 gefunden: bisher konnte noch keine zufrieden
 stellende EA erhalten werden

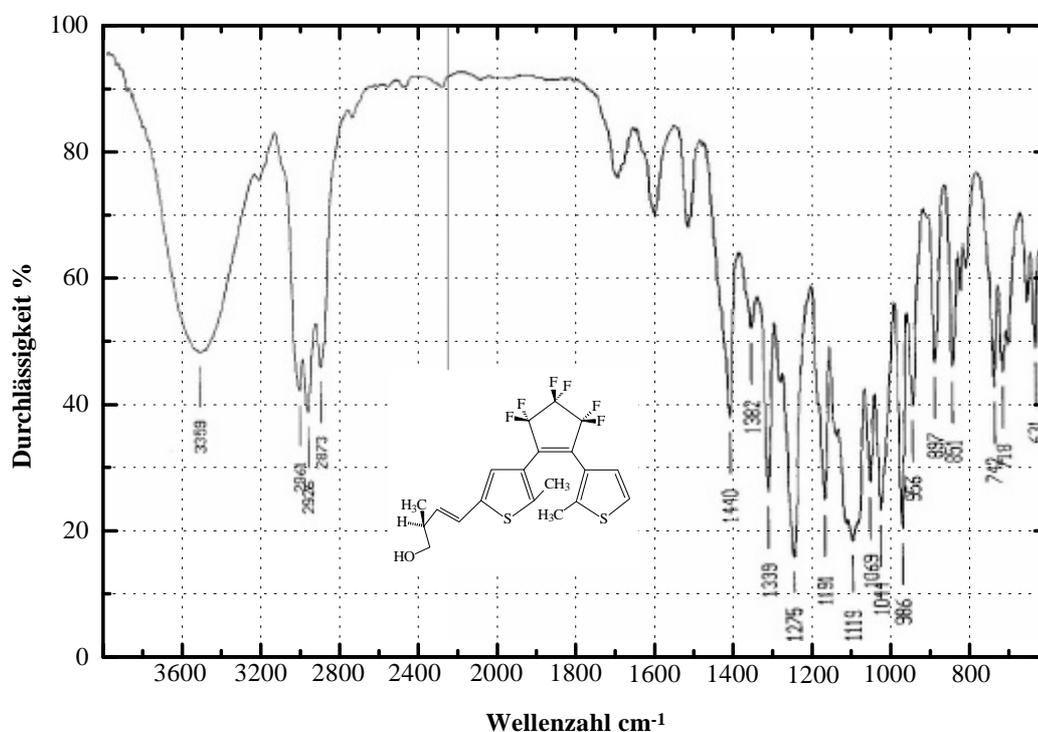


Abbildung 6.26 IR-Spektrum der Verbindung **46**

7. Literaturverzeichnis

- [1] J. Kilby, U.S.Patent P/N: 3,138,743 (**1958**)
- [2] „*The Chip*“, T.R. Reid, Simon&Schuster, New York, **1984**
- [3] „*Process in digital integrated circuits*“, International Electron Devices Meeting, **1975**
- [4] „*Miniaturization of electronics and its limits*“, R.W. Keyes, IBM Journal of Research and Development, Vol. 32, No. 1, **1988**
- [5] „*NASA applications of molecular nanotechnology*“, A. Globus, D. Bailey, J. Han, R. Jaffe, C. Levit, R. Merkle, D. Srivastava, Journal of the British Interplanetary Society **1998**, 51, 145-152
- [6] „*Langenscheidts Taschenwörterbuch; Lateinisch-Deutsch Deutsch-Lateinisch*“, 36. Aufl., Verlag Langenscheidt KG, Berlin **1984**
- [7] „*Perspektiven der Supramolekularen Chemie – von der molekularen Erkennung zur molekularen Informationsverarbeitung*“, J.-M. Lehn, Angew. Chem. **1990**, 102, 1347-1362 (Angew. Chem. Int. Ed. Eng. **1990**, 29, 1340-1319)
- [8] „*Polythiophene Nanowires*“, T. Bjørnholm, T. Hassenkam, D.R. Greve, R.D. McCullough, M. Jayaraman, S.M. Savoy, C.E. Jones, J.T. McDevitt, Adv. Mater. **1999**, 11, No. 4, 1218-1220
- [9] „*Supramolekulare Chemie – Moleküle, Übermoleküle und molekulare Funktionseinheiten (Nobel-Vortrag)*“, J.-M. Lehn, Angew. Chem. **1988**, 100, 91-116 (Angew. Chem. Int. Ed. Eng. **1988**, 27,89-114)
- [10] „*Terabytes in Plastikfolie – Organische Massenspeicher vor der Serienproduktion?*“, U. Kuhlmann, J. Rink, Magazin für Computertechnik c't **1998**, 3/1998, 18-19
- [11] „*Materialien für die optische Datenspeicherung*“, M. Emmelius, G. Pawlowski, H. Vollmann, Angew. Chem. **1989**, 101, 1475-1502 (Angew. Chem. Int. Ed. Eng. **1989**, 28, 1445-1472)
- [12] „*Polymers in Information Storage Technology-Proceedings of the American Chemical Society Symposium on Polymers in Information Storage Technology, held on 25-30 September 1988 L.A. Californien (Ed.: K. I. Mittal)*“, M. Irie, Plenum Press, New York, **1989**
- [13] „*Organic Materials for Reversible Optical Data Storage*“, B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, Tetrahedron **1993**, 49, 8267-8310
- [14] „*Meisterhafte Kleinarbeit*“, J. Rink, Magazin für Computertechnik c't **1998**, 21/1998, 104-116
- [15] „*Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface*“, M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, Science **1993**, 262, 218-220
- [16] „*Femtosecond transient absorption studies on dithienylethene derivatives*“, J. Ern, A.T. Bens, A. Bock, H.D. Martin, C. Kryschi, Journal of Luminescence **1998**, 76&77, 90-94
- [17] „*Reaction dynamics of photochromic dithienylethene derivatives*“, J. Ern, A.T. Bens, H.-D. Martin, S. Mukamel, D. Schmid, S. Tretiak, E. Tsiper, C. Kryschi, Chemical Physics **1999**, 246,115–125
- [18] „*Femtosecond reaction dynamics of a photochromic dithienylethene derivative*“, J. Ern, A. Bens, H.-D. Martin, S. Mukamel, D.Schmid, S.Tretiak, E. Tsiper, C. Kryschi, Journal of Luminescence **2000**, 87&89, 742-744
- [19] „*Reaction dynamics of a photochromic fluorescing dithienylethene*“, J. Ern , A.T. Bens, H.-D. Martin , S. Mukamel, S. Tretiak, K. Tsyganenko, K. Kuldova, H.P. Trommsdorff, C. Kryschi, Journal of Physical Chemistry A **2001**, 105, 1741-1749
- [20] M. Fritsche, Comp. Rend. **1867**, 69,1035 ff
- [21] „*Ueber Dinitroverbindungen der Fettreihe*“, E. ter Meer, Annalen **1876**, 181, 1-21
- [22] Y. Hirshberg, Compt. rend. **1950**, 231, 903 ff
- [23] „*Butadiencarbonsäuren*“, H. Stobbe, Chem.Ber. **1904**, 37, 2232-2249
- [24] „*Die Fulgide*“, H. Stobbe, Annalen **1911**, 380, 1-129
- [25] „*Photochromism, Molecules, Systems*“, Editors: H. Dürr, F. Bouas-Laurent, Elviesier, Amsterdam, **1990**

- [26] „A Multi-Mode Chemical Transducer 1 – New Conjugated Function of Photochromism and Electrochromism of Azo-Quinone Compound“, T. Iyoda, T. Saika, K. Honda, T. Shimidzu, *Tetrahedron Letters* **1989**, 30, 5429-5432
- [27] „Multi-Mode Chemical Transducers. Part 2 – Electrochromic and Photochromic Properties of Azoquinone Compounds“, T. Saika, T. Iyoda, K. Honda, T. Shimidzu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1181-1186
- [28] „Perspektiven auf dem Gebiet der Photochromie: 1,5-Elektrocyclisierung von heteroanalogen Pentadienyl-Anionen als Basis für ein Neuartiges System“, H. Dürr, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 427-445 (*Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1989**, 28, 413-431)
- [29] „A Liquid Crystal Opto-optical Switch: Nondestructive Information Retrieval Based on a Photochromic Fulgide as Trigger“, S. Z. Janicki, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8524-8527
- [30] „Conjugated Molecular System of Photochromism and Electrochromism. Photoelectrochemical Behaviour of Nitrospiropyrans at Low Temperature“, J.-F. Zhi, R. Baba, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chemistry Letters* **1994**, 1521-1524
- [31] „Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Photochromism: Effect of *p*-Arylenes on the Switching Behaviour“, H. Spreitzer, J. Daub, *Liebigs Ann.* **1995**, 1637-1641
- [32] „Phocyclizations and Intramolecular Photocycloadditions of Conjugated Arylolefins and Related Compounds“, W. Laarhoven in *Organic Photochemistry*, (Ed.: A. Padwa), Vol. 10, Marcel Dekker Inc. New York, Basel
- [33] „Reversible Formation and Eradication of Colors by Irradiation at Low Temperatures. A Photochemical Memory Model“, Y. Hirshberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 68, 2304-2312
- [34] „The Conservation of Orbital Symmetry“, R. B. Woodward, R. Hoffmann, VCH, Weinheim **1970**
- [35] „Modern Molecular Photochemistry“, N. J. Turro, University Science Books, Sausalito (California) **1991**
- [36] „Excited States and Photochemistry of Organic Molecules“, M. Klessinger, J. Michl, VCH Publishers Inc., New York, **1995**
- [37] „Konische Durchdringungen und der Mechanismus von Singulett-Photoreaktionen“, M. Klessinger, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 597-599 (*Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1995**, 24, 549-551)
- [38] „Adiabatische Photoreaktionen organischer Moleküle“, N. J. Turro, J. McVey, V. Ramamurthy, P. Lechtken, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 597-612 (*Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1979**, 18, 572-587)
- [39] „Electronic Relaxation and Ground-State Dynamics of 1,3-Cyclohexadiene and cis-Hexatriene in Ethanol“, S. Lochbrunner, W. Fuss, W. E. Schmid, K.-L. Kompa, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 9334-9344
- [40] „Do Photochemical Ring-Openings Occur in the Spectroscopic State? 1B_2 Pathways for the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion“, P. Celani, F. Bernardi, M. A. Robb, M. Olivucci, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19364-19366
- [41] „What Happens during the Picosecond Lifetime of 1A_1 Cyclohexa-1,3-diene? A CAS-SCF Study of the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion“, P. Celani, S. Ottani, M. Olivucci, F. Bernardi, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10141-10151
- [42] „Relaxation Paths from a Conical Intersection: The Mechanism of Product Formation in the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion“, M. Garavelli, P. Celani, M. Fato, M. J. Bearpeak, B. R. Smith, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 2023-2032
- [43] „Femtochemistry“, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 12427-12446
- [44] „The development of photochromic compounds for use in optical information stores“, H. G. Heller, *Chemistry and Industry*, **1978**, 193-196
- [45] „Fachinformationen auf optischen Datenspeichern“, W. Hülsbusch, 2. Aufl., Verlag W. Hülsbusch, Hamburg **1993**
- [46] „Thermally Irreversible Photochromic Systems. A Theoretical Study“, S. Nakamura, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 6136-6138

- [47] „*Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of Diarylethene Derivatives*“, M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 803-808
- [48] „*Thermally Irreversible Photochromic Materials for Erasable Optical Data Storage Media*“, M. Irie in *Polymers in Information Storage Technology-Proceedings of the American Chemical Society Symposium on Polymers in Information Storage Technology*, held on 25-30 September 1988 L.A. Californien (Ed.: K. I. Mittal), **1989**, Plenum Press, New York
- [49] „*Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of 1,2-Bis(benzo[b]thiophen-3-yl)ethene Derivatives*“, K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 1311-1315
- [50] „*Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of 1,2-Diselenenylethene and 1,2-Diindoylene Derivatives*“, Y. Nakayama, K. Hayashi, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2592-2596
- [51] „*Thermally Irreversible Photochromic Systems. Substituent Effect on the Absorption Wavelength of 11,12-Dicyano-5a,5b-dihydro-5a,5b-dimethylbenzo[1,2-b:6,5-b']bis[1]benzothiophene*“, K. Uchida, S. Nakamura, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 430-435
- [52] „*Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of Non-Symmetric Diarylethene Derivatives*“, Y. Nakayama, K. Hayashi, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 789-795
- [53] „*Thermally Stability of Photochromic Bis((trifluoromethyl)thiazoyl)ethene Derivatives*“, S. Iwata, Y. Ishihara, C.-P. Qian, K. Tanaka, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3726-3727
- [54] „*Blocked Photochromism of Diarylethenes*“, M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8715-8716
- [55] „*Solvent Effects on the Photochromic Reactions of Diarylethene Derivatives*“, M. Irie, K. Sayo, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7671-7674
- [56] „*Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of 1,2-Bis(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)perfluorocycloalkene Derivatives*“, M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 206-207
- [57] „*Photochromic Diarylethenes*“, M. Irie in *Chemistry of functional Dyes Vol. 2 – Proceedings of the second Int. Symposium on chemistry of funct. dyes*, **1993**, Mita Press Tokyo, 327-330
- [58] „*Diarylethenes for Memories and Switches*“ in „*Photochromism: Memories and Switches*“, Guesteditor: M. Irie in *Chem. Reviews* **2000**, 100, No. 5
- [59] „*Photochromism of Single Crystalline Diarylethenes*“, M. Irie, K. Uchida, T. Eriguchi, H. Tsuzuki, *Chemistry Letters* **1995**, 899-900
- [60] „*Reversible Photochromism of a Crystalline Dithienylethene Copper(I) Polymer*“, M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, K. Furuichi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3305-3306
- [61] „*Optical Properties of Photochromic Dyes in the Amorphous State*“, Y. Kaneuchi, T. Kawai, M. Hamaguchi, K. Yoshino, M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys., Part I*, No. 6A, **1997**, 36, 3736-3739
- [62] „*Photochromism of 1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in a Single Crystalline Phase*“, S. Kobatake, T. Yamada, K. Uchida, N. Kato, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2380-2386
- [63] „*Photochromism of 1,2-Bis(2-methyl-6-nitro-1-benzothiophen-3-yl)perfluorocyclopentene in a Single Crystalline Phase: Dichroism of the Closed Ring Form*“, S. Kobatake, M. Yamada, T. Yamada, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8450-8456
- [64] „*X-ray Crystallographic Study on Single-Crystalline of Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene*“, T. Yamada, S. Kobatake, K. Muto, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1589-1592
- [65] „*Photochromism of 1,2-Bis(2-methyl-5-phenyl-thien-3-yl)perfluorocyclopentene in a Single Crystalline Phase*“, M. Irie, T. Lifka, S. Kobatake, N. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4871-4876

- [66] „*Optische molekulare Funktionseinheiten: reversibel photoschaltbare Fluorophore zum zerstörungsfreien Lesen optischer Speichermedien*“, G. M. Tsivgolis, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1188-1191 (*Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1995**, 34, 1119-1122)
- [67] „*Theoretical study of the recording density limit of a near-field photochromic memory*“, T. Tsujioka, M. Irie, *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, 15, 1140-1146
- [68] „*Fluorescence readout of near-field photochromic memory*“, T. Tsujioka, M. Irie, *Appl. Optics* **1998**, 37, 4419-4424
- [69] „*Rewritable Near-Field Optical Recording on Photochromic Thin Films*“, M. Hamano, M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys., Part I*, No. 3, **1996**, 35, 1764-1767
- [70] „*Reversible Fluorescence Intensity Change of a Diarylethene*“, M. Takeshita, M. Irie, *Chem. Lett.* **1998**, 1123-1124
- [71] „*Photochromic Reaction and fluorescence of dithienylethenes in the solid state*“, K. Kasatani, S. Kambe, M. Irie, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **1999**, 122, 11-15
- [72] „*Remanent photoinduced birefringence in thin photochromic sol-gel films*“, J. Peretti, J. Biteau, J.-P. Boilot, C. Chaput, V.I. Safarov, J.-M. Lehn, A.F. Fernandez-Acebes, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 1657-1659
- [73] „*Light-triggered Electrical and Optical Switching Devices*“, S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1439-1442
- [74] „*Diarylethene Modified Electrode Device. Photoswitching of the Electron Transfer of a Diarylethene with Long Alkyl Chains embedded in a Lipid Cast Film on an Electrode*“, N. Nakashima, Y. Deguchi, T. Nakanishi, K. Uchida, M. Irie, *Chem. Lett.* **1996**, 817-818
- [75] „*A Dual-Mode Optical-electrical Molecular Switching Device*“, S. H. Kawai, S. L. Gilat, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1011-1013
- [76] „*A Dual-Mode Molecular Switching Device: Bisphenolic Diarylethenes with Integrated Photochromic and Electrochromic Properties*“, S. H. Kawai, S. L. Gilat, R. Ponsinet, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 285-293
- [77] „*Light-Triggered Molecular Devices: Photochemical Switching of Optical and Electrochemical Properties in Molecular Wire Type Diarylethene Species*“, S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 275-284
- [78] „*Photoswitching of a Vectorial Electron Transfer Reaction at a Diarylethene Modified Electrode*“, N. Nakashima, T. Nakanishi, A. Nakatani, Y. Deguchi, H. Murakami, T. Sagara, M. Irie, *Chem. Lett.* **1997**, 591-592
- [79] „*Photochemical pKa-Modulation and Gated Photochromic Properties of a Novel Diarylethene Switch*“, S. H. Kawai, S. L. Gilat, J.-M. Lehn, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2359-2366
- [80] „*Photochromic Reaction of a Diarylethene in Langmuir-Blodgett Films*“, S. Abe, A. Sugai, I. Yamazaki, M. Irie, *Chemistry Letters* **1995**, 69-70
- [81] „*Absolute Stereochemistry and CD Spectra of Resolved Enantiomers of the Colored Form of a Photochromic Dithienylethene*“, *Chem. Lett.* **1998**, 1093-1094
- [82] „*Optical Active Diarylethenes for Multimode Photoswitching Between Liquid-Crystalline Phases*“, C. Denekamp, B. L. Feringa, *Adv. Mat.* **1998**, 10, 1080-1082
- [83] „*Reversible Control of the Pitch of Cholesteric Liquid Crystals by Photochromism of Chiral Fulgide Derivatives*“, T. Saissaka, Y. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, 77, 191-196
- [84] „*Diastereoselection in Crystalline State Photochromism of a Diarylethene Having Chiral Substituent*“, T. Kodani, K. Matsuda, T. Yamada, M. Irie, *Chem. Lett.* **1999**, 1003-1004
- [85] „*Photochromism of a Chiral Cyclohexane Having Two Diarylethene Chromophores. A Large Optical Rotation Change*“, T. Yamaguchi, H. Nakazumi, K. Uchida, M. Irie, *Chem. Lett.* **1999**, 653-654
- [86] „*An Optically Active Diarylethene Having Cholesterol Units: A Dopant for Photoswitching of Liquid Crystal Phases*“, K. Uchida, Y. Kawai, Y. Shimizu, V. Vill, M. Irie, *Chem. Lett.* **2000**, 654-655
- [87] „*Photochromic Diarylethenes with Intralocking Arms*“, M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, T. Eriguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9894-9900

- [88] „*Novel Saccharide tweezers with a diarylethene photoswitch*“, M. Takeshita, K. Uchida, M. Irie, Chem. Commun. **1996**, 1807-1808
- [89] „*Photoresponsive Cesium Ion Tweezers with a Photochromic Dithienylethene*“, M. Takeshita, M. Irie, Tetrahedron Letters **1998**, 38, 613-616
- [90] „*Aggregation of Dendrimers with a Photochromic Dithienylethene Core Group on the Mica Surface-Atomic Force Microscope Imaging*“, J. Hellmann, M. Hamano, O. Karthaus, K. Ijio, M. Shimomura, M. Irie, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, No. 7A, **1998**, 37, L816-L819
- [91] „*Photochromism of Dithienylethenes included in Cyclodextrins*“, M. Takeshita, N. Kato, S. Kawauchi, T. Imase, Junji Watanabe, M. Irie, J. Org. Chem. **1998**, 63, 9306-9313
- [92] „*Photoresponsive Tweezers for Alkali Metal Ions. Photochromic Diarylethenes Having Two Crown Ether Moieties*“, M. Takeshita, M. Irie, J. Org. Chem. **1998**, 63, 6643-6649
- [93] „*Optical Switching and Fluorescence Modulation in Photochromic Metal Complexes*“, A. Fernandez-Acebes, J.-M. Lehn, Adv. Mat. **1998**, 10, 1519-1522
- [94] „*Synthesis and photochromic properties of helically locked 1,2-dithienylethenes*“, L. Diniescu, Z. Y. Wang, Chem. Commun. **1999**, 2497-2498
- [95] „*Synthesis of Tetrathiafulvalene Derivatives with Photochromic Diarylethene Moieties*“, K. Uchida, G. Masuda, Y. Aoi, K. Nakayama, M. Irie, Chem. Lett. **1999**, 1071-1072
- [96] „*Optical Switching and Fluorescence Modulation Properties of Photochromic Metal Complexes Derived from Dithienylethene Ligands*“, A. Fernandez-Acebes, J.-M. Lehn, Chem. Eur. J. **1999**, 5, 3285-3292
- [97] „*Photoreversible Circular Dichroism Change of 1,2-Bis(1-benzothiophen-3-yl)perfluorocyclopentene Modified Cyclodextrin*“, M. Takeshita, M. Irie, Tetrahedron Letters **1999**, 40, 1345-1348
- [98] „*Photochromism in Oriented Thin Films Prepared by the Hybridization of Diarylethenes in Clay Interlayers*“, R. Sasai, H. Ogiso, I. Shindachi, T. Shichi, K. Takagi, Tetrahedron **2000**, 56, 6979-6984
- [99] „*A Diarylethene with Two Nitrosyl Nitroxides: Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction*“, K. Matsuda, M. Irie, J. Am. Chem. Soc. **2000**, 122, 7195-7201
- [100] „*Coupling of Chromophores: Carotenoids and Photoactive Diarylethenes – Photoreactivity versus Radiationless Deactivation*“; A.T. Bens, D. Frewert, K. Kodatis, C. Kryschi, H.-D. Martin, H.P. Trommsdorff; Eur. J. Org. Chem. **1998**, 2333-2338
- [101] „*Photo-Switchable Dithienylethenes: Threshold of the Photoreactivity*“; K. Kuldová, K. Tsyganenko, A. Corval, H.P. Trommsdorff, A.T. Bens, C. Kryschi; Syn. Met. **2000**, 115 (1-3), 163-166
- [102] „*Thermal Stability of Photochromic Bis((trifluoromethyl)thiazoyl)ethene Derivatives*“, S. Iwata, Y. Ishihara, C.-P. Qian, K. Tanaka, J. Org. Chem. **1992**, 57, 3726-3727
- [103] „*Photochromism of Dithienylethenes with Electron-Donating Substituents*“, M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, J. Org. Chem. **1995**, 60, 8305-8309
- [104] „*Photochromism of Dinaphthylethene Derivatives. Stability of the Closed-Ring Forms*“, K. Uchida, S. Nakamura, M. Irie, Res. Chem. Intermed. **1995**, 21, 861-876
- [105] „*Photochromic diarylethenes for molecular photonics*“, M. Irie, Supramolecular Science **1996**, 3, 87-89
- [106] „*Photochromic diarylethenes for photonic devices*“, M. Irie, Pure & Appl. Chem. **1996**, 68, 1367-1371
- [107] „*Photochromic diarylethenes for molecular photonics*“, M. Irie, Phosphorus, Sulphur, and Silicon. **1997**, 120&121, 95-106
- [108] „*Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of 1,2-Bis(thiazolyl)perfluorocyclopentenes*“, K. Uchida, T. Ishikawa, M. Takeshita, M. Irie, Tetrahedron **1998**, 54, 6627-6638
- [109] „*Synthesis and Properties of Photochromic Diarylethenes with Heterocyclic Aryl Groups*“, M. Irie, K. Uchida, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1998**, 71, 985-996
- [110] „*Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of 2-(1-Benzothiophen-3-yl)-3-(2 or 3-thienyl)maleimide Derivatives*“, K. Uchida, Y. Kido, T. Yamaguchi, M. Irie, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1998**, 71, 1101-1108

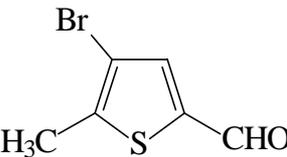
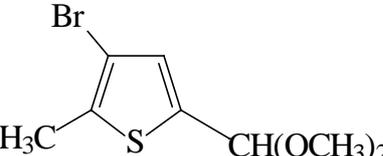
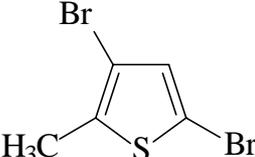
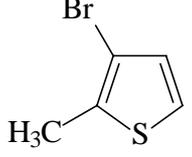
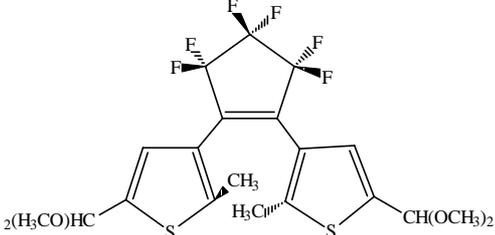
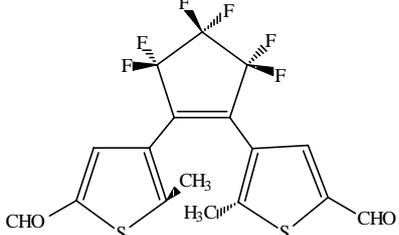
- [111] „*Substitution Effect on the Colorization Quantum Yield of a Photochromic Bisbenzothienylethene*“, Chem. Lett. **1999**, 63-64
- [112] „*Radiation-Induced Coloration of Photochromic Dithienylethene Derivatives*“, S. Irie, T. Yamaguchi, H. Nakazumi, S. Kbatake, M. Irie, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1999**, 72, 1139-1142
- [113] „*Thiophene Oligomers with a Photoswitch*“, T. Saika, M. Irie, T. Shimidzu, J. Chem Soc., Chem. Comm. **1994**, 2123-2124
- [114] „*Photoswitched and Funtionalized Oligothiophenes: Synthesis and Photochemical and Electrochemical Properties*“, G. M. Tsivoulis, J.-M. Lehn, Chem. Eur. J. **1996**, 2, 1399-1406
- [115] „*Photoswitched Sexithiophenes: Towards Switchable Molecular Wires*“, G. M. Tsivoulis, J.-M. Lehn, Adv. Mater. **1997**, 9, 39-41
- [116] „*Photochromism of Diarylethenes Having Thiophene Oligomers as the Aryl Groups*“, M. Irie, T. Eriguchi, T. Takada, K. Uchida, Tetrahedron **1997**, 53, 12263-12271
- [117] „*Synthesis of Polystyrene and Poly(alkyl methacrylate)s Having Photochromic Dithienylethene Pendant Groups*“, H. Nakashima, M. Irie, Polymer J. **1998**, 30, 985-989
- [118] „*Optical properties and dynamics of a photochromic bithienylethene in solution and in a polymer film*“, J.C. Owruksy, H.H. Nelson, A.P. Baronavski, O.K. Kim, G.M. Tsivgoulis, S.L. Gilat, J.-M. Lehn, Chem. Phys. Lett. **1998**, 293, 555-563
- [119] „*Novel Photochromic Conducting Polymer Having Diarylethene Derivative in the Main Chain*“, T. Kawai, T. Kunitake, M. Irie, Chem. Lett. **1999**, 905-906
- [120] „*A High Quantum Yield Diarylethene-Backbone Photochromic Polymer*“, F. Stellacci, C. Bertarelli, F. Toscano, M.C. Gallazzi, G. Zotti, G. Zerbi, Adv. Mater. **1999**, 11, 292-295
- [121] „*From a photochromic diarylethene monomer to a dopable photochromic polymer: optical properties*“, F. Stellacci, F. Toscano, M.C. Gallazzi, G. Zerbi, Synthetic Metals **1999**, 102, 979-980
- [122] „*Diarylethene-based photochromic rewritable optical memories: on the possibility of reading in the mid-infrared*“, F. Stellacci, C. Bertarelli, F. Toscano, M.C. Gallazzi, G. Zerbi, Chem. Phys. Lett. **1999**, 302, 563-570
- [123] „*Funtionalized conjugating polymers: from molecule and ions transporting membranes to advanced electronic and photonic materials*“, T. Shimidzu, Pure & Appl. Chem. **1995**, 67, 2039-2046
- [124] „*Supramolecular Chemistry - Concepts, Perspectives*“, J.M. Lehn, VCH, Weinheim **1995**
- [125] „*Photochromic Rewritable Memory Media: A New Nondestructive Readout Method*“, F. Tatzono, T. Harada, Y. Shimizu, M. Ohara, M. Irie, Jpn. J. Appl. Phys. **1993**, 32, 3987-3990
- [126] „*Superlow-Power Readout Characteristics of Photochromic Memory*“, T. Tsujioka, M. Kume, M. Irie, Jpn. J. Appl. Phys. **1995**, 34, 6439-6443
- [127] „*Photochromic reactions of a diarylethene derivative in polymer matrices*“, T. Tsujioka, m. Kume, M. Irie, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **1997**, 104, 203-206
- [128] „*Ultrafast wide range all-optical switch using complex refractive-index changes in a composite film of silver and polymer containing photochromic dye*“, N. Sasaki, T. Nagamura, J. Appl. Phys. **1998**, 83, 2894-2900
- [129] „*Laser implantation of photochromic molecules into polymer films: a new approach towards molecular device fabrication*“, H. Fukumura, H. Uji-i, H. Banjo, H. Masuhara, D.M. Karnakis, N. Ichinose, S. Kawanishi, K. Uchida, M. Irie, Applied Surface Science **1998**, 127-129, 761-766
- [130] „*Photochromism of diarylethene derivatives in rigid polymer matrix: structural dependence, matrix effect and kinetics*“, D.H. Kwon, H.W. Shin, E. Kim, D.W. Boo, Y.R. Kim, Chem. Phys. Lett. **2000**, 328, 234-243
- [131] „*Zur Reaktionsweise des Pentaphenylphosphors und einiger Derivate*“, G. Wittig, G. Geissler, Annalen **1953**, 580, 44-57
- [132] „*II. Olefine durch Aufbaureaktionen*“, H.-J. Bestmann, O. Kern in Houben-Weyl - Methoden der organischen Chemie, Bd. V/1b
- [133] „*The Wittig Olefination Reaction and Modifications Involving Phosphoryl-Stabilized Carbanions. Stereochemistry, Mechanism, and Selected Aspects*“, B.E. Maryanoff, A. B. Reitz, Chem. Rev. **1989**, 89, 863-927

- [134] „Wittig chemistry, Topics in current chemistry V.109“, H. Pommer, P.C. Thieme, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1983**
- [135] „The Utility of Phosphonate Carbanions in Olefin Synthesis“, W.S. Wadsworth Jr., W.D. Emmons, J. Am. Chem. Soc. **1961**, 83, 1733-1738
- [136] „Phosphin oxide als Olefinierungsreagenzien“, L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wipfel, G. Klahre, Chem. Ber. **1959**, 92, 2499-2505
- [137] „Chapter 2“ in „Organophosphorus reagents in organic synthesis“, W.S. Wadsworth, Academic Press, London **1979**
- [138] „Chapter 3“ in „Organophosphorus reagents in organic synthesis“, B.J. Walker, Academic Press, London **1979**
- [139] „Preparation of *p,p'*-Disubstituted-*a,v*-Diphenyl Polyenes“, C. W. Sprangler, R. K. McCoy, A.A. Dembek, L.S. Sapochak, B.D. Gates, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I **1989**, 151-154
- [140] „Dehydrohalogenierung von Phosphoniumhalogeniden durch Epoxide“, J. Buddrus, Chem. Ber. **1974**, 107, 2050-2061
- [141] „3-Hydroxythiophenes“, R. Lantz, A.-B. Hörnfeldt, Chemica Scripta **1972**, 2, 9-15
- [142] „Methods for the Preparation of Acetals from Alcohols or Oxiranes and Carbonyl Compounds“, J. Meskens, Synthesis **1981**, 501-522
- [143] „Elimination Reaction of Fluoroolefins with Organolithium Compounds“, S. Dixon, J. Org. Chem. **1956**, 21, 400-403
- [144] „Synthesen photoaktiver Farbstoffe mit Dithienylethen-Teilchromophor“, A. T. Bens, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1996**
- [145] „Spektroskopische Charakterisierung photochromer Materialien“, T. Neuß, Diplomarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1997**
- [146] „Spektroskopische Untersuchung der Ringschluß- und Ringöffnungsreaktionen von photochromen Verbindungen“, K. Kodatis, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1997**
- [147] „Untersuchung der Reaktionskinetik von photochromen Verbindungen in polymeren Schichten mit optischer Spektroskopie“, D. Frewert, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1998**
- [148] „Photochromisme par electrocyclisation : étude de Spirooxazines et de Diarylethenes“, K. Tsyganenko, Dissertation, Université Joseph-Fourier Grenoble I (Frankreich), **1998**
- [149] H.P. Trommsdorff, K. Tsyganenko, K. Kuldova, persönliche Mitteilungen **1997-2000**
- [150] „Entwicklung von molekularen photochromen Materialien zur Speicherung optischer Signale – Abschlußbericht für das Forschungsvorhaben im Rahmen des Schwerpunktes Photonik der Volkswagen-Stiftung (AZ: I/71 939)“, C. Kryschi, H. P. Trommsdorff, nicht-öffentlicher Bericht & persönliche Mitteilung **2000**
- [151] „Untersuchung von photochromen Materialien mit Femtosekunden-auflösender transienter Spektroskopie“, J. Ern, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1997**
- [152] „Untersuchung von photochromen molekularen Systemen mit fs-auflösender transienter Spektroskopie und quantenchemischen Rechnungen“, J. Ern, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2000**
- [153] T.Gilbro, P.O Anderson, R.S.H. Liu, A.E. Asato, S. Takaishi, R.J. Cogdell, Photochem. Photobiol. **1993**, 57, 44-48
- [154] C. Kryschi, unveröffentlichte Ergebnisse **1998-1999**
- [155] „Ring-opening and closure-reaction dynamics of a photochromic dithienylethene derivative“, J. Ern, A.T. Bens, H.-D. Martin, K. Kuldova, H.P. Trommsdorff, C. Kryschi, **2001**, in Vorbereitung
- [156] „Darstellung und optische Eigenschaften von Donor-Akzeptor-substituierten photochromen Thiophenfulgiden – Modellverbindungen für molekulare Schalter“, K.F. Wanner Dissertation, Universität Stuttgart, **1992**
- [157] „Modern Molecular Photochemistry“, N.J. Turro, University Science Books, Mill Valley (California) **1978**
- [158] J.-C. Vial, P. Baldeck, H. P. Trommsdorff, unveröffentliche Ergebnisse **2000**

- [159] „*Chiroptical Switching between Liquid Crystalline Phases*“, B.L. Feringa, N.P.M. Huck, H.A. van Doren, J. Am. Chem. Soc. **1995**, 117, 9929-9930
- [160] „*Organische Chemie – Von den Grundlagen zur Forschung*“, H.R. Christen, F. Vögtle, Otto Salle Verlag. 1. Auflage, **1990**
- [161] „*Polarisationsmikroskopische Charakterisierung von optisch schaltbaren flüssigen Kristallen*“, N. Vens, Staatsexamensarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2000**
- [162] „*A Liquid Crystal Opto-optical Switch: Nondestructive Information Retrieval Based on a Photochromic Fulgide as Trigger*“, S.Z. Janicki, G.B. Schuster, J. Am. Chem. Soc., **1995**, 115, 8524 – 8527
- [163] „*Ring-opening and closure-reaction dynamics of a photochromic dithienylethene derivative*“, J. Ern, A.T. Bens, H.-D. Martin, K. Kuldova, H.P. Trommsdorff, C. Kryschi; Chem. Phys. **2001**, im Druck
- [164] „*A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model*“, M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. **1985**, 107, 3902
- [165] „*Two-Dimensional Real-Space Analysis of Optical Excitations in Acceptor-Substituted Carotenoids*“, S. Tretiak, V. Cherniak, S. Mukamel, J. Am. Chem. Soc. **1997**, 119, 11408-11419
- [166] „*Electronic Coherence and Collective Optical Excitations of Conjugated Molecules*“, S. Mukamel, S. Tretiak, Th. Wagersreiter, V. Chernyak, Science **1997**, 277, 781-787
- [167] „*Size-consistent quasiparticle representation of nonlinear optical susceptibilities in many-electron systems*“, V. Chernyak, S. Mukamel, J. Chem. Phys. **1996**, 104, 444-459
- [168] „*Ground-state density-matrix-spectroscopic algorithm for excited-state adiabatic surfaces and molecular dynamics of protonated Schiff base*“, E. V. Tsiper, V. Chernyak, S. Tretiak, S. Mukamel, J. Chem. Phys. **1999**, 110, 8328
- [169] „*Ground-state density-matrix-spectroscopic algorithm for excited-state adiabatic surfaces: application to polyenes*“, E. V. Tsiper, V. Chernyak, S. Tretiak, S. Mukamel, Chem. Phys. Lett. **1999**, 302, 77-84
- [170] „*Semiempirische Berechnungen der Energiezustände von Dithienylcyclopenten-Derivaten*“, C. Jung, Staatsexamensarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1997**
- [171] „*Theoretische Untersuchung der elektrozyklischen photochemischen Reaktion von 1,2-Bis[2'-methylthien-3'-yl]perfluorocyclopenten-Derivaten mit semiempirischen Methoden*“, P. Schnitzler, Staatsexamensarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1997**
- [172] „*Untersuchung der Redoxreaktionen von Dithienylethen-Derivaten mit Cyclovoltammetrie*“, M. Mainz, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1999**
- [173] „*Ultrafast Dynamics of Photochromic System*“, N. Tamai, H. Miyasaka, Guesteditor: M. Irie in Chem. Reviews **2000**, 100, No. 5
- [174] „*Bibliographische Angaben zu der vorliegenden Arbeit nach dem RAK-WB*“, N. Maurer, persönliche Mitteilung, **2001**
- [175] „*can our love...*“, tindersticks; S.A. Staples, D. Boulter, D. Hinchcliffe, N. Fraser, M. Colwill, A. Macauley, Beggars Banquet U.K., BBQCD222, **2001**

8. Anhang

8.1 Formelüberblick

VERSUCH 1	1	 <chem>Cc1c(Br)cc(C=O)s1</chem>
VERSUCH 2	2	 <chem>Cc1c(Br)cc(COC)cs1</chem>
VERSUCH 3	5	 <chem>Cc1c(Br)cc(Br)s1</chem>
VERSUCH 4	6	 <chem>Cc1c(Br)ccs1</chem>
VERSUCH 5	3	 <chem>COCc1cc(C2=C(F)C(F)C(F)F2)sc1C</chem>
VERSUCH 6	4	 <chem>O=Cc1cc(C2=C(F)C(F)C(F)F2)sc1C</chem>

VERSUCH 7	<u>7</u>	
VERSUCH 8	<u>8</u>	
VERSUCH 9	<u>9</u>	
VERSUCH 10	<u>15</u>	
VERSUCH 11	<u>17</u>	
VERSUCH 12	<u>18</u>	
VERSUCH 13	<u>21</u>	

VERSUCH 14	<u>22</u>	
VERSUCH 15	<u>23</u>	
VERSUCH 16	<u>24</u>	
VERSUCH 17	<u>27</u>	
VERSUCH 18	<u>28</u>	
VERSUCH 19	<u>31</u>	
VERSUCH 20	<u>32</u>	

VERSUCH 21	<u>33</u>	
VERSUCH 22	<u>34</u>	
VERSUCH 23	<u>37</u>	
VERSUCH 24	<u>36</u>	
VERSUCH 25	<u>40</u>	
VERSUCH 26	<u>42</u>	
VERSUCH 27	<u>41</u>	

VERSUCH 28	44	
VERSUCH 29	46	

8.2 Abbildungsverzeichnis & Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1.1 Höhlenmalerei aus einer Höhle in Montignac-Lascaux um ca. 20.000 v.Chr. als frühes entwicklungshistorisches Beispiel für die einsetzende Funktionalisierung von Farben als Kommunikationsvermittler und gleichzeitig als elementarer Informationsspeicher für die kulturelle menschliche Weiterentwicklung. 5
- Abbildung 1.2 Nanomolekulare Kohlenstoffröhren (5 μm) zur molekularen elektrischen Leitung^[14] (Abb. links) und ein schematisches Modell eines per Polymermatrix adressierbaren Polymerspeichersystems^[10] (Abb. rechts) 7
- Abbildung 1.3 STM („scanning tunneling microscope“) – Aufnahmen^[15] von quantenmechanischen „Stehenden-Wellen-Mustern“ eines Oberflächenelektrons in einer atomaren Barriere von Eisenatomen auf einer Cu(111)-Oberfläche. Der Prozess der Bildung der Barriere mit Hilfe der STM-Technik ist in der linken Abb. dargestellt. 7
- Abbildung 1.4 gekoppelte Bariumionen in einer gekühlten Ionenfalle (2 Qubits) 8
- Abbildung 1.5 Schematische Darstellung der Absorptionsspektren zweier Isomere (hier: open/closed Formen eines Dithienylethen-Farbstoffes), die an einer reversiblen photochemisch induzierten Reaktion teilnehmen 9
- Abbildung 1.6 Schematische Darstellung des photochemisch induzierten, konrotatorischen (aus dem LUMO-Zustand) und des thermisch induzierten, disrotatorischen (aus dem HOMO-Zustand) Reaktionspfades im Photosystem „1,3,5-Hexatrien / 1,3-Cyclohexadien“ unter Erhaltung der Orbitalsymmetrie der beteiligten Edukte bzw. Produkte nach Turro^[35] 11
- Abbildung 1.7 Schematische Darstellung der „konischen Durchdringung“ am Beispiel einer nicht-adiabatischen Photoreaktion nach Klessinger^[37] 12
- Abbildung 1.8 Schematisches Potentialenergiediagramm für die Ringöffnungsreaktion im System 1,3,5-Hexatrien / 1,3-Cyclohexadien^[39] 13
- Abbildung 1.9 Schematische Darstellung der historischen Entwicklung der ersten photochromen, verbrückten Dithienylethenfarbstoff-Systeme von Irie et al. 14
- Abbildung 1.10 Schematische Darstellung einiger ausgewählter photochromer Photosysteme 16

Abbildung 1.11 Schematische Darstellung der historischen Entwicklung der oligomeren bzw. polymeren, photochromen Dithienylethenfarbstoff-Systeme	16
Abbildung 2.1 Schematische Darstellung der Photozyklisierung und Ringöffnungreaktion am Beispiel des BMTFP-Bisaldehydes <u>4</u>	17
Abbildung 2.2 Syntheschema – symmetrischer Grundkörper <u>4</u> („CHO-BMTFP“)	19
Abbildung 2.3 Syntheschema – unsymmetrischer Grundkörper <u>8</u> („H/CHO-BMTFP“)	20
Abbildung 2.4 Syntheschema – Allgemeine Wittig-Reaktionen (mit exemplarischen „Carotinoid / Polyen-BMTFP-Verbindungen)	21
Abbildung 3.1 Syntheschema der Verbindungen <u>1</u> bis <u>9</u>	23
Abbildung 3.2 Darstellung einer ca. 5:1 - Mischung aus „open/closed“-Isomeren des Photosystems <u>4</u> im ¹⁹ F-NMR-Spektrum (LM: CDCl ₃ Ref.: CFCI ₃ / 188 MHz)	24
Abbildung 3.3 UV-VIS-Spektren (open/closed) von CHO-BMTFP <u>4</u> (1.84*10 ⁻⁵ M in Dichlormethan); Insertierung: Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden ^[17,18]	26
Abbildung 3.4 Zeitliche Entwicklung der Absorptionsspektren der offenen und geschlossenen Formen des Photosystems <u>8</u> (oben: Ringschluß; unten: Ringöffnung; LM: Dichlormethan)	27
Abbildung 3.5 Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion der Photosysteme <u>4</u> , <u>8</u> und <u>9</u> während sukzessiver Bestrahlung (UV-Bereich: 254 nm) in Cyclohexan	28
Abbildung 3.6 Absorptionsspektren von <u>4</u> (open form (durchgezogene Linie) und closed form (unterbrochene Linie))	31
Abbildung 3.7 Zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren im Bereich von: a. Links: Verzögerungszeiten im Bereich von t _D - 0.5 ps bis +31 ps (Anregung 410 nm) und b. Rechts: t _D zwischen - 0.6 ps and +61 ps (Anregung 610 nm)	31
Abbildung 3.8 Schematisches Syntheschema für die Polyen-Photosysteme <u>15</u> , <u>17</u> und <u>18</u> ; Insertierung: Schematische Darstellung der Gleichgewichtsreaktion des 1,2-Epoxybutans	33
Abbildung 3.9 Schematische Darstellung der Polyen- und Carotinoid-Photosysteme	34
Abbildung 3.10 Syntheschema der Carotinoid-Photosysteme <u>21</u> , <u>22</u> , <u>23</u> und <u>24</u>	35
Abbildung 3.11 ¹ H _{300MHz} -NMR-Spektrum des C ₁₅ -β-Apo-BMTFP <u>22</u> (TMS/CDCl ₃); oben: Indizierung	36
Abbildung 3.12 Vergleich der UV-VIS-Extinktionskoeffizienten der geöffneten Isomere (open forms) der Polyen- bzw. Carotinoid-BMTFP Photosysteme <u>15</u> , <u>18</u> , <u>22</u> und <u>24</u>	39
Abbildung 3.13 Schematische Darstellung der bathochromen Farbvertiefung in der Gangfolge der Polyen- und Carotinoid-BMTFP-Photosysteme; unten: Darstellung der bathochromen Verschiebung der langwelligsten Absorption der geschlossenen Isomere (closed forms) durch Einführung einer Polyenkettverlängerung in den disubstituierten BMTFP-Carotinoiden <u>22</u> und <u>24</u>	41
Abbildung 3.14 Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion (links) und der Ringöffnungsreaktion (rechts) am Beispiel des Photosystems <u>15</u>	42
Abbildung 3.15 Zeitliche der Ringschlußreaktion (mitte) und der Ringöffnungsreaktion (unten) am Beispiel des Photosystems <u>17</u>	43
Abbildung 3.16 Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion (mitte) und der Ringöffnungsreaktion (unten) am Beispiel des Photosystems <u>18</u>	44
Abbildung 3.17 UV-VIS-Spektren der Carotinoid-BMTFP-Photosysteme <u>21</u> (links) und <u>22</u> (rechts); Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion (unten) am Beispiel des Photosystems <u>22</u>	45
Abbildung 3.18 UV-VIS-Spektren der Carotinoid-BMTFP-Photosysteme <u>23</u> (oben links) und <u>24</u> (oben rechts); Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion (unten) am Beispiel des Photosystems <u>24</u>	46
Abbildung 3.19 Quantenausbeute der Ringschlußreaktion der Polyen- bzw. Carotinoid-BMTFP-Photosysteme als Funktion der langwelligsten Absorptionskante der offenen Form	50

Abbildung 3.20 Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion der Polyen- bzw. Carotinoid-BMTFP-Photosysteme als Funktion der langwelligen Absorptionskante der geschlossenen Form	50
Abbildung 3.21 Quantenausbeute als Funktion der Anzahl der Oligothiophen-Substituenten in der Seitenkette (oben: Ringschlußreaktion; unten: Ringöffnungsreaktion; mit n = Anzahl der Thiophenkettenglieder) nach Irie ^[116]	51
Abbildung 3.22 Syntheschema der Verbindung <u>27</u>	52
Abbildung 3.23 Schematische Darstellung der unterschiedlichen Konfigurationsisomere des BMTFP-Photosystems <u>27</u>	53
Abbildung 3.24 ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl ₃) des Photosystems <u>27</u> nach 5 Minuten Bestrahlung mit 254 nm UV-Licht; Mischung der offenen und geschlossenen Isomeren (ca. 28% Anteil an geschlossenen Isomeren)	54
Abbildung 3.25 Vergrößerung der CH ₃ -Signale aus Abb. 3.24 von bpe-BMTFP <u>27</u>	54
Abbildung 3.26 UV-VIS-Spektren (open/closed) von bpe-BMTFP <u>27</u> (LM: n-Hexan)	56
Abbildung 3.27 Dynamische Entwicklung der Absorptionsspektren der offenen und geschlossenen Isomere des Photosystems <u>27</u> (oben: Ringschlußreaktion; unten: Ringöffnungsreaktion; LM: Dichlormethan)	60
Abbildung 3.28 Schematische Darstellung der Reversibilität von <u>27</u> anhand von 10 durchgeführten Photozyklen	61
Abbildung 3.29 Zeitliche Entwicklung von transienten Absorptionsspektren für die Ringschlußreaktion und die Ringöffnungsreaktion des Photosystem <u>27</u>	62
Abbildung 3.30 Syntheschema der Verbindung <u>31</u> in Anlehnung an [156]	63
Abbildung 3.31 Syntheschema der Verbindungen <u>32</u> , <u>33</u> und <u>34</u>	64
Abbildung 3.32 ¹ H _{500MHz} -NMR-Spektrum des ant-BMTFP <u>32</u> (TMS/CDCl ₃)	65
Abbildung 3.33 ¹⁹ F _{470MHz} -NMR-Spektrum des ant-BMTFP (open form) <u>32</u> (CFCl ₃ /CDCl ₃)	66
Abbildung 3.34 ¹⁹ F _{470MHz} -NMR-Spektrum einer Mischung von offenen und geschlossenen Isomeren des ant-BMTFP <u>32</u> (CFCl ₃ /CDCl ₃)	66
Abbildung 3.35 Olefinischer Ausschnitt einer 4:1 - Mischung aus „antiparallelen / parallelen“-Isomeren des Photosystems <u>34</u> im ¹ H-NMR-Spektrum (500 MHz, TMS, CDCl ₃)	67
Abbildung 3.35 UV-Vis-Spektren des ant-BMTFP <u>32</u> (open form / closed form) in n-Hexan; Insertierung: Vergrößerung des charakteristischen Anthryl-Bereiches um 400 nm	70
Abbildung 3.36 Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion (oben) und der Ringöffnungsreaktion (unten) am Beispiel des Photosystems <u>32</u> (LM: n-Hexan)	71
Abbildung 3.37 Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion (unten links) und der Ringöffnungsreaktion (unten rechts) am Beispiel des ant/cho-BMTFP Photosystems <u>33</u> (LM: n-Hexan)	72
Abbildung 3.38 UV-Vis-Spektren des ant-BMTFP <u>34</u> (open form / closed form) in n-Hexan; Insertierung: Vergrößerung des charakteristischen Substituenten-Bereiches im Bereich von 300 bis 700 nm	73
Abbildung 3.39 Zeitliche Entwicklung der Ringschlußreaktion (oben) am Beispiel des ant/bpe-BMTFP Photosystems <u>34</u> in n-Hexan; Detailvergrößerungen einzelner gesondert betrachteter Absorptionsbereiche (unten)	74
Abbildung 3.40 Zeitliche Entwicklung der Ringöffnungsreaktion (oben) am Beispiel des ant/bpe-BMTFP Photosystems <u>34</u> in n-Hexan; Detailvergrößerungen einzelner gesondert betrachteter Absorptionsbereiche (unten)	75
Abbildung 3.41 Statisches Fluoreszenz-Spektrum von ant-BMTFP <u>32</u> in Cyclohexan (oben: durchgezogene Linie) im Vergleich mit 9-Methylantracen (oben: unterbrochene Linie); Die Linie bei 400 nm ist die Raman-Linie des LM; Unten ist zum Vergleich das Absorptionsspektrum und	

Fluoreszenzspektrum von unsubstituiertem Anthracen mit den eingezeichneten schematischen Elektronenniveau-Übergängen eingezeichnet nach [157]	78
Abbildung 3.42 Temperaturabhängige (4 K – 293 K) Fluoreszenzemissionsspektren von <u>32</u> in einer Silicon-Matrix ^[147]	81
Abbildung 3.43 Fluoreszenzlebensdauer-Messungen: Fluoreszenzabklingkurven von ant-BMTFP <u>32</u> (Anregung bei 380 nm) bei den Meßwellenlängen 440 nm (quadratische Meßpunkte) und bei 550 nm (runde Meßpunkte)	82
Abbildung 3.44 Syntheschema der Verbindungen <u>36</u> und <u>37</u>	84
Abbildung 3.45 ¹ H-NMR-Spektren von <u>35</u> (unten) und <u>37</u> (oben) (LM: CDCl ₃ / TMS / 500 Mhz)	85
Abbildung 3.46 UV-Vis-Spektren der offenen und geschlossenen Formen der Verbindung <u>36</u> (LM CH ₂ Cl ₂ ; Bestrahlungszeit (254 nm) >120 Minuten)	86
Abbildung 3.47 Detailansicht der UV-Vis-Spektren der Verbindung <u>37</u> (LM: Dichlormethan; Bestrahlungszeit (254nm) >120 Minuten)	86
Abbildung 3.48 Syntheschema von <u>40</u>	88
Abbildung 3.49 Syntheschema der Verbindungen <u>41</u> und <u>42</u>	89
Abbildung 3.50 UV-Vis-Spektren von Bis-Anthrachinon-BMTFP <u>42</u> in Dichlormethan	90
Abbildung 3.51 Fluoreszenz-Emissionsspektrum von Bis-Anthrachinon-BMTFP <u>42</u> (angeregt bei 430 nm)	90
Abbildung 3.52 Elektrochemische CV-Untersuchungen an einem BMTFP-System von Irie et al. nach [78]	91
Abbildung 3.53 BMTFP-Redoxschalter nach einem Modell von Lehn et. al. nach [75-77]	92
Abbildung 3.54 Syntheschema der Verbindung <u>44</u>	93
Abbildung 3.55 UV-Vis-Spektren der offenen und geschlossenen Isomere der Verbindung <u>44</u> in n-Hexan	94
Abbildung 3.56 Schematische Darstellung der Entwicklung der UV-Vis-Absorptionsspektren von <u>44</u> während der Ringschlußreaktion (Bestrahlung 254 nm in n-Hexan als LM)	95
Abbildung 3.57 Schematische Darstellung der Entwicklung der UV-Vis-Absorptionsspektren von <u>44</u> während der Ringöffnungsreaktion (Bestrahlung >530nm in n-Hexan als LM)	95
Abbildung 3.58 Schematische Darstellungen von smektischen Phasen (a. Phase S _A und b. Phase S _C) und nematischer Phasen (c.) nach [160]	96
Abbildung 3.59 Schematische Darstellung von cholesterischen Phasen (Ch) mit einer definierten Ganghöhe P des helikalen Stapels nach [160]	97
Abbildung 3.60 Schematische Darstellung der untersuchten Phasenübergänge von <u>44</u>	97
Abbildung 3.61 Aufheizexperiment; ausgewählte Polarisationsmikroskopie-Messungen an <u>44</u> (Heizrate: +0.1 °C; 3.5 % Anteil <u>44</u> an 8CB-Mischung; unbestrahlte Probe) nach [161]	99
Abbildung 3.62 Abkühllexperiment; ausgewählte Polarisationsmikroskopie-Messungen an <u>44</u> (Heizrate: -0.1 °C; 3.5 % Anteil <u>44</u> an 8CB-Mischung; bestrahlte Probe) nach [161]	100
Abbildung 3.63 Syntheschema der chiralen BMTFP-Verbindung <u>46</u>	101
Abbildung 3.64 UV-Vis Spektren der chiralen BMTFP-Verbindung <u>46</u>	102
Abbildung 4.1 Indizierung der Schweratome am CHO-BMTFP <u>4</u>	104
Abbildung 4.2 Zweidimensionaler Konturdiagrammplot der Grundzustandsdichtematrix der offenen (rechts) und geschlossenen Isomere (links) des CHO-BMTFP <u>4</u> nach [17, 18 und 152]	105
Abbildung 4.3 Zweidimensionales Konturdiagramm der Grundzustandsdichtematrix (oben) sowie der Dichtematrizen der angeregten Zustände der offenen (rechts) und geschlossenen Isomere (links) des CHO-BMTFP <u>4</u> nach [17, 18 und 152]	107
Abbildung 4.4 Potentialenergiemodell des Grundzustandes S ₀ (Kreise) und der angeregten Zustände S ₁ (Quadrate) und S ₂ (Dreiecke) von <u>4</u> ermittelt nach der KEO-Methode nach [17,18]	108
Abbildung 4.5 Potentialenergiemodell für die schematische Darstellung der Ringöffnungsreaktion am Beispiel des CHO-BMTFP <u>4</u> nach [17]	109

- Abbildung 4.6 Oben: Indizierung der Schweratome im ant-BMFTP 32; Unten: Zweidimensionales Konturdiagramm der Grundzustandsdichtematrix der offenen (rechts) und geschlossenen Isomere (links) des ant-BMFTP 32 nach [19, 152] 110
- Abbildung 4.7 Zweidimensionales Konturdiagramm der Dichtematrizen der angeregten Zustände der offenen (rechts) und geschlossenen Isomere (links) des ant-BMFTP 32 nach [19, 152] 111
- Abbildung 4.8 Potentialenergiemodell des Grundzustandes S_0 (Kreise) und der angeregten Zustände S_1 (Dreiecke nach oben), S_2 (Dreiecke nach unten) und S_3 (Quadrate) von 32 ermittelt nach der KEO-Methode nach [19] 111
- Abbildung 4.9 Schematische Darstellung der Lokalisation der Anregungsenergie dichten des S_0 - S_1 -Überganges am offenen (oben) und geschlossenen Isomer (unten) von 32 112
- Abbildung 4.10 Schematische Darstellung des Funktionsprinzipes der ultrakurzen Absorptionsspektroskopie nach [173] 114
- Abbildung 4.11 Schematische Darstellung des Messplatzes für fs-auflösende transiente Absorptionsspektroskopie nach Kryschi et al. ^[154] 115
- Abbildung 4.12 Zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren (links) von 27 und die exemplarische Auswertung (am Beispiel des Photosystems 4) anhand einzelner ausgewählter Detektionswellenlängen in Form sogenannter Ankling- und Abklingkurven der Transmissionsänderung 116
- Abbildung 4.13 Zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren (links oben) und die exponentielle Anpassung an zwei ausgewählte Transientenwellenlängen (403 nm (rechts oben) und 603 nm (rechts mitte)) des Photoringeschlusses von 4; Potentialenergiemodell der Ringschlußreaktion (unten) 118
- Abbildung 4.15 Absorptionsspektren der geschlossenen (gestrichelt) und der offenen Form (durchgezogen) mit eingezeichneten spektralen Lagen der Pumpulse (oben); Zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren, angeregt bei 410 nm (unten links) und bei 610 nm (unten rechts) während der Ringöffnungsreaktion von 4 120
- Abbildung 4.16 Transienten der photochemisch induzierten Absorption (oben und unten) und des Ausbleichprozesses (mitte) für zwei verschiedene Anregungspulse (610 nm: links; 40 nm: rechts) von 4 121
- Abbildung 4.17 Zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren (links) und die biexponentielle Anpassung an zwei ausgewählte Transientenwellenlängen (450 nm (rechts oben) und 567 nm (rechts unten)) des Ringschlusses von 27 125
- Abbildung 4.18 Zeitliche Entwicklung der Transientenspektren bei 657 nm (links) und bei 410 nm (rechts) während der Ringöffnungsreaktion von 27 126
- Abbildung 4.19 Schematisches Reaktionsschema für das Photosystem 27: Die Zustände O^* und O^{P^*} stehen für die ursprünglich präparierten Zustände, die in einer schnellen (< 1 ps) Reaktion in die metastabilen Intermediate OP^* und P^* relaxieren; CI steht für den Reaktionstrichter in der konischen Durchdringung der Potentialenergieflächen des Grundzustandes und der angeregten Zustände; Konstanten k_i (RC: Ringschlußreaktion; RO: Ringöffnungsreaktion) sind eingezeichnet 127
- Abbildung 4.20 Zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren von 32 während der Ringschlußreaktion (links); Zerlegung und Interpretation der Subkomponentenspektren a1 bis a6 zu verschiedenen ausgewählten Verzögerungszeiten (rechts) 129
- Abbildung 4.21 Zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren von 32 während der Ringöffnungsreaktion (links); Exponentielle Anpassung an drei ausgewählte Transientenwellenlängen (542 nm (rechts oben), 620 nm (rechts mitte) und 745 nm (rechts unten)) der Ringöffnungsreaktion des Photosystems 32 132

Abbildung 5.1 Allgemeines Reaktionsschema für die BMTFP-Photoreaktion	135
Abbildung 6.1 IR-Spektrum der Verbindung <u>1</u>	142
Abbildung 6.2 IR-Spektrum der Verbindung <u>2</u>	143
Abbildung 6.3 IR-Spektrum (Film) der Verbindung <u>5</u>	145
Abbildung 6.4 IR-Spektrum (Film) der Verbindung <u>6</u>	146
Abbildung 6.5 IR-Spektrum der Verbindung <u>4</u>	149
Abbildung 6.6 $^{19}\text{F-NMR}_{188\text{MHz}}$ -Spektrum ($\text{CDCl}_3 / \text{CFCl}_3$) von <u>4</u> (Mischung open / closed form (15 % Anteil an geschlossenen Isomeren))	150
Abbildung 6.7 IR-Spektrum der Verbindung <u>7</u>	152
Abbildung 6.8 IR-Spektrum der Verbindung <u>8</u>	154
Abbildung 6.9 IR-Spektrum der Verbindung <u>15</u>	157
Abbildung 6.10 IR-Spektrum der Verbindung <u>17</u>	159
Abbildung 6.11 IR-Spektrum der Verbindung <u>18</u>	161
Abbildung 6.12 IR-Spektrum der Verbindung <u>21</u>	163
Abbildung 6.13 IR-Spektrum der Verbindung <u>22</u>	165
Abbildung 6.14 IR-Spektrum der Verbindung <u>23</u>	167
Abbildung 6.15 IR-Spektrum der Verbindung <u>24</u>	169
Abbildung 6.16 IR-Spektrum der Verbindung <u>27</u>	171
Abbildung 6.17 IR-Spektrum der Verbindung <u>31</u>	174
Abbildung 6.18 IR-Spektrum der Verbindung <u>32</u>	177
Abbildung 6.19 IR-Spektrum der Verbindung <u>33</u>	180
Abbildung 6.20 IR-Spektrum der Verbindung <u>34</u>	183
Abbildung 6.21 IR-Spektrum der Verbindung <u>37</u>	184
Abbildung 6.22 IR-Spektrum der Verbindung <u>36</u>	186
Abbildung 6.23 IR-Spektrum der Verbindung <u>42</u>	189
Abbildung 6.24 IR-Spektrum der Verbindung <u>41</u>	190
Abbildung 6.25 IR-Spektrum der Verbindung <u>44</u>	192
Abbildung 6.26 IR-Spektrum der Verbindung <u>46</u>	194

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1	Schematische Unterteilung von Photoreaktionen aufgrund ihres Reaktionstypes ^[25]	10
Tabelle 3.1.1	¹ H-NMR-Daten (LM: CDCl ₃ / TMS / 300 Mhz) der Verbindungen <u>3</u> , <u>4</u> , <u>7</u> , <u>8</u> und <u>9</u> (offene Isomere)	25
Tabelle 3.1.2	Temperaturabhängige Messung der Reaktionsquantenausbeute in Lösung und in fester Wirts-Matrix der Photosysteme <u>4</u> , <u>8</u> , und <u>9</u> (Details zu den einzelnen Messungen: siehe in Lit. ^[145-150])	29
Tabelle 3.1.3	UV-Vis und Fluoreszenzdaten der Verbindungen <u>4</u> , <u>8</u> und <u>9</u>	30
Tabelle 3.2.1	NMR-Spektroskopische Daten von <u>22</u> (¹ H-NMR: 300Mhz, TMS, CDCl ₃ ; ¹⁹ F-NMR: 188 MHz, CFCI ₃ , CDCl ₃)	37
Tabelle 3.2.2	UV-Vis-Daten der Photosysteme <u>15</u> , <u>17</u> , <u>18</u> , <u>21</u> , <u>22</u> , <u>23</u> und <u>24</u>	47
Tabelle 3.2.3	Quantenausbeuten der Ringöffnungs- ($F_{\text{Ringöffnung}}$) und der Ringschlußreaktion ($F_{\text{Ringschluß}}$) der Polyen-BMTFP-Derivate <u>15</u> , <u>17</u> , <u>18</u> , <u>21</u> , <u>22</u> , <u>23</u> und <u>24</u> in verschiedenen Lösungsmitteln ^[100,101,148, 150]	48
Tabelle 3.3.1	¹ H-NMR-Daten (300 MHz, TMS, CDCl ₃) des BMTFP-Photosystems <u>27</u>	55
Tabelle 3.3.2	¹⁹ F-NMR-Spektroskopische Daten von <u>27</u> (470 MHz, CFCI ₃ , CDCl ₃)	56
Tabelle 3.3.3	Berechnete Bildungsenthalpien der Konformationsisomere und die berechnete Verteilung der parallelen und anti-parallelen Isomere des geschlossenen Isomeres von bpe-BMTFP <u>27</u>	57
Tabelle 3.3.4	Quantenausbeuten der Ringöffnungs- ($F_{\text{Ringöffnung}}$) und der Ringschlußreaktion ($F_{\text{Ringschluß}}$) des Photosystems <u>27</u> bei verschiedenen Anregungswellenlängen ^[100,101,148, 150]	58
Tabelle 3.3.5	Berechnete Bildungsenthalpien der Konfigurationsisomere der geschlossenen Isomere von bpe-BMTFP <u>27</u>	58
Tabelle 3.3.6	UV-VIS-Daten des Photosystems <u>27</u>	59
Tabelle 3.4.1	¹ H-NMR-Daten der Verbindungen <u>32</u> , <u>33</u> und <u>34</u> (500 Mhz, TMS, CDCl ₃)	68
Tabelle 3.4.2	Prozentualer Anteil der reaktiven antiparallelen Konformationen in den Anthryl-BMTFP-Photosystemen <u>32</u> , <u>33</u> und <u>34</u> aus ¹ H-NMR-Experimenten; mit zusätzlichen semiempirischen Daten (ΔH_F) zur berechneten Verteilung der Konformer nach einer Boltzmann-Verteilung	69
Tabelle 3.4.3	UV-Vis-Daten und Reaktionsquantenausbeuten der Verbindungen <u>32</u> , <u>33</u> und <u>34</u> in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität nach [148]	76
Tabelle 3.4.4	Untersuchungen zur Solvatochromie der Fluoreszenzemissionsbanden ^[148] von <u>32</u> und <u>33</u>	79
Tabelle 3.4.5	Fluoreszenzemissionsquantenausbeuten f_F von <u>32</u> und <u>33</u> nach [147, 148]	80
Tabelle 3.4.6	Übersicht über die gemessenen und abgeschätzten Fluoreszenzlebensdauer von ant-BMTFP <u>32</u> nach Anregung bei 380 nm in Dichlormethan; #: abgeschätzte Werte nach [148,152]	83
Tabelle 3.5.1	UV-VIS-Daten der Photosysteme <u>36</u> und <u>37</u>	87
Tabelle 3.6.1	UV-VIS-Daten des Photosystems <u>41</u> und <u>42</u>	91
Tabelle 3.7.1	UV-VIS-Daten und Reaktionsquantenausbeuten ^[147] des Photosystems <u>44</u>	96
Tabelle 3.7.2	Phasenübergangstemperaturen zwischen der smektischen Phase (S), nematischen Phase (N) und der isotropen Flüssigkeit (I) des LC-Systems 8CB mit Dotierungen im Bereich von 3.5 bis 10.0 Gewichts-% des Photosystems <u>44</u>	98
Tabelle 4.1	Zusammenstellung der kurzlebigen Zeitkonstanten (t_1), langlebigen Zeitkonstanten (t_2) und der Ringschlußreaktionskonstanten (t_{RC}) oder Ringöffnungsreaktionskonstanten (t_{RO}) sämtlicher mit der hochauflösenden fs-Absorptionsspektroskopie untersuchten BMTFP-Photosysteme	133

RAK-WB-Katalogisierungsvorschlag ^[174]:

Bens, Arthur Thomas:

Photochrome Dithienylethenfarbstoffe als molekulare Modellsysteme für die optische Informationsspeicherung : Darstellung, spektroskopische Eigenschaften und Reaktionsdynamikaufklärung am Beispiel von 1,2-Bis-(2-methyl-thien-3-yl)hexafluorocyclopenten-Derivaten / vorgelegt von Arthur Thomas Bens. – 2001. – 213 S. : Ill., graph. Darst. Düsseldorf, Univ., Diss., 2001

... can our love grow any further ? ... ^[175]

